

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ



Доцент кафедры химии и
биохимии ЧГМА , к.б.н.,
Бондаревич Е.А.

ПЛАН

- 1. Классификация химических реакций**
- 2. Скорость химической реакции**
- 3. Закон действующих масс. Порядок реакции и молекулярность**
- 4. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа**
- 5. Энергия активации. Уравнение Аррениуса**
- 6. Катализ**
- 7. Ферменты**

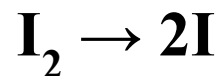
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА – (от греч. κίνησις – движущий) - наука о скоростях и закономерностях протекания химических процессов во времени.

Предметом изучения химической кинетики являются:

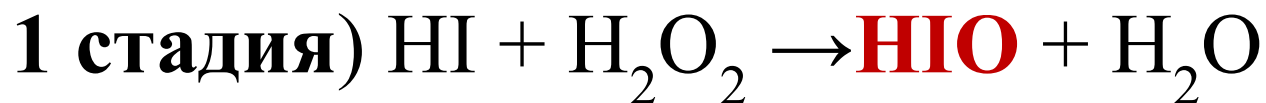
1. Скорость хим. реакций (СХР);
2. Факторы, влияющие на СХР;
3. Пути и закономерности протекания химических процессов во времени.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО МЕХАНИЗМУ

□ Простые реакции протекают в одну стадию в соответствии со стехиометрическим уравнением. Такие реакции довольно редки:



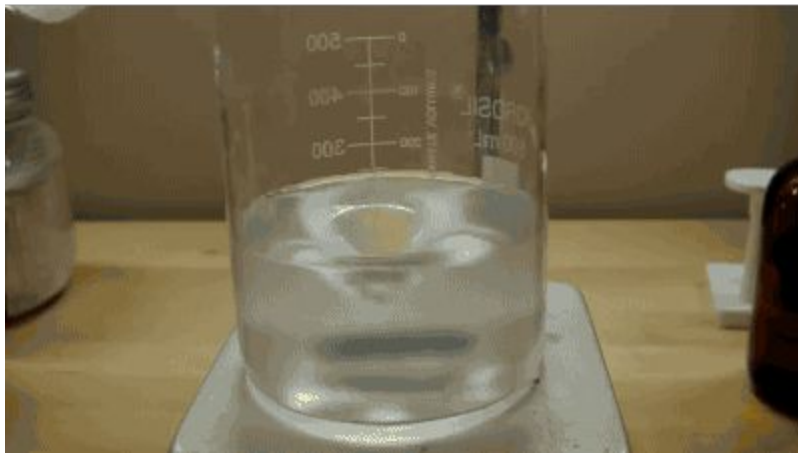
□ Сложные реакции – это совокупность нескольких простых. Каждая стадия сложной реакции может быть описана простой реакцией. Самая длительная стадия называется лимитирующей.



КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

□ *Гомогенные*- реакции в которых реагенты находятся в одном агрегатном состоянии;

□ *Гетерогенные*- реакции в которых реагенты находятся в различных агрегатных состояниях.



СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Под *скоростью химической реакции* понимается число элементарных актов взаимодействия реагентов в единицу времени, сек., мин., час, в единице объема — мл, литр, м^3 — для гомогенных реакций или на единице поверхности.

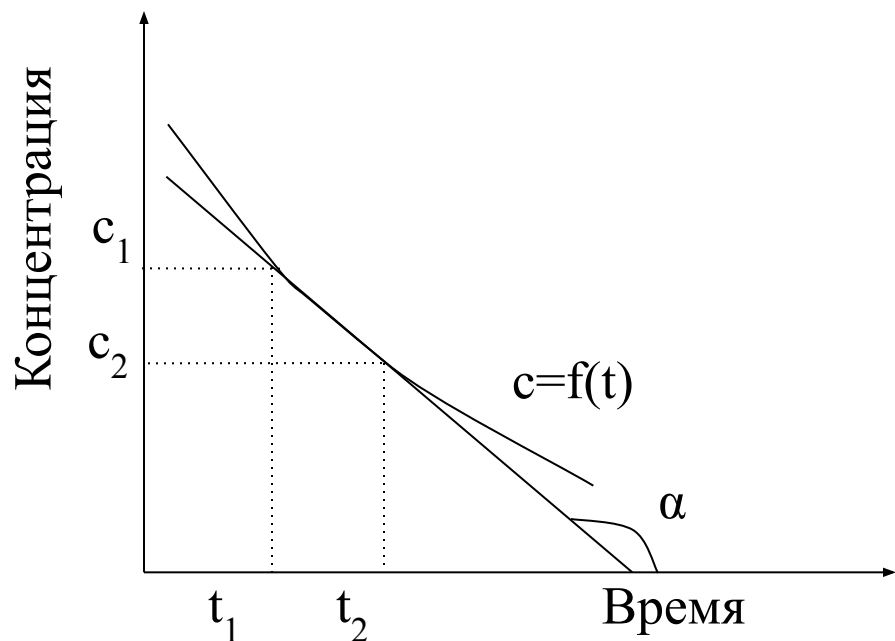
СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Для реакции $A + B = C$, можно судить о скорости реакции по изменению концентрации $[C]$ одного из веществ (по скорости расходования и по скорости образования). Тогда:

$$v = \pm \frac{[C_{\text{кон}} - C_{\text{нач}}]}{\tau_{\text{кон}} - \tau_{\text{нач}}} = \frac{|\Delta C|}{\Delta \tau}$$

где C – концентрация,
 τ (тау) – время

Единица измерения скорости
реакции - моль/л·с



В ходе химических процессов концентрации веществ меняются непрерывно, поэтому важно знать величину скорости реакции в данный момент времени (т.е. *истинную* или *мгновенную* скорость реакции).

$$V_{\text{ист}} = \operatorname{tg} \alpha$$

(по tg угла наклона касательной);

$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dc}{dt}$$

Изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции в зависимости от времени



Факторы, влияющие на скорость химических реакций:

- ✓ природа реагирующих веществ;
- ✓ концентрация реагирующих веществ;
- ✓ температура;
- ✓ катализатор;

Для гетерогенных реакций:

- ✓ величина поверхности раздела
- ✓ скорость диффузии реагентов в зону реакции и продуктов реакции из этой зоны.



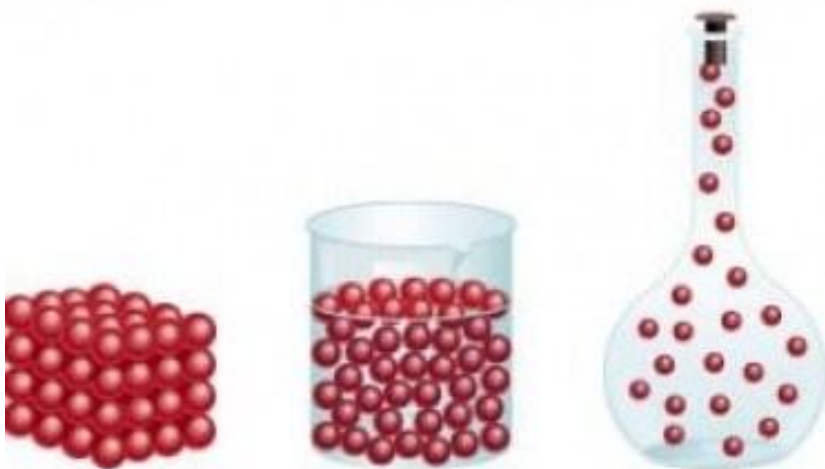
Концентрация



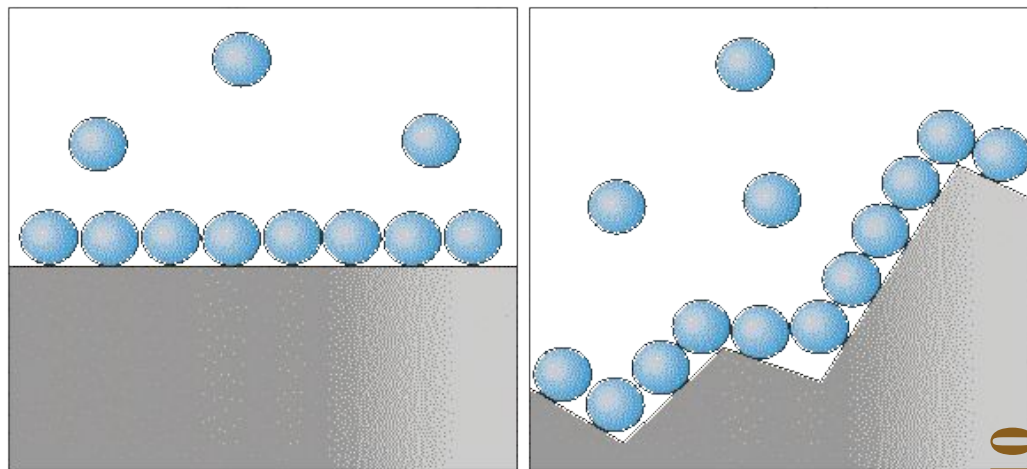
Температура



Природа реагентов



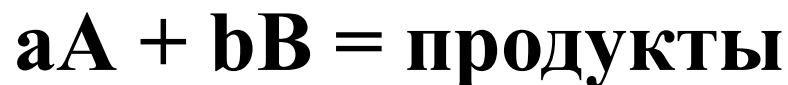
S поверхности соприкосновения



Закон действующих масс

1865 г Н.Н. Бекетов (Российская Империя) и 1867 г К.М. Гульдберг и П. Вааге (Норвегия)

Скорость гомогенных реакций зависит от числа встреч молекул реагирующих веществ в единицу времени в единице объема. Число соударений тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ.

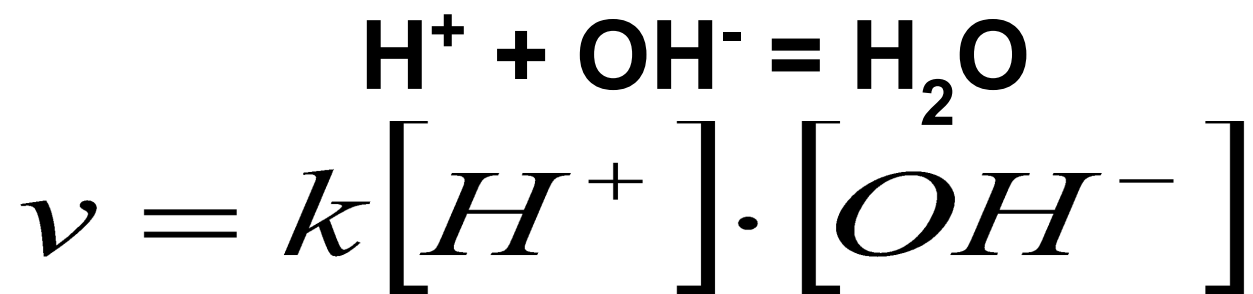


$$v = kc^m(A)c^n(B)$$

где $c(A)$ и $c(B)$ – молярные концентрации реагирующих веществ; k – константа скорости реакции.

m и n – эмпирические коэффициенты, не обязательно совпадающие со стехиометрическими коэффициентами a и b . $(m+n)$ – определяет полный (суммарный) порядок кинетического уравнения химической реакции.

Для простых (элементарных) реакций показатели степени совпадает со стехиометрическими коэффициентами:



Реакция второго порядка



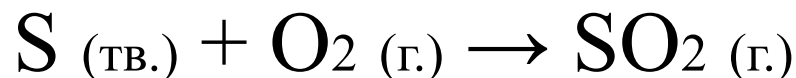
Порядок реакции для сложных реакций:



$$\nu = k[\text{N}_2\text{O}_5]^1$$

реакция первого порядка

Гетерогенная реакция



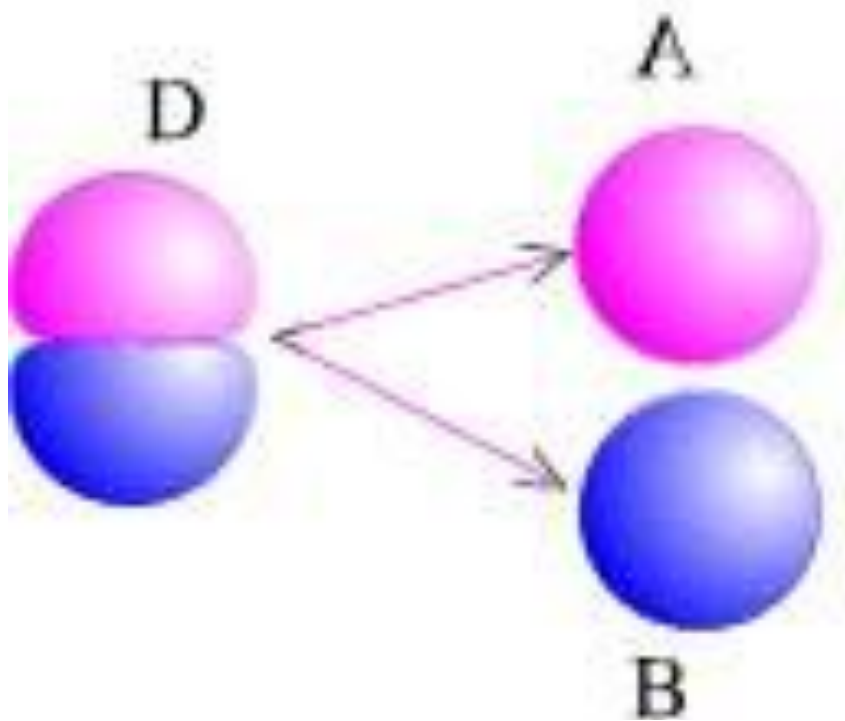
$$\nu = k[\text{O}_2]$$

реакция первого порядка



МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

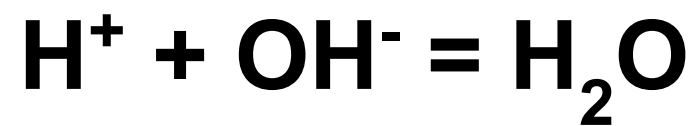
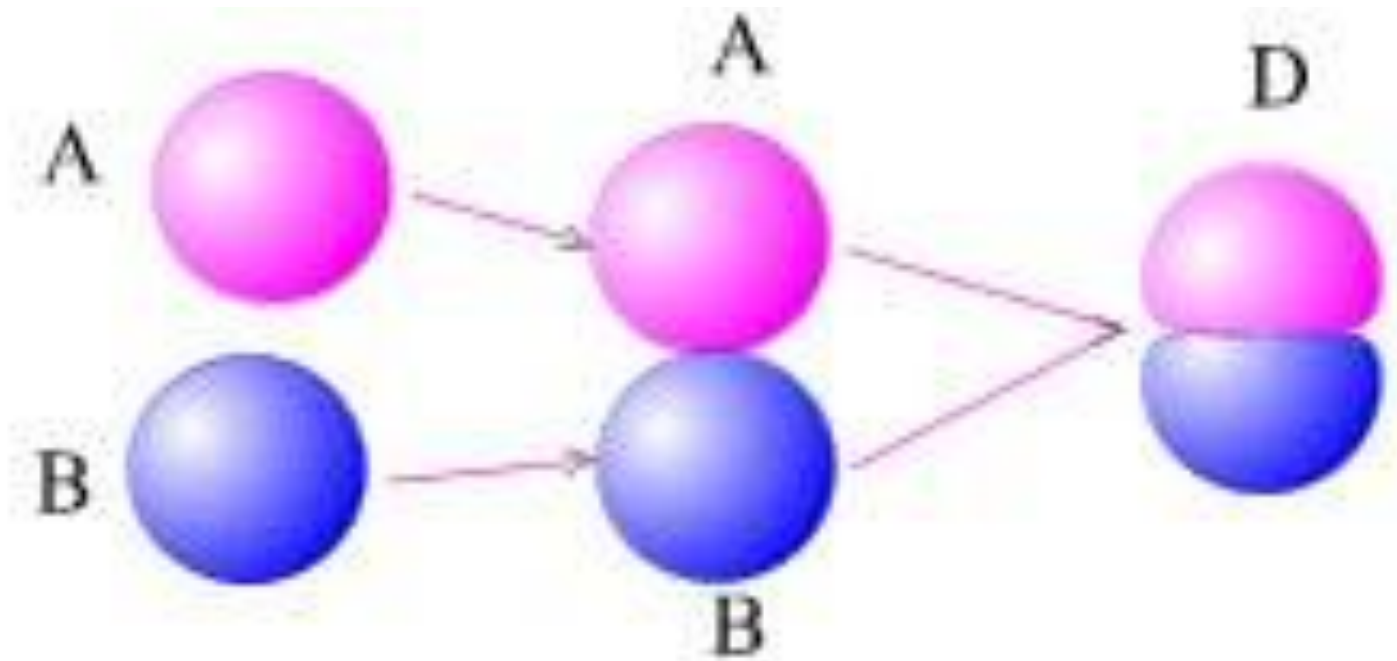
Молекулярность элементарной реакции - число частиц, которые, согласно экспериментально установленному механизму реакции, участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.



МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ

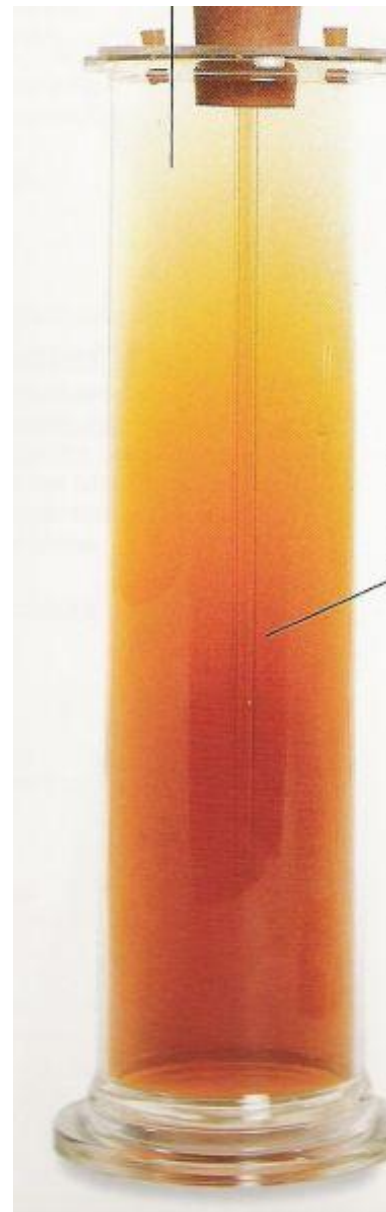
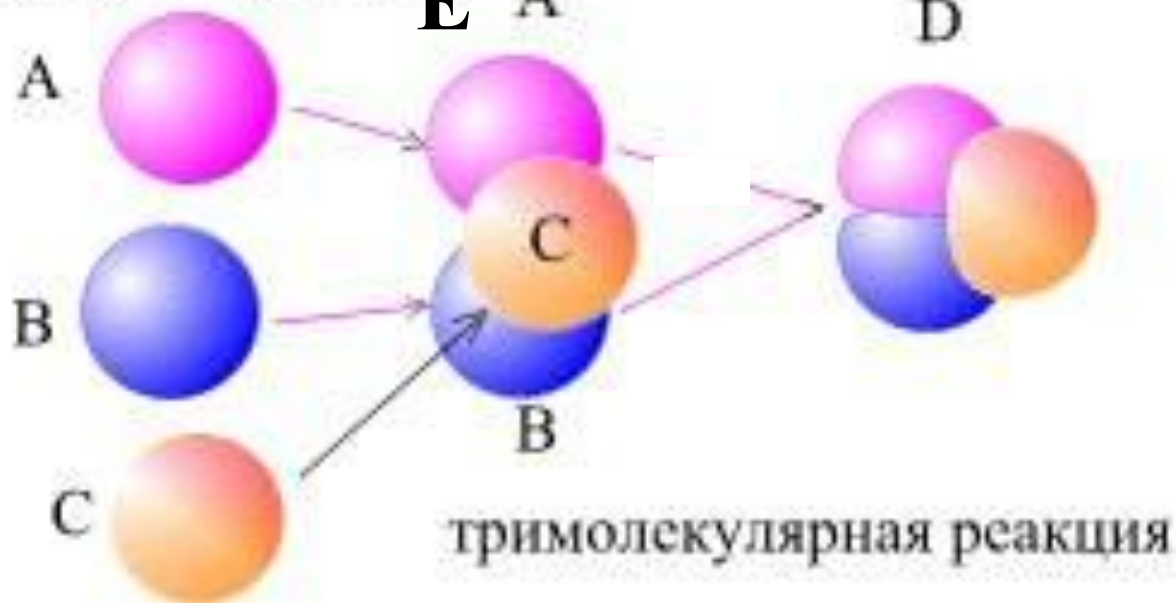


БИМОЛЕКУЛЯРНАЯ



ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫ

Е



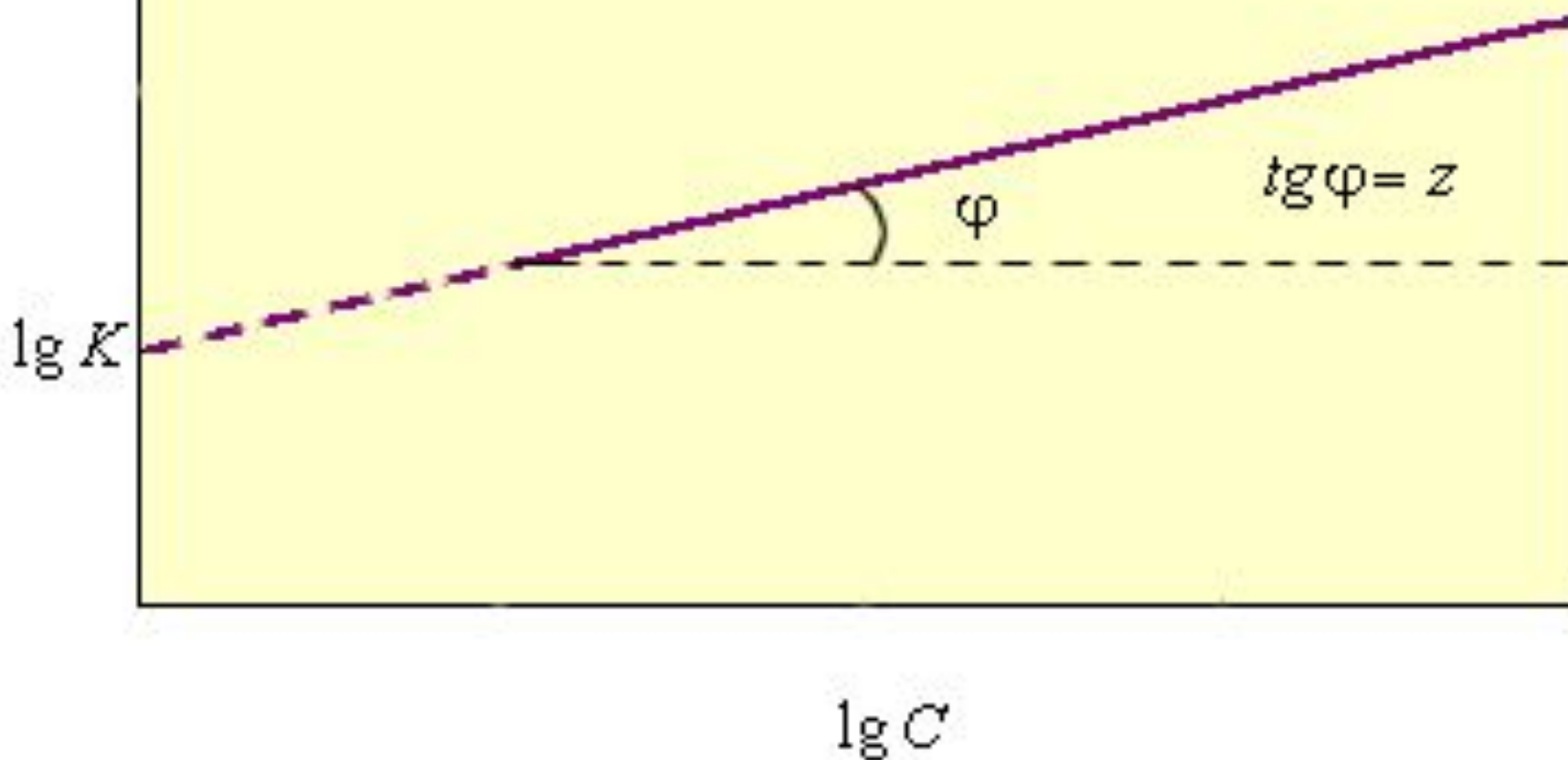
Константа скорости реакции

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^{(m+n)}$$

Где C — концентрация, τ — определенный промежуток времени.

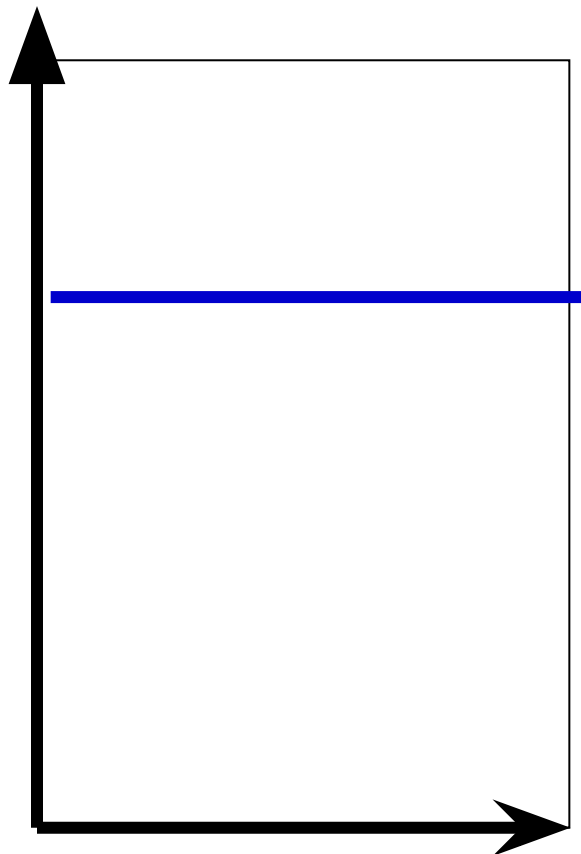
$\lg V_c$

Графическое определение порядка реакции

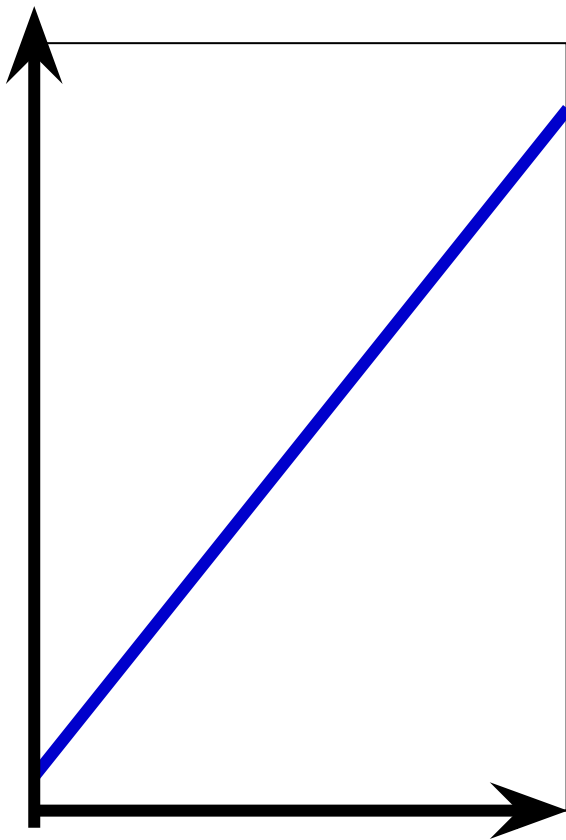


ГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

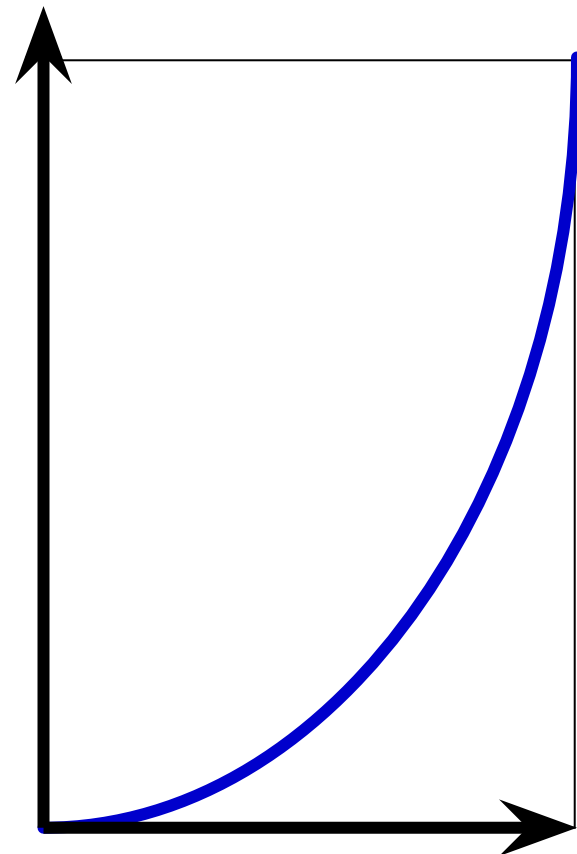
а) $n=0$



б) $n=1$



в) $n>1$



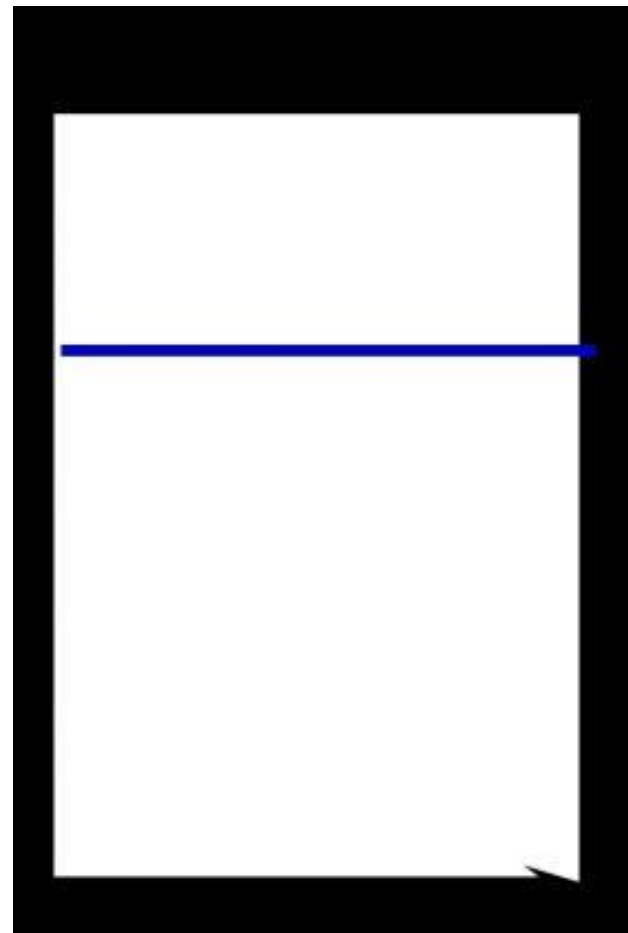
Реакции нулевого порядка



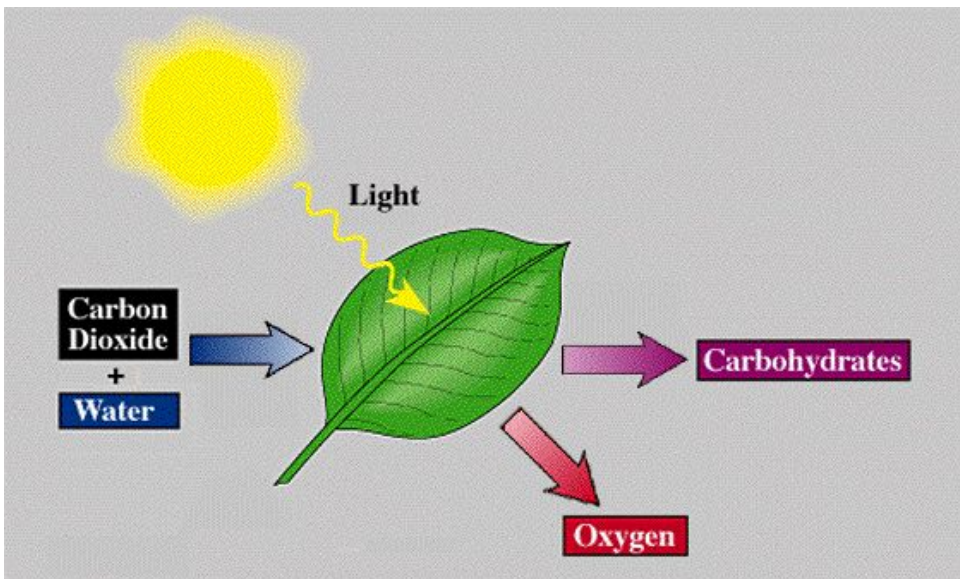
$$v = -\frac{dC}{d\tau} \Rightarrow -\frac{dC}{d\tau} = k$$

$$v = k$$

$$C = C^0 - k\tau$$



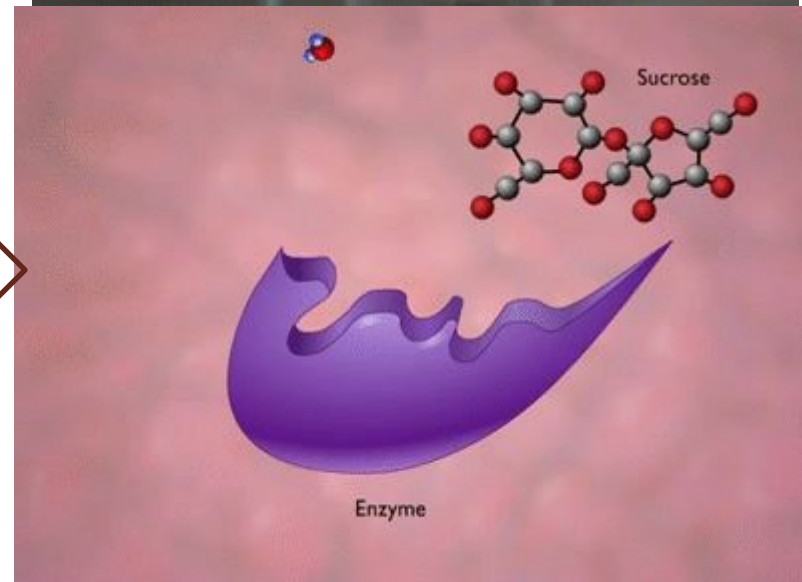
Фотохимические реакции



Каталитические реакции



Ферментные процессы



Период полупревращения $\tau_{1/2}$

период полупревращения ($\tau_{1/2}$) – это такое время, за которое концентрация какого-либо из реагентов снижается наполовину.

$$C = \frac{C^0}{2} = C^0 - k\tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{C^0}{2k}$$

Для реакций нулевого порядка имеет вид:

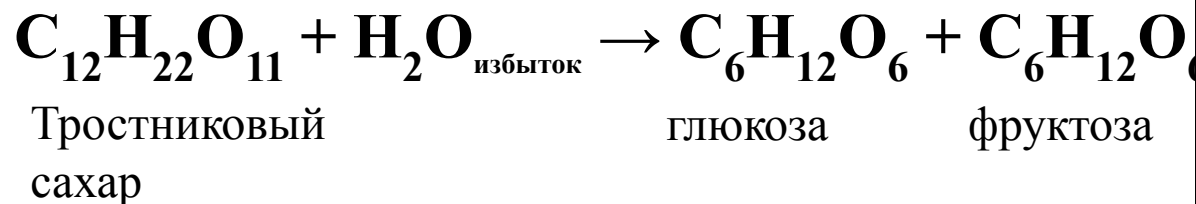
$$\tau_{1/2} = \frac{C^0}{2k}$$

Реакции первого порядка

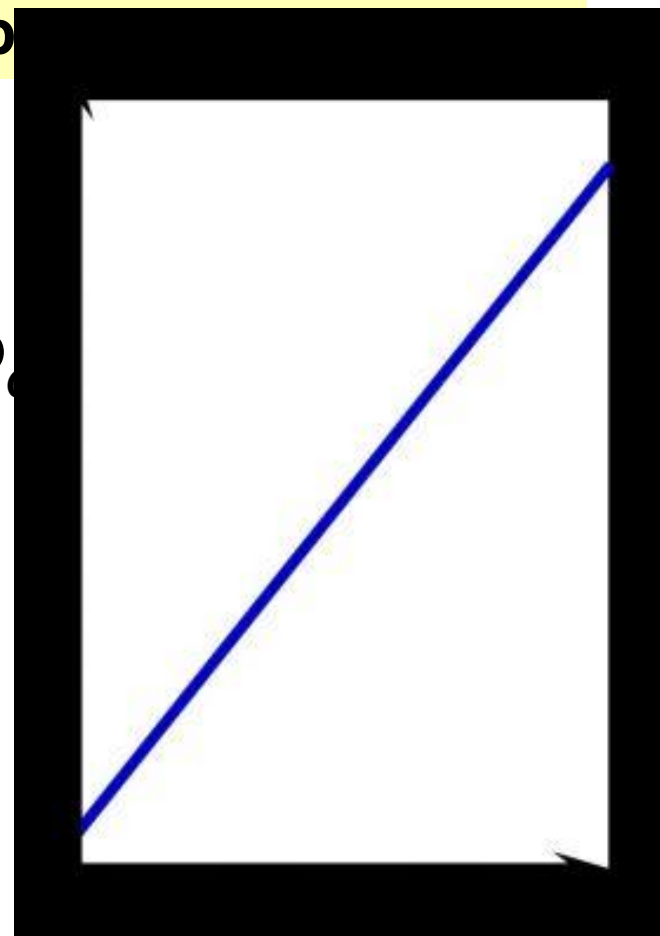
$$v = -\frac{dC}{d\tau} \Rightarrow -\frac{dC}{d\tau} = kC \quad v = kC$$

График зависимости концентрации реагента А
для первого порядка р

Пример:



$$V = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$$



Период полупревращения для реакций первого порядка

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x) \quad \Rightarrow \quad \text{если } x = \frac{1}{2}a, \text{ тогда } \tau = \tau_{1/2}$$

$$k = \frac{2,3}{\tau_{1/2}} \lg \frac{a}{(a - a_{1/2})} = \frac{2,3}{\tau_{1/2}} \lg 2 \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

$$k = \frac{2,3}{\tau_{1/2}} \lg \frac{a}{(a - x)}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Задача:

За 20 минут из организма выводится половинное количество лекарства. Определите время выведения 90% препарата.

Дано:

$$\tau_{1/2} = 20 \text{ мин} = 1200 \text{ с}$$
$$x = 90\%$$

Найти: $\tau = ?$

Решени

е:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{(a - x)}$$

$$k = \frac{0,693}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{1200} = 57,75 \cdot 10^{-5}$$

$$\tau = \frac{2,3}{57,75 \cdot 10^{-5}} \lg \frac{100\%}{100\% - 90\%} = 3983 \text{ с} \approx 66 \text{ МИН}$$

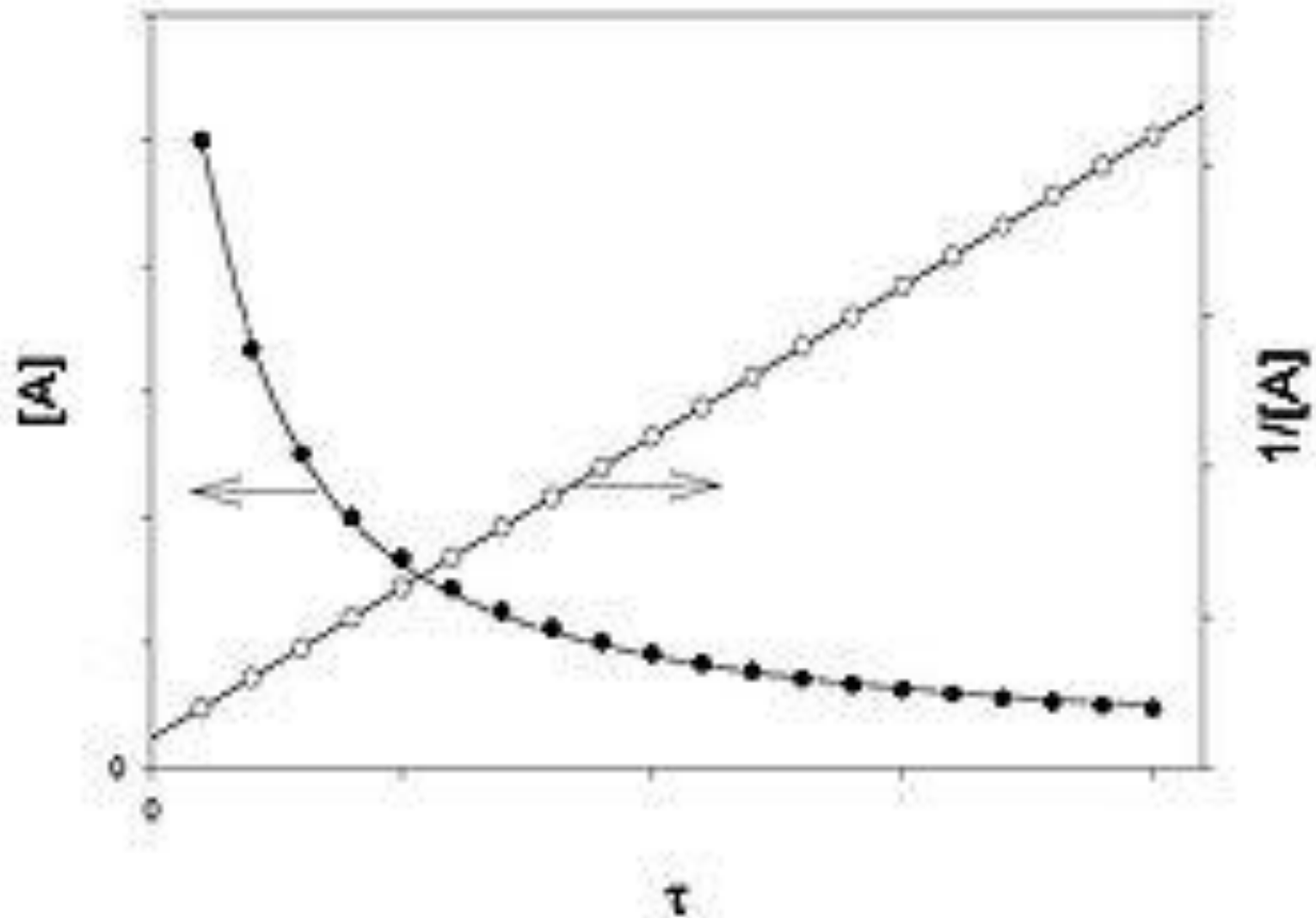
Реакции второго порядка

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^2$$

Для односубстратных реакций:

$$\frac{1}{C_{\tau}} = \frac{1}{C_0} + k\tau \quad \text{тогда,} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

График зависимости концентрации реагента А для второго порядка реакции



ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

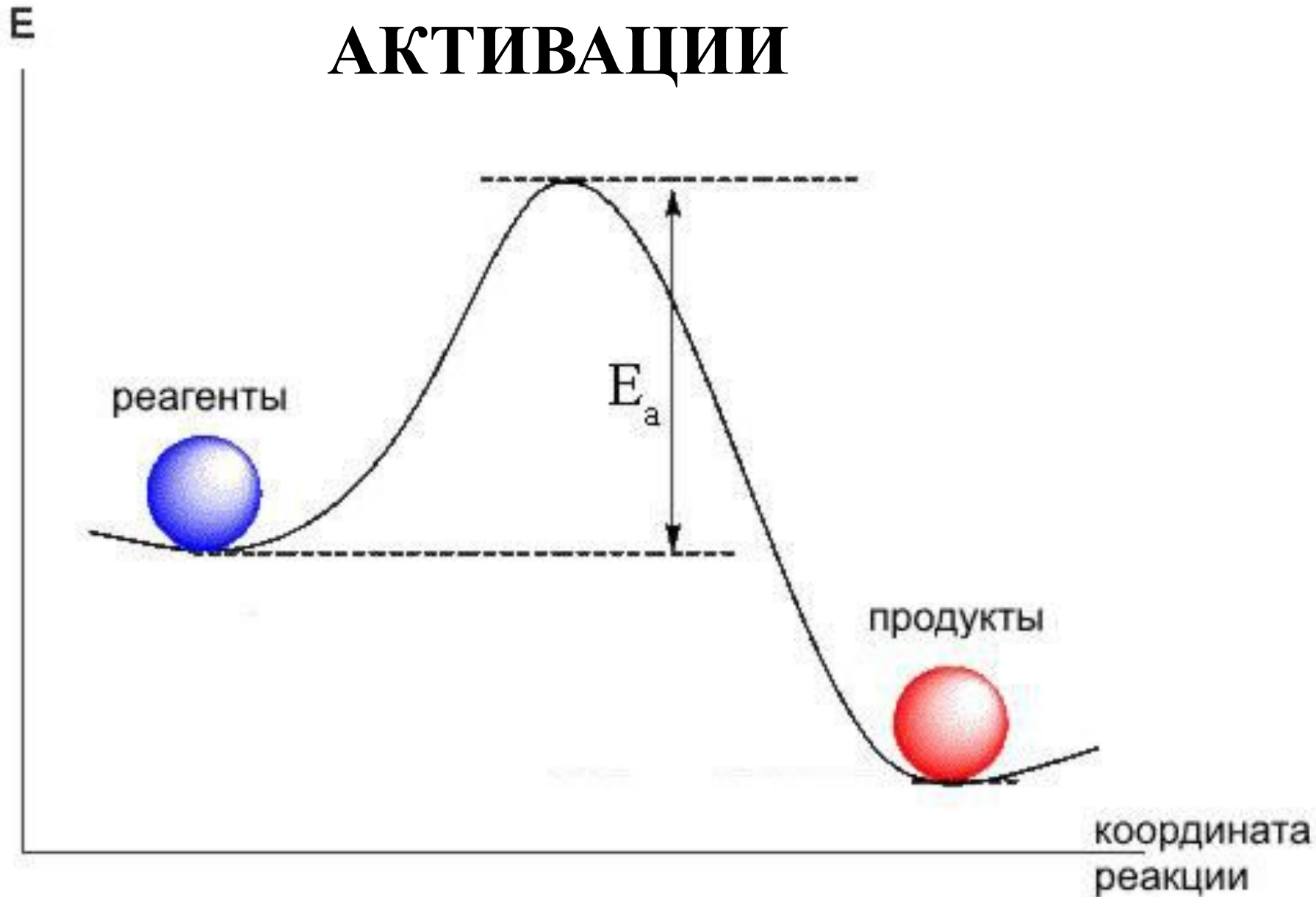
$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\Delta t / 10}$$

γ - температурный коэффициент Вант-Гоффа, показывает во сколько раз возросла скорость химической реакции.

Правило Вант-Гоффа (1884):

При повышении температуры на каждые 10° скорость гомогенной реакции возрастает в 2-4 раза

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ



Уравнение Аррениуса

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3RT}$$

A – постоянная величина, характеризует частоту столкновений;

E_a – энергия активации;

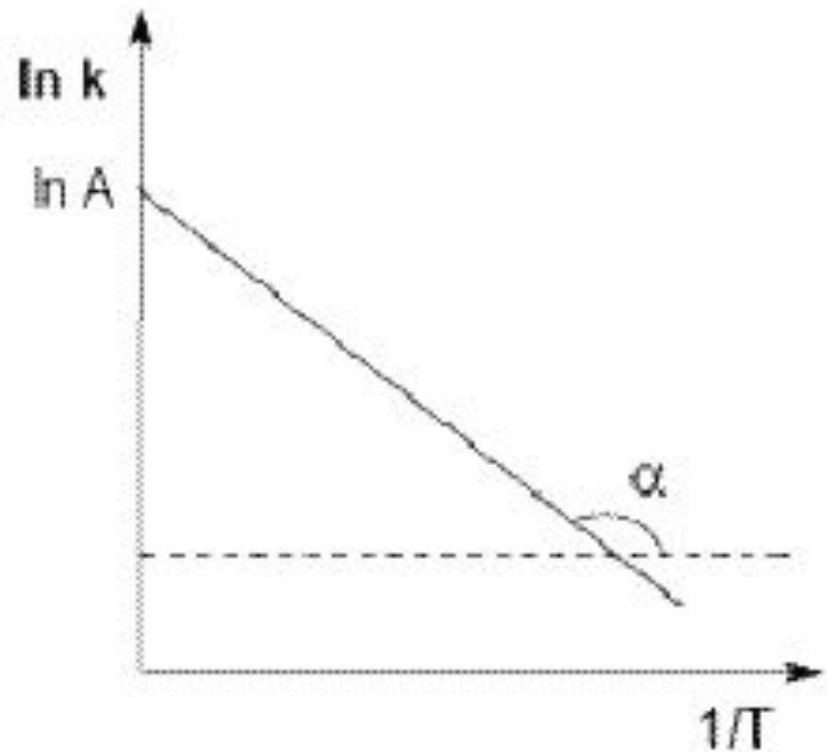
R – газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К))

T – температура в градусах К.

Энергию активации можно найти по графику зависимости $\lg k$ от $1/T$ или по уравнению:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_A}{R}$$

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}$$

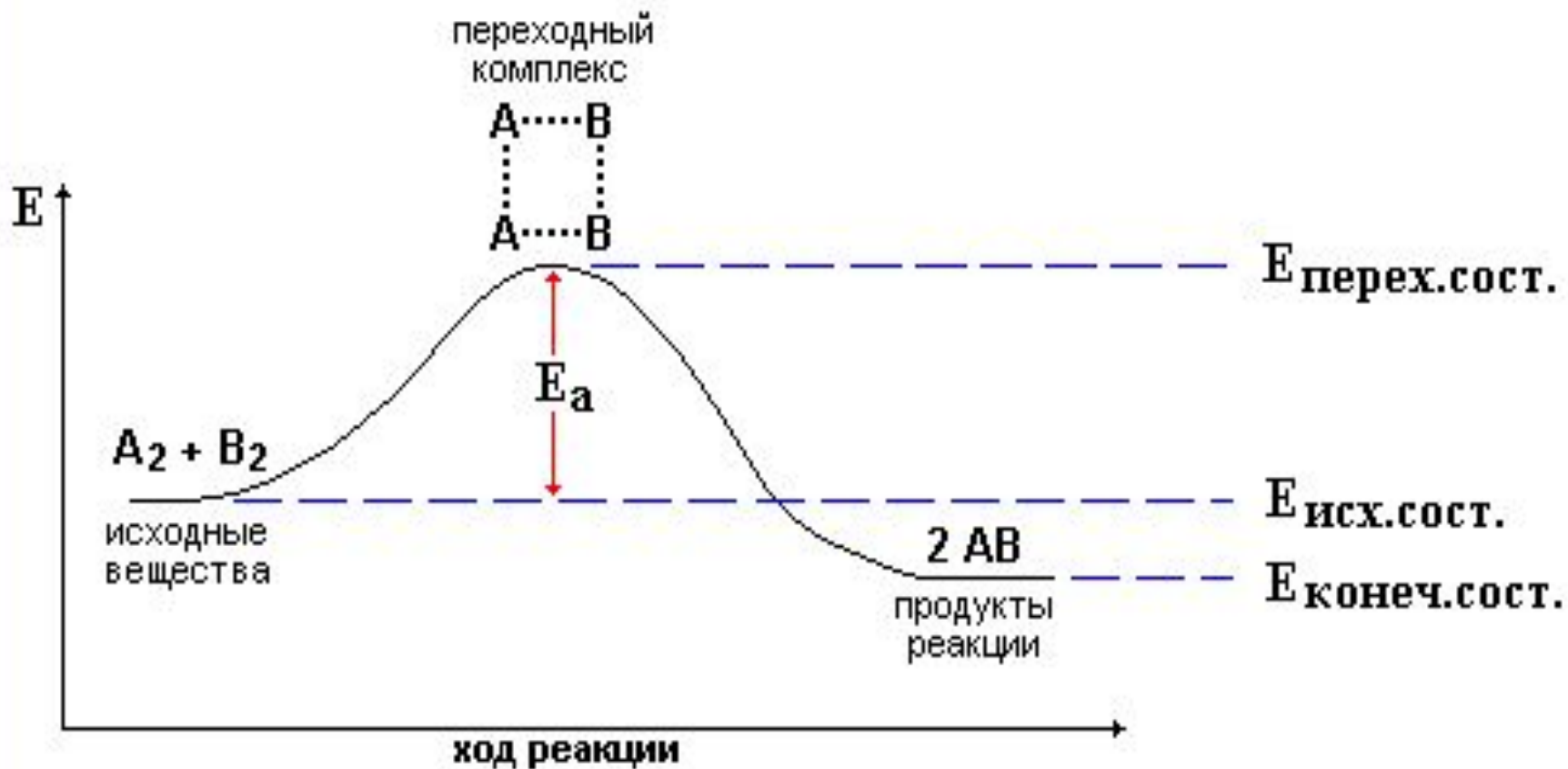
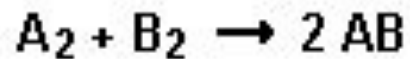


Основные положения теории активных соударений:

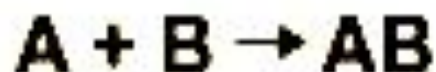
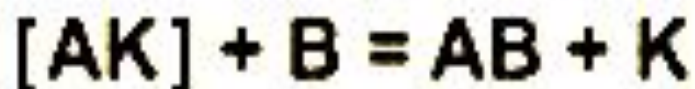
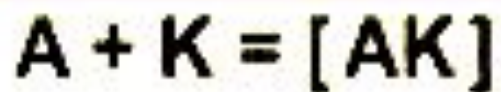
1. Реакционноспособными являются не все молекулы, а только те, которые находятся в особом активном состоянии.
2. Активные молекулы образуются из обычных в результате протекания обратимого процесса поглощения энергии.
3. Активные молекулы превращаются в молекулы конечного продукта со скоростью, не зависящей от температуры.
4. Влияние температуры на скорость реакции сводится к смещению равновесия между обычными и активными молекулами, в сторону увеличения концентрации последних.

Теория переходного состояния

Энергетическая диаграмма реакции



Влияние катализаторов

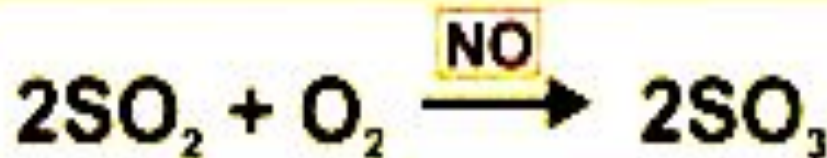


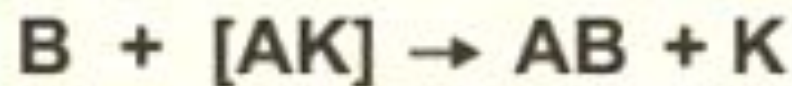
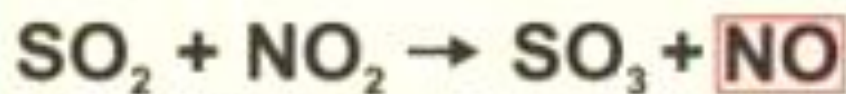
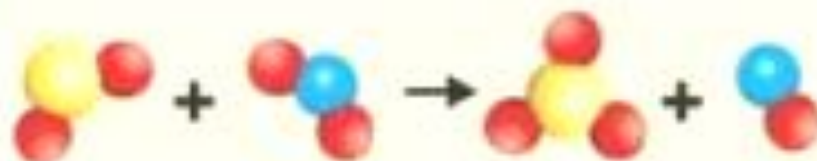
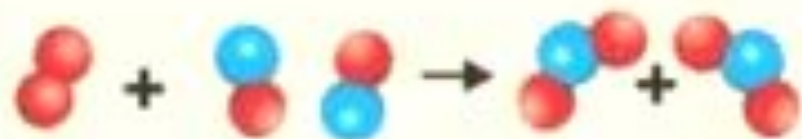
A, B – исходные вещества

K – катализатор

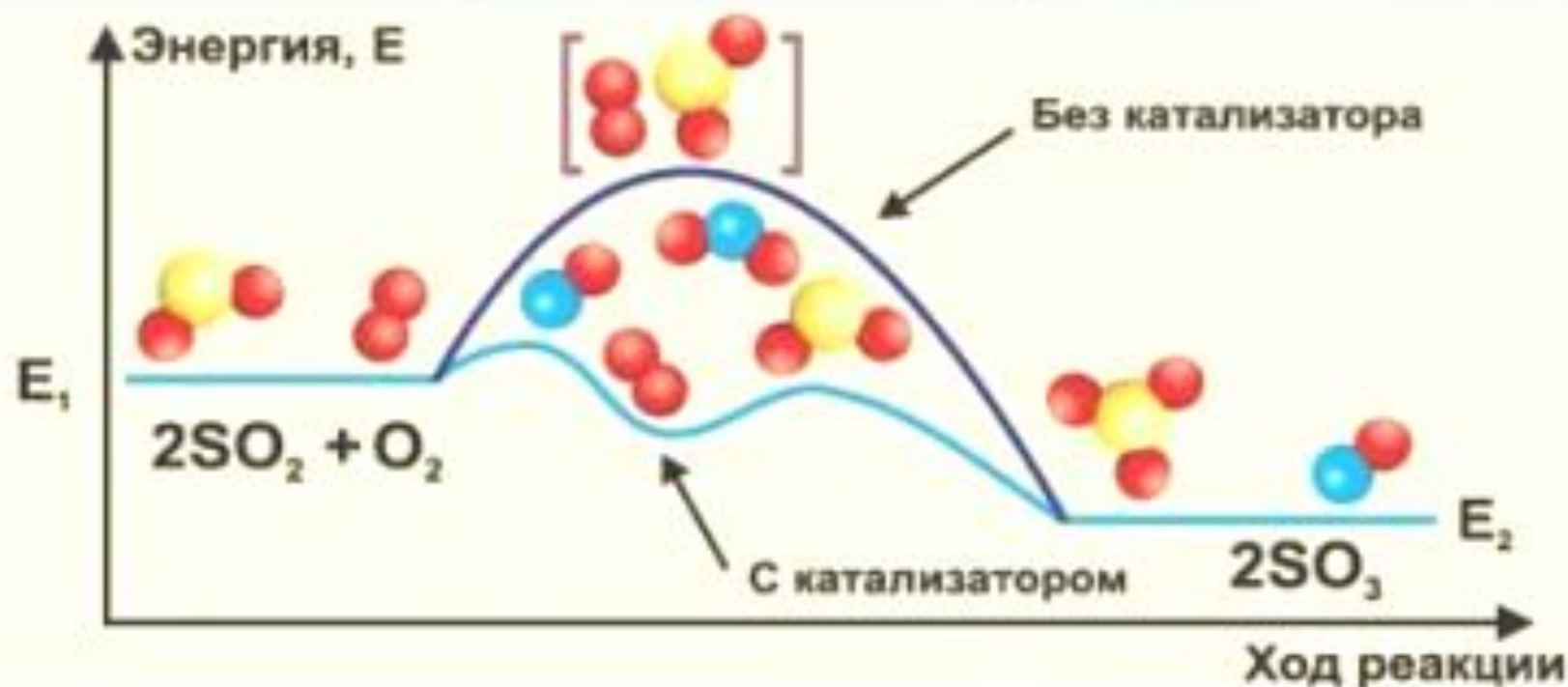
[AK] – активированный комплекс

AB – продукт реакции

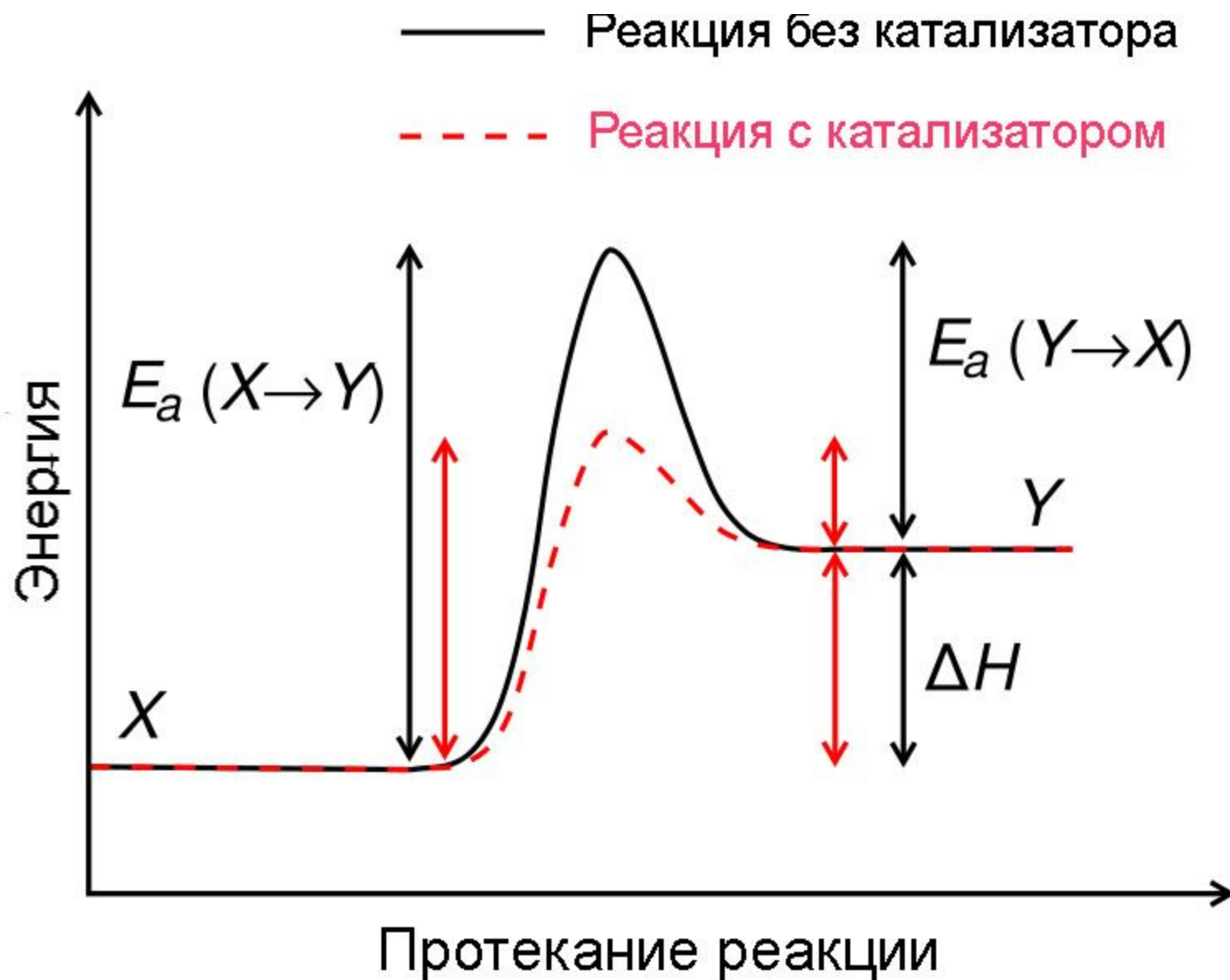


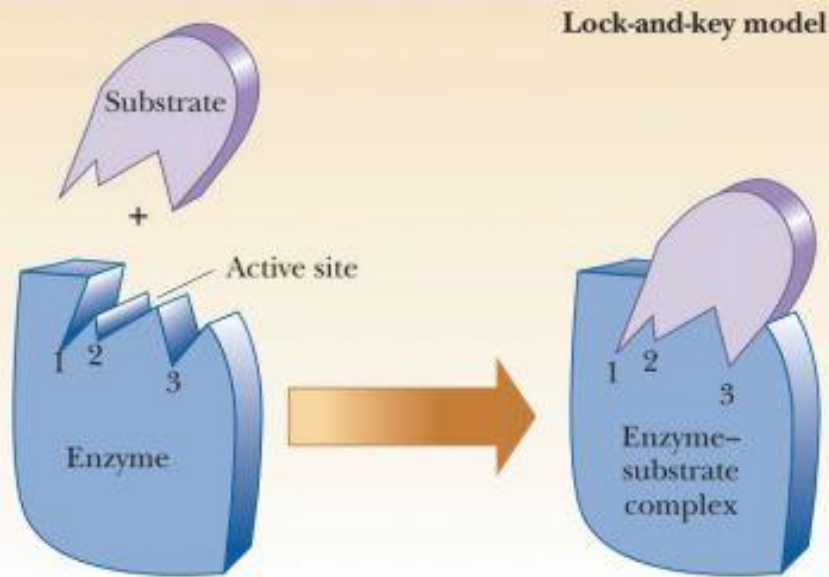


Энергетическая схема реакции



Влияние катализаторов

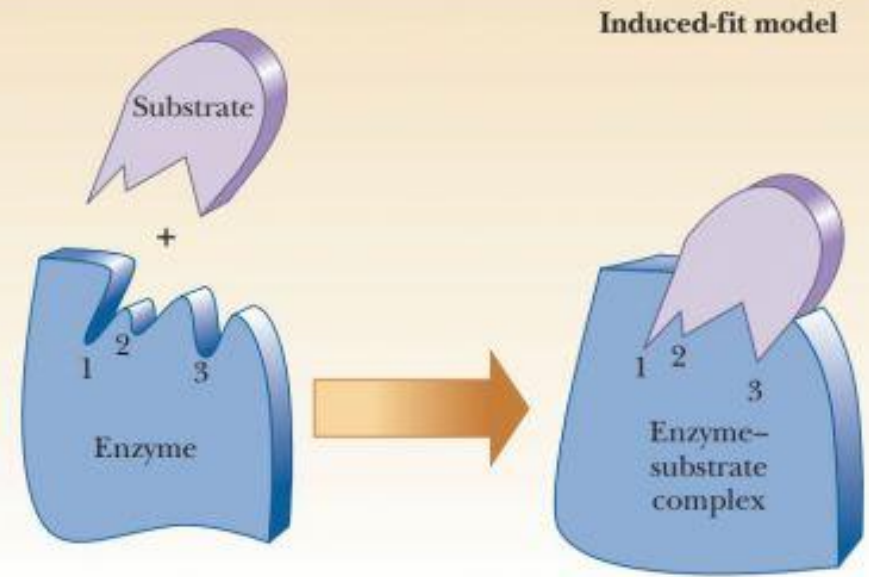




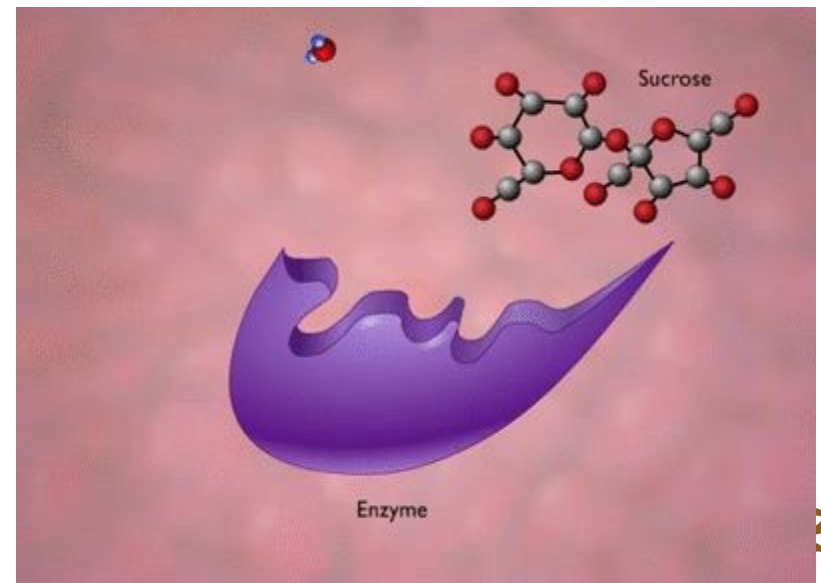
- A** In the lock-and-key model, the shape of the substrate and the conformation of the active site are complementary to one another.



- ENZYME
- ACTIVE SITE
- SUBSTRATE



- B** In the induced-fit model, the enzyme undergoes a conformational change upon binding to substrate. The shape of the active site becomes complementary to the shape of the substrate only after the substrate binds to the enzyme.



Леонор Михаэлис

1875—1949

Берлин, Германия - Нью-Йорк, США

биохимик и химик-органик



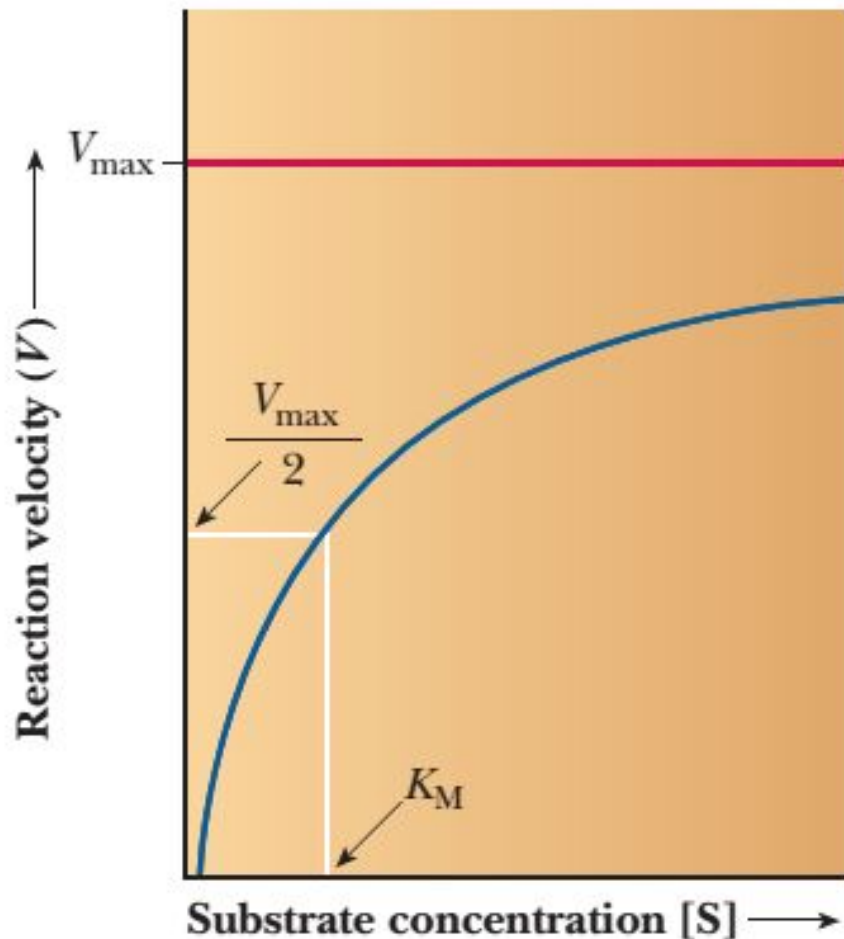
МAUD ЛЕОНОРА МЕНТЕН

1879 – 1960, Канада

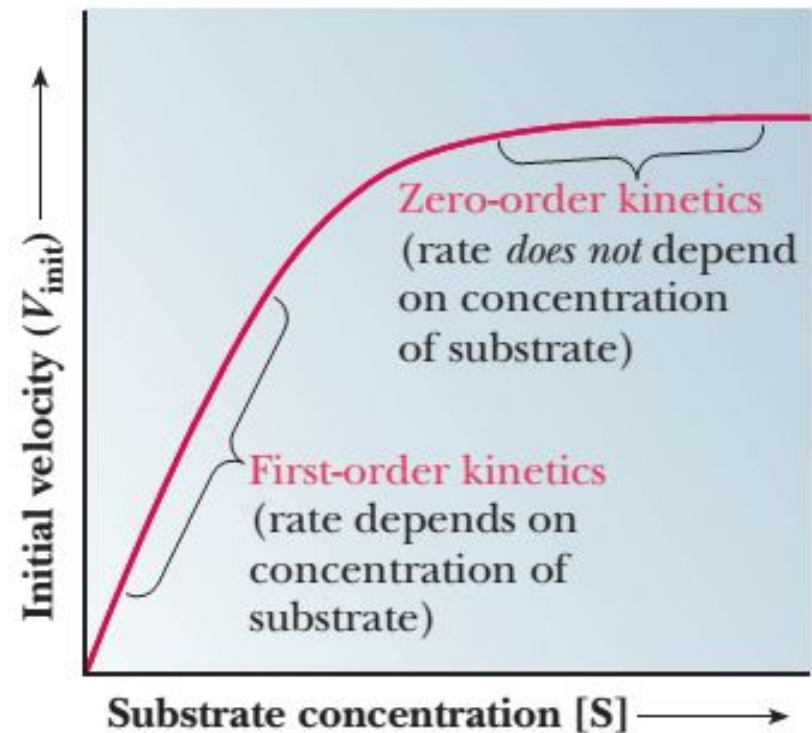
биохимик и физиолог



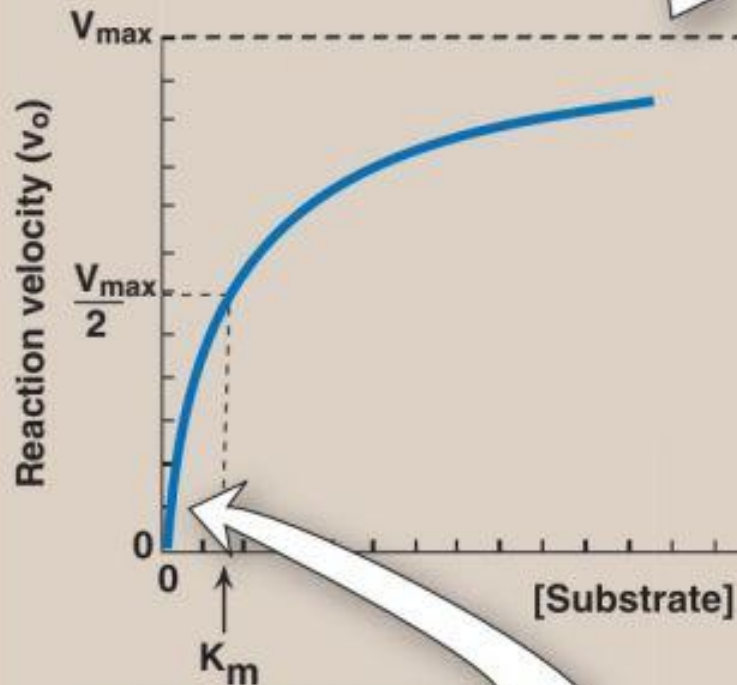
КИНЕТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ СУБСТРАТА ОТ НАЧАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ РЕАКЦИИ



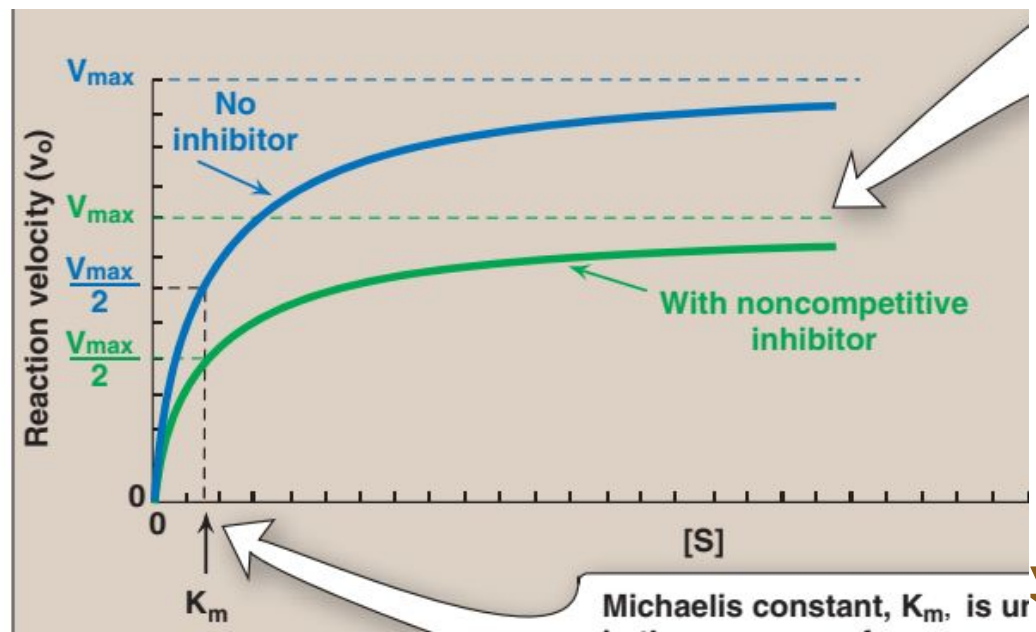
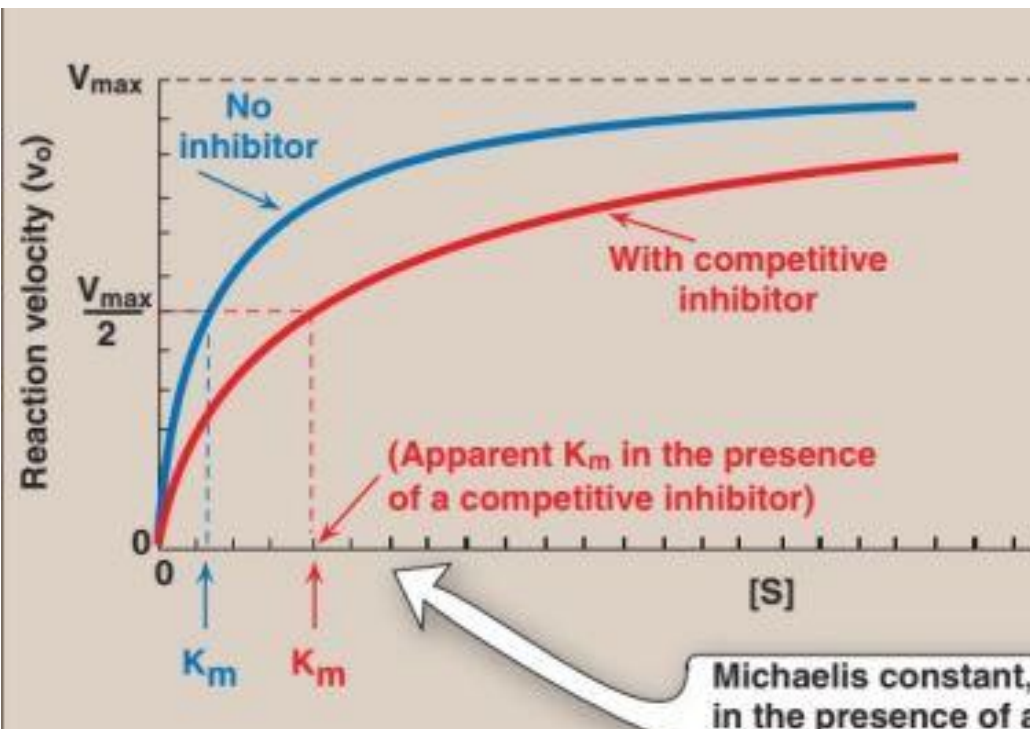
$$v_{cm.} = \frac{v_{\max} \cdot C_S}{K_M + C_S}$$



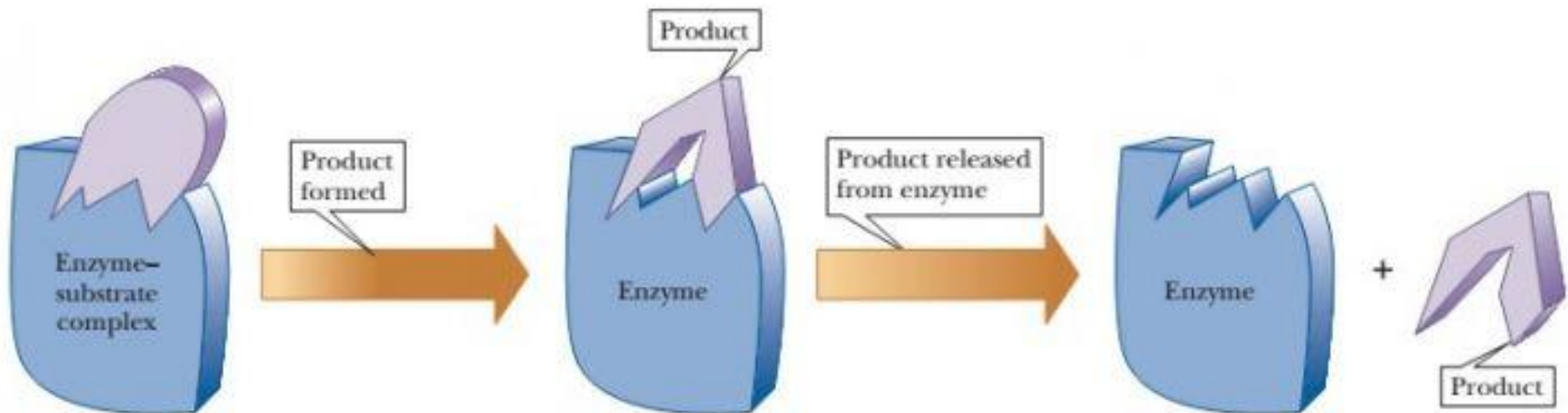
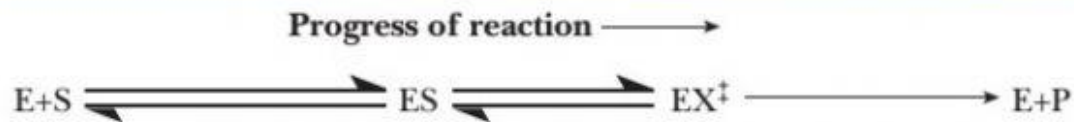
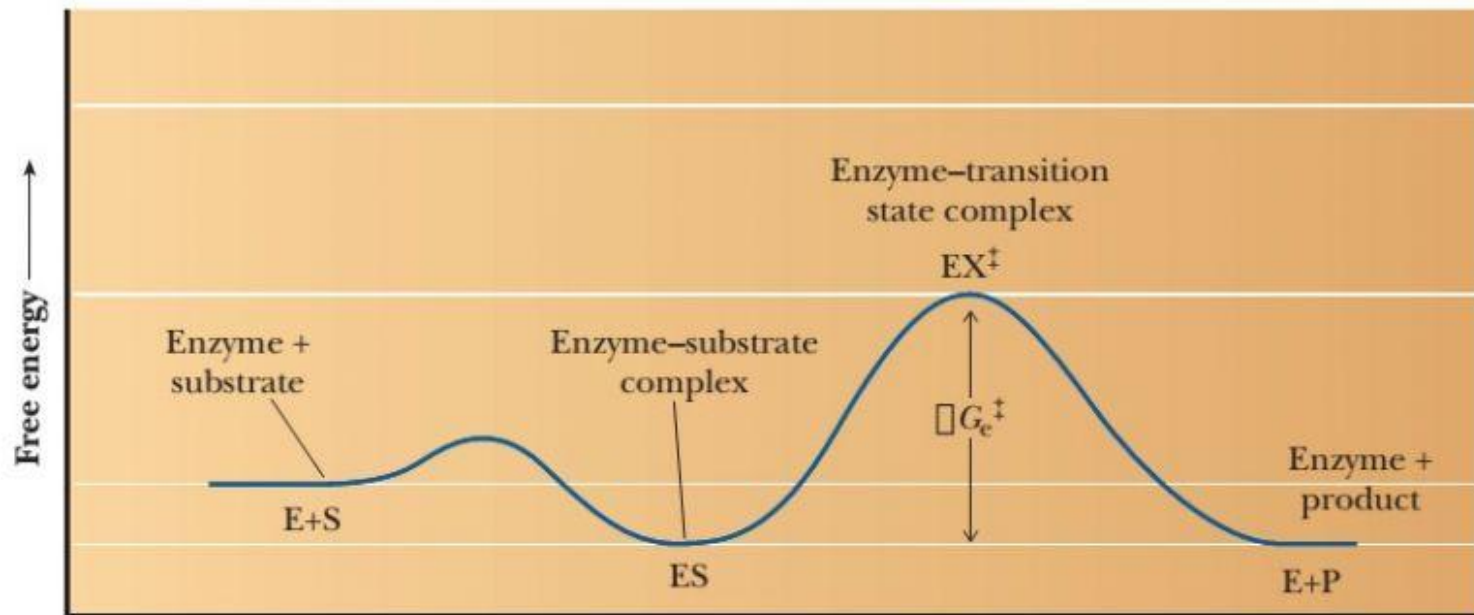
At high concentrations of substrate ($[S] \gg K_m$), the velocity of the reaction is zero order—that is, it is constant and independent of substrate concentration.

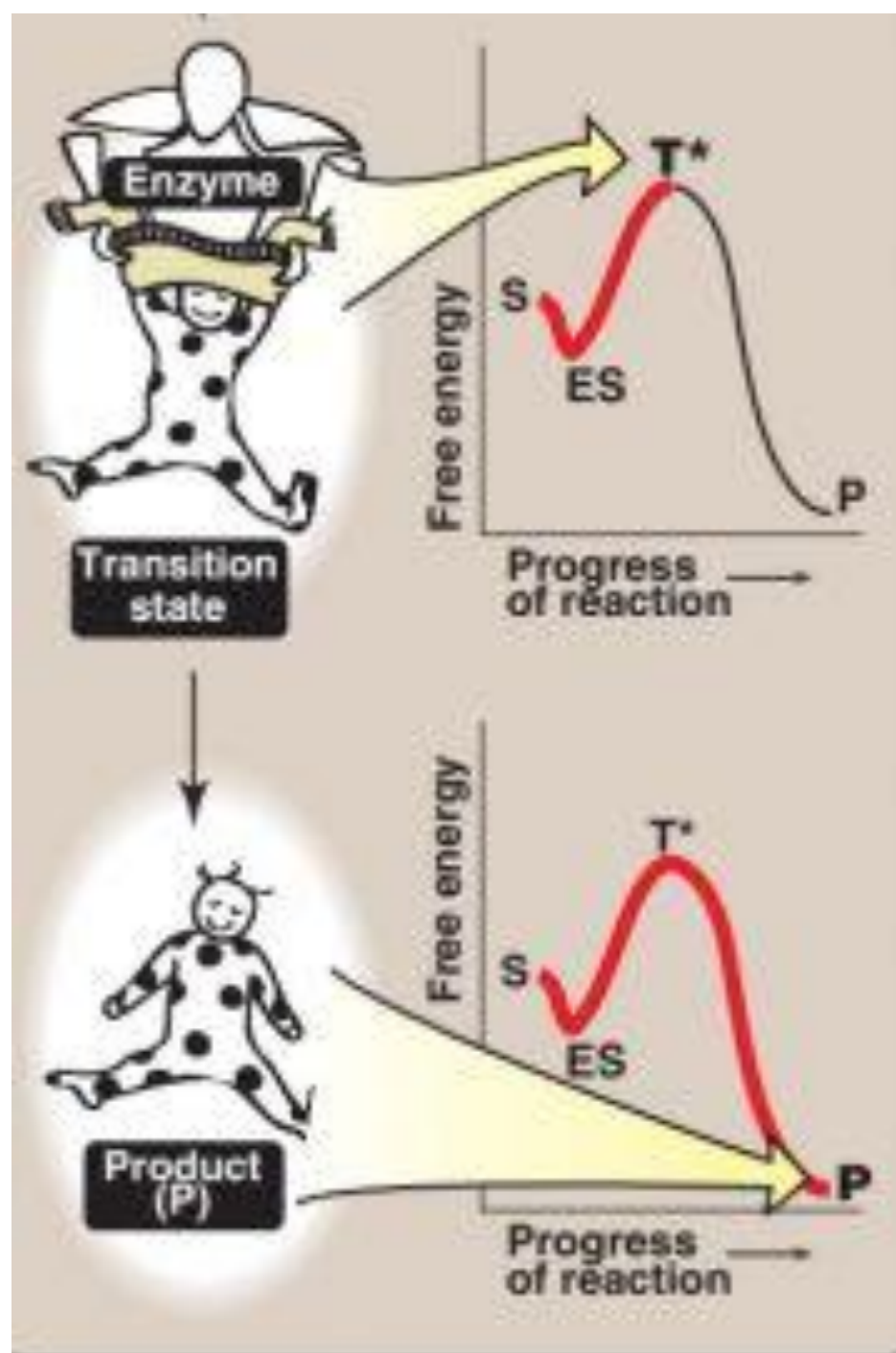
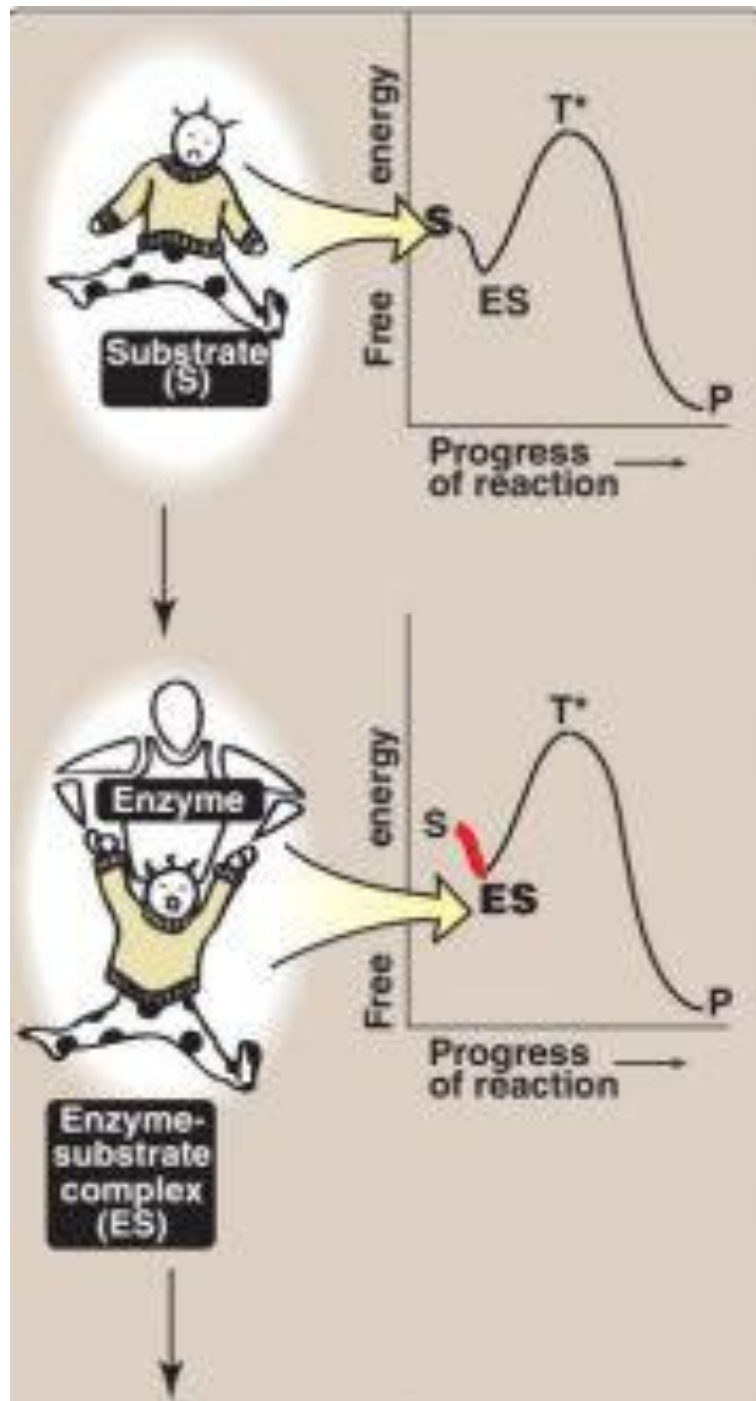


At low concentrations of substrate ($[S] \ll K_m$), the velocity of the reaction is first order—that is, it is proportional to substrate concentration.

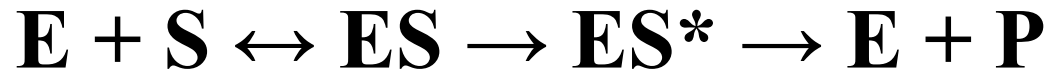


КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНОЙ РЕАКЦИИ



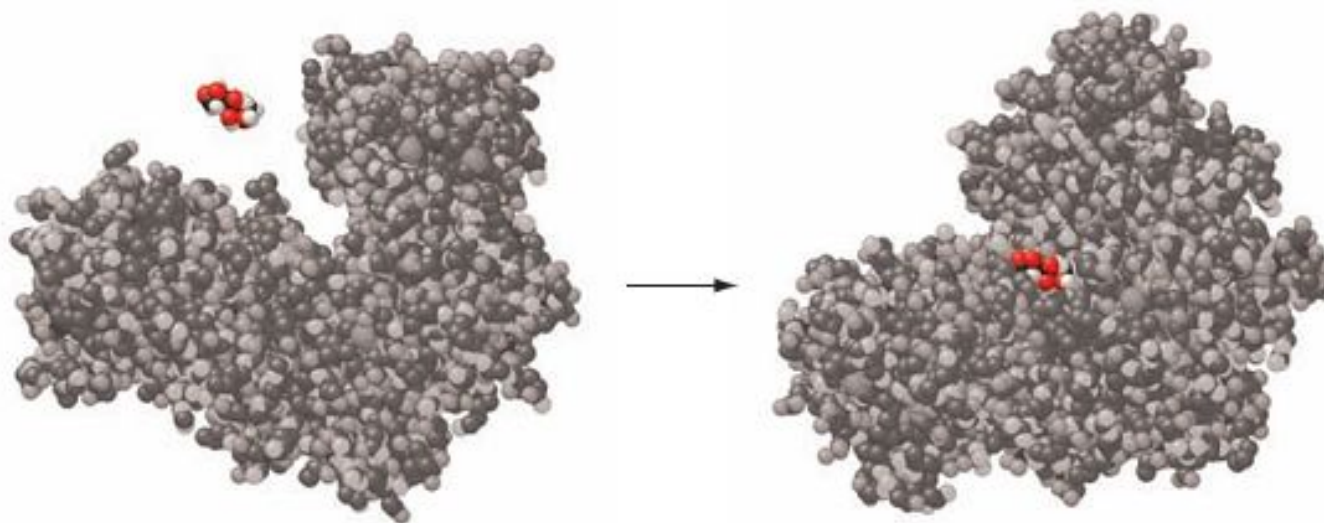
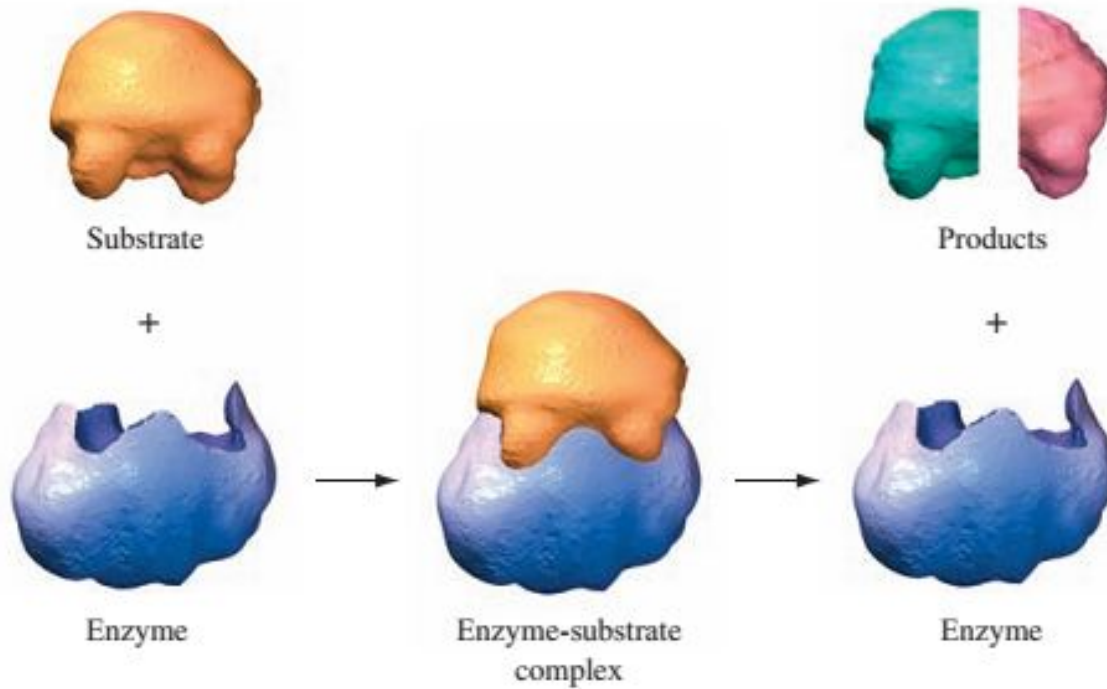


Уравнение Михаэлис и Ментен



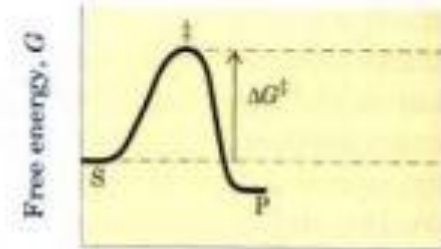
$$v_{cm.} = \frac{v_{\max} \cdot C_S}{K_M + C_S}$$



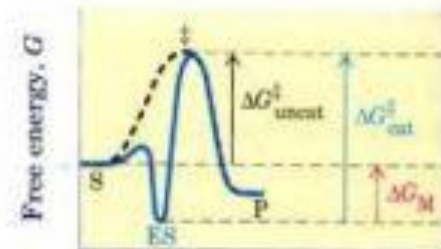
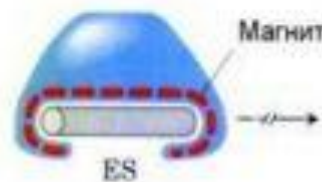


Схематичное представление фермент-субстратного комплекса

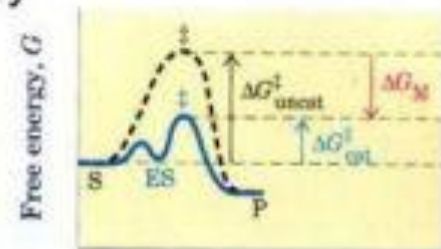
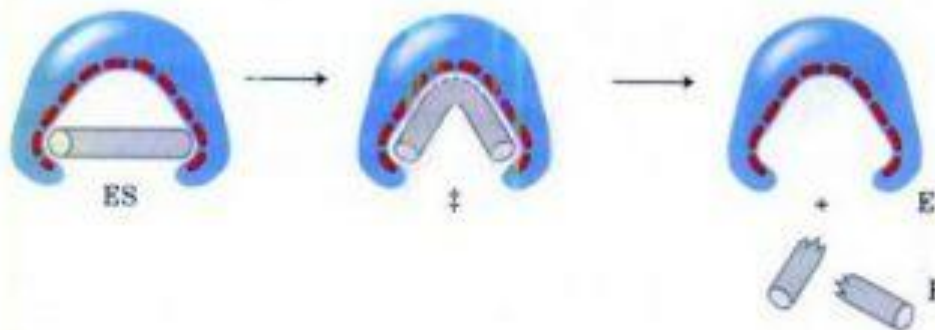
В отсутствие фермента



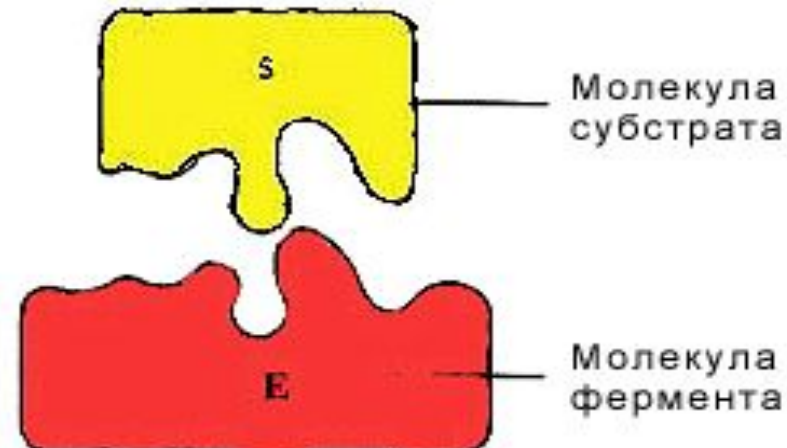
Фермент комплементарен субстрату



Фермент комплементарен переходному комплексу



Координаты реакции

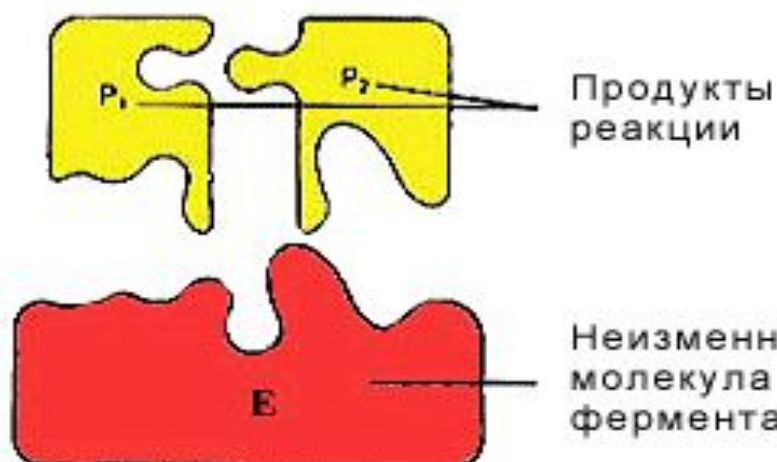


I. Активация фермента

II. Узнавание ферментом своего субстрата



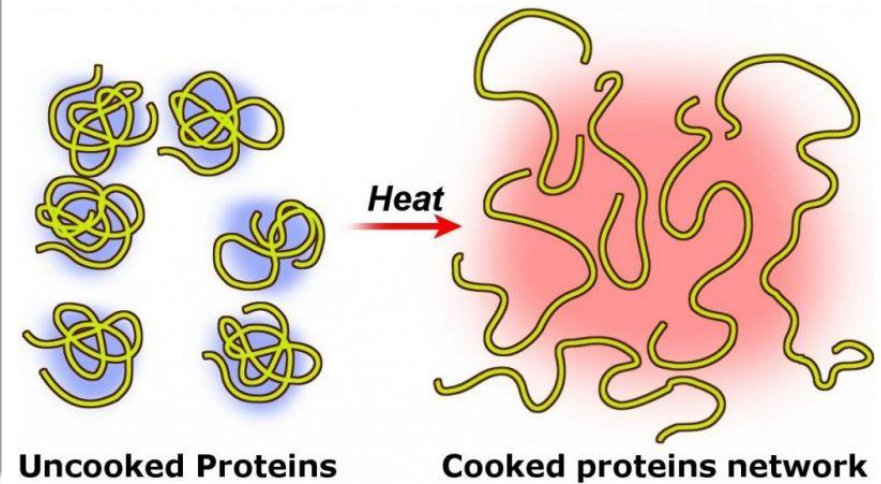
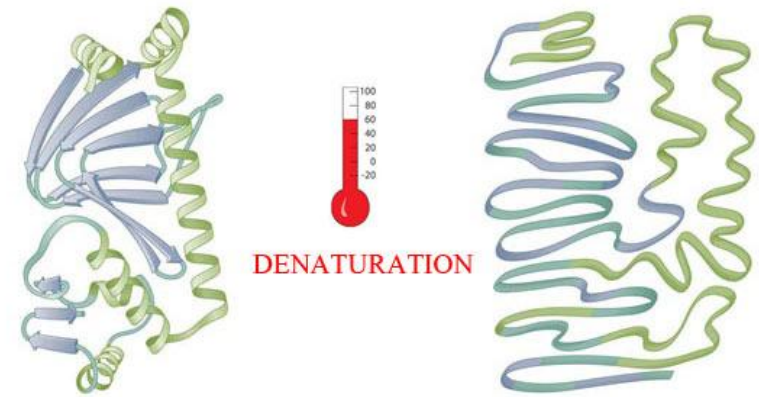
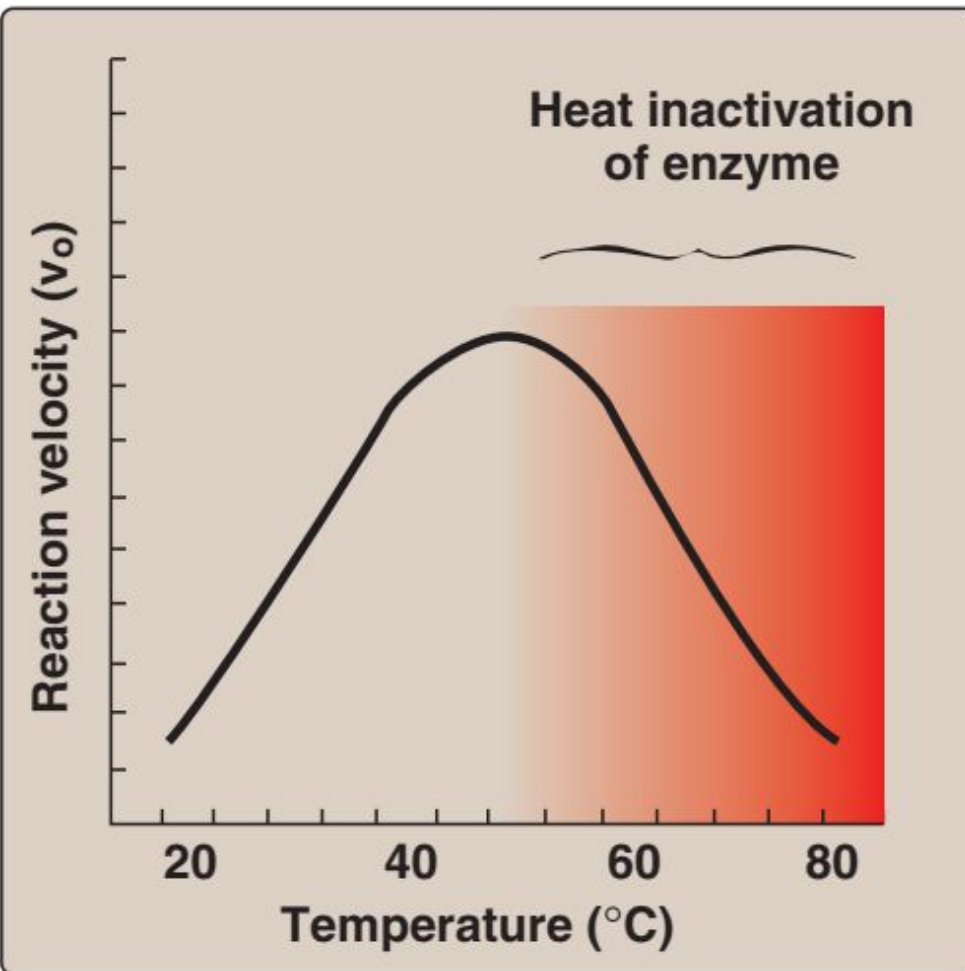
III. Образование неактивного фермент-субстратного комплекса с помощью слабых водородных связей между субстратом и аминокислотами контактных участков



IV. Образование активного фермент-субстратного комплекса за счет каталитического участка

V. Образование продуктов реакции.

Зависимость работы ферментов от температуры



ВЛИЯНИЕ pH НА АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТОВ

