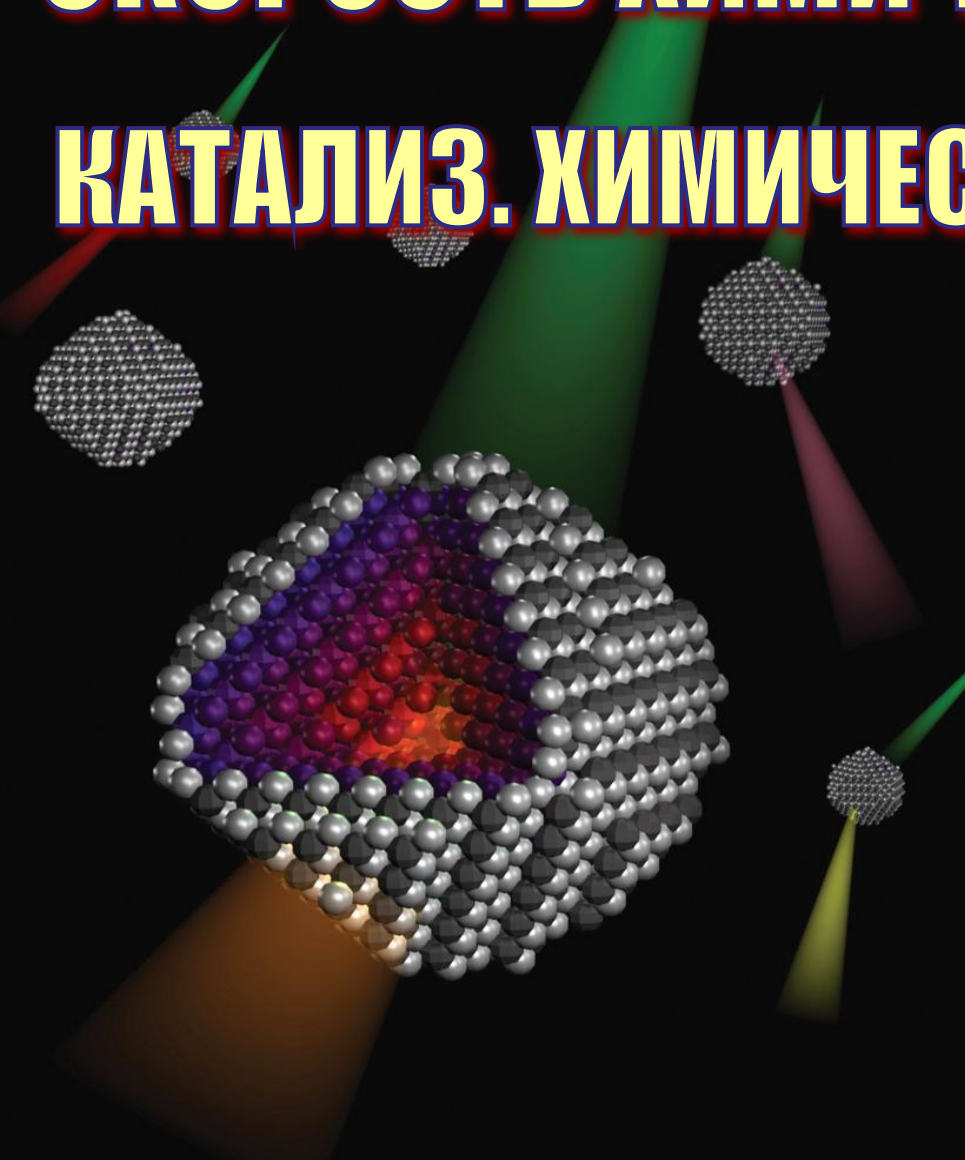


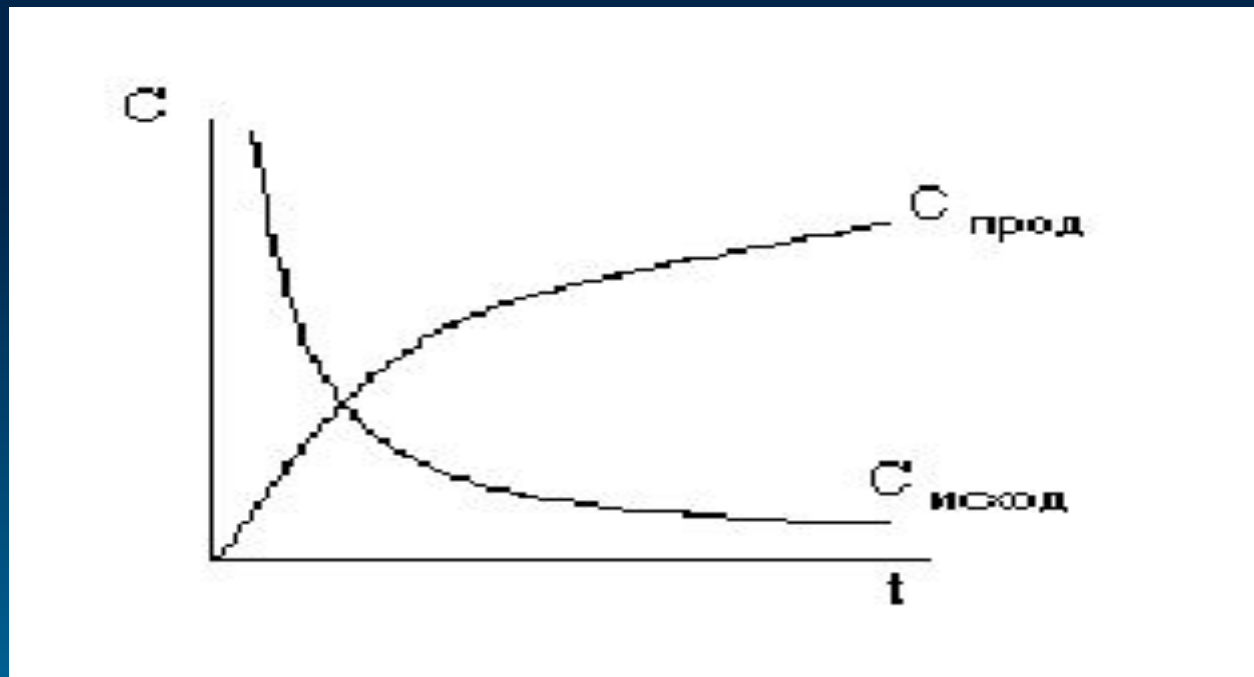
СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

КАТАЛИЗ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.



Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических процессов.

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad v = \pm \frac{c_1 - c_0}{t_1 - t_0} \quad v = \text{МОЛЬ/Л} \cdot \text{С}$$



Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит:

1. От природы реагирующих веществ:



(в темноте, на холоду со взрывом)



Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость химической реакции
зависит:

2. От состояния реагирующих веществ.
 3. От среды, в которой протекает реакция.
 4. От внешних условий.
 5. От концентрации.
- 

Зависимость скорости химической реакции от температуры.

Я. Вант–Гоффом сформулировано эмпирическое правило: **с повышением температуры на 10 К скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза.**

$$\gamma = K_{T+10} / K_T$$

где γ – коэффициент Вант – Гоффа;

K_T – константа скорости реакции при начальной температуре T ;

K_{T+10} – константа скорости реакции при температуре на 10 К выше.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Где v_{t_2} – скорость химической реакции при температуре на 10^0C выше, чем начальная скорость v_{t_1} ;

γ – коэффициент Вант – Гоффа;

t_2 – температура на 10^0C выше, чем начальная температура t_1

Закон действующих масс

Закон действующих масс: при постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов.



где k — константа скорости химической реакции, C_A и C_B — молярные концентрации реагирующих веществ, x, y, z — стехиометрические коэффициенты.

$k=v$, если $C_A=C_B=1$ моль/л.

Закон действующих масс для гетерогенных реакций

В том случае, если химическая реакция проходит на разделе фаз (жидкость-газ, жидкость-твердое тело, твердое тело-газ), следует учитывать площадь поверхности раздела фаз.



где k — константа скорости химической реакции, S — площадь поверхности раздела фаз, C_A и C_B молярные концентрации реагирующих веществ, x , y , z — стехиометрические коэффициенты.

Кинетическая классификация химических реакций согласно молекулярности и порядка реакции

Молекулярность реакции определяется числом молекул, принимающих участие в элементарном акте взаимодействия. Чаще всего встречаются моно-, би- и тримолекулярные реакции.

Реакция разложения



Реакция соединения



Реакция окисления



Реакция гидролиза



Кинетическая классификация химических реакций

Порядком реакции называется сумма степеней концентраций в кинетическом уравнении.

Например:

- 1 $v = kC_{\text{CaCO}_3}$ $n=1$, 1 порядок
- 2 $v = kC_{\text{H}_2}C_{\text{I}_2}$ $n=2$, 2 порядок
- 3 $v = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$ $n=3$, 3 порядок
- 4 $C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$, $v = kC_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$ - это реакция первого порядка

Константа скорости.

Константа скорости имеет свое выражение и размерность.

$$I \text{ _порядок_ } K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C} \text{сек}^{-1},$$

где t – время, C_o – нач. _концентрация,

C – конечная _концентрация _ко _времени t

$$II \text{ _порядок_ } K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} \right) \frac{1 \bullet \text{л}}{\text{сек} \bullet \text{моль}}$$

$$III \text{ _порядок_ } K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2C^2} - \frac{1}{2C_o^2} \right) \frac{1}{\text{сек}} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^2$$

Период полупревращения

В кинетике часто пользуются понятием периода полупревращения $t_{1/2}$.

Периодом полупревращения *называется время, в течение которого прореагирует половина концентрации исходных веществ.*

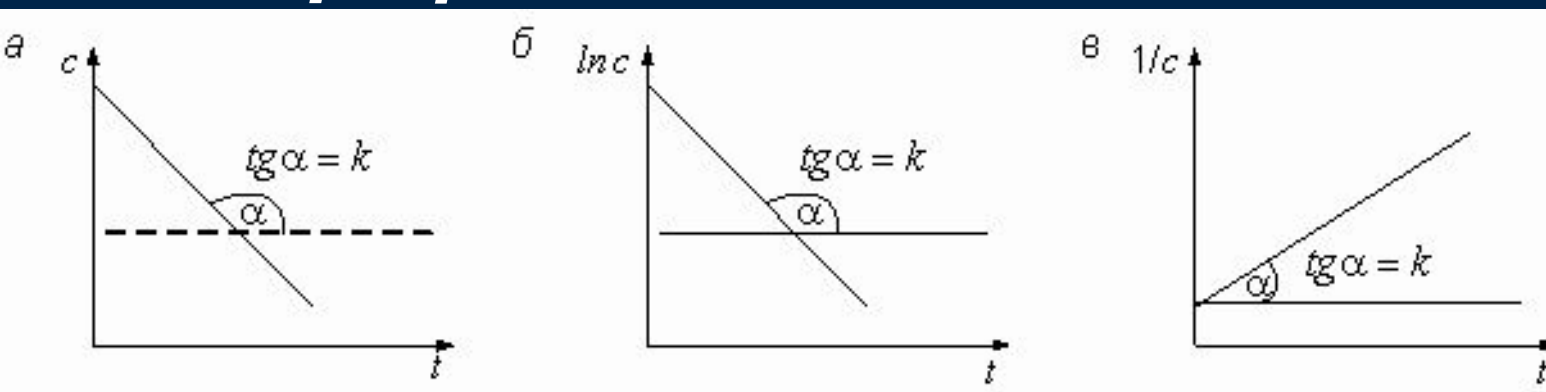
$$I \text{ _пор. _} K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \text{сек}^{-1}$$

$$II \text{ _пор. _} K = \frac{1}{t_{1/2} \cdot C_o} \cdot \frac{1}{\text{сек}} \cdot \frac{\text{л}}{\text{моль}}$$

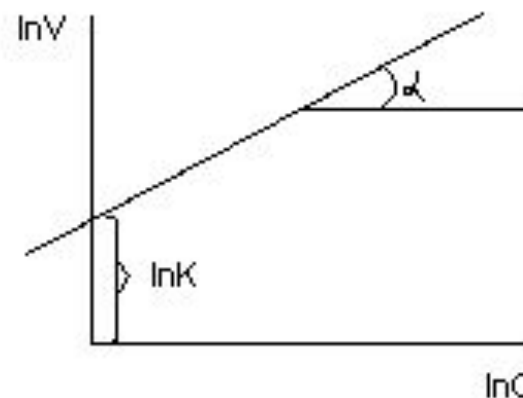
$$III \text{ _пор. _} K = \frac{1 \cdot 3}{t_{1/2} \cdot C_o} \cdot \frac{1}{\text{сек}} \cdot \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^2$$

Методы определения порядка реакции:

Метод подстановки.
Графический метод.



Дифференциальный метод.



Энергия активации.

Значительное увеличение скорости реакции с увеличением температуры можно объяснить столкновением активных частиц с большим запасом энергии. К ним относятся:

- *быстрые молекулы, кинетическая энергия которых $E_k \geq 9,7$ кДж/моль.*
- *возбуждённые молекулы.*

Энергия, необходимая для превращения неактивных частиц в активные, называется энергией активации E_a кДж/моль.

Уравнение Аррениуса

$$K = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

K — константа скорости реакции;

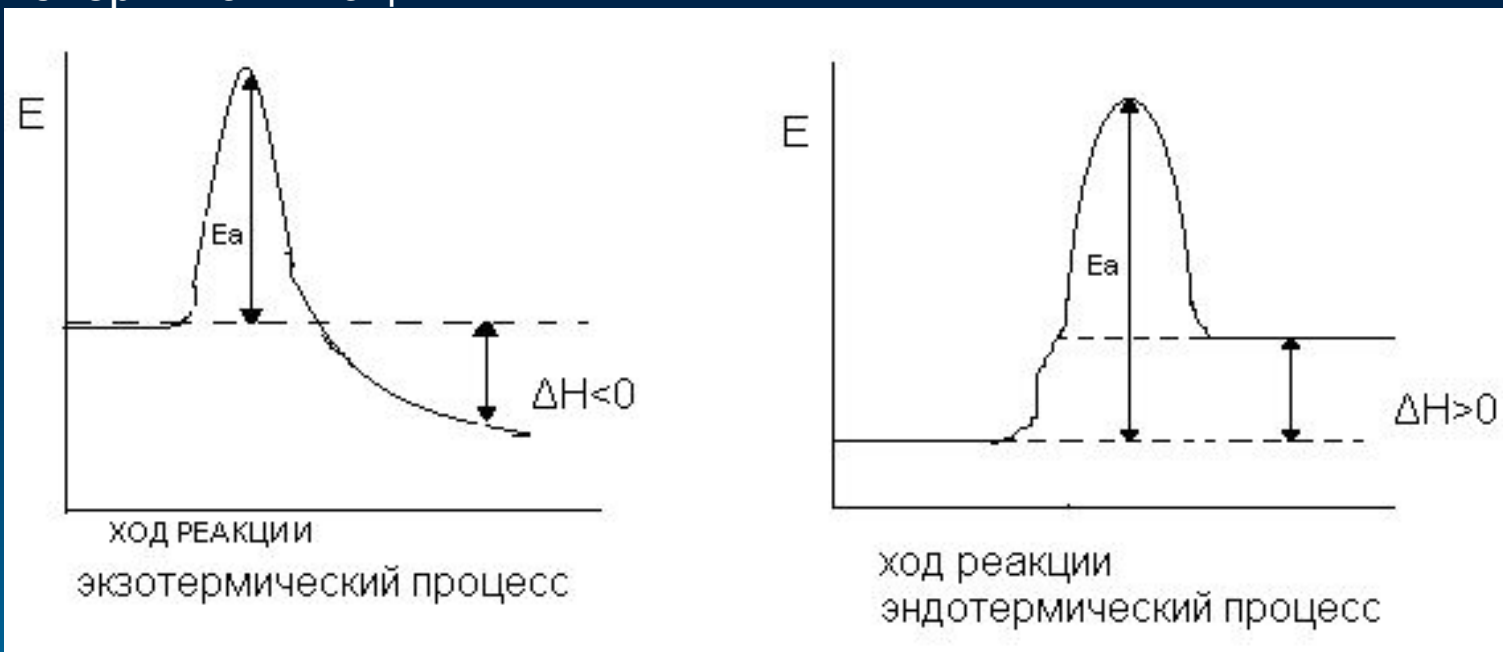
A — постоянная величина или общее число столкновений;

e — основание натурального логарифма;

R — газовая постоянная;

T — температура;

E_a — энергия активации.



Принцип необратимости химических реакций

Необратимо идут реакции приводящие:
к образованию газообразных веществ:



к образованию осадка:

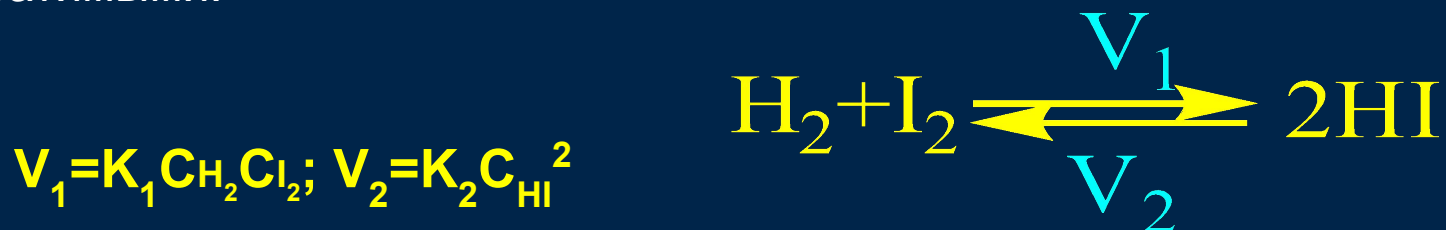


или малодиссоциирующего соединения:



Обратимые химические реакции. Константа равновесия.

Реакции, которые идут в противоположных направлениях называются обратимыми.



В момент равновесия $V_1 = V_2$, значит $K_1 C_{H_2} C_{I_2} = K_2 C_{HI}^2$

Откуда $K_1 / K_2 = C_{HI}^2 / C_{H_2} C_{I_2} = K_p$

Константа равновесия равна отношению концентрации продукта реакции к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов.

Для равновесных процессов

$$0 < K_p < \infty$$

K_p не зависит от концентрации веществ. Зависит от природы и температуры.

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Смещение равновесия происходит по принципу Ле Шателье:

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, которое ослабляет влияние воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

1. Увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону увеличения концентрации продуктов реакции. И наоборот.

2. Увеличение давления смещает равновесие в сторону уменьшения объема системы.

3. Влияние температуры: увеличение температуры смещает равновесие в сторону того процесса, который сопровождается поглощением тепла.



ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ



Условие равновесия: $\Delta G = 0$; а $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

G – энергия Гиббса (дж/моль),

H – энтальпия (дж/моль),

S – энтропия (дж/моль·К)

Связывание гемоглобином кислорода с образованием оксигемоглобина происходит по уравнению:



$$K_p = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]} = 1300$$

Увеличение $[\text{O}_2]$ приводит к связыванию O_2 с Hb и смещению равновесия вправо, т.е. в сторону образования HbO_2 и наоборот.

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Кислотно – основной баланс организма нарушается при нарушении баланса между кислотой и основанием:



Если в результате реакции образуется газ, нерастворимое или малодиссоциируемое вещество, которые покидают сферу реакции, равновесие смещается вправо.



Данная реакция используется при приготовлении рентгеноконтрастного препарата BaSO_4

Умение пользоваться принципом Ле Шателье позволяет прогнозировать изменения в организме, вызванные внешним воздействием.

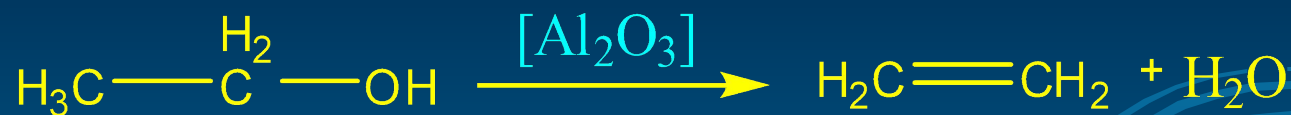
Каталитические реакции

Катализ — процесс изменения скорости реакции при помощи катализаторов.

Реакции, проходящие с участием катализаторов называют **каталитическими**.

Катализатор это вещество, которое изменяет скорость химической реакции, но само при этом не расходуется.

Катализ обладает специфичностью:



Ферменты.



Eduard Buchner,
1860–1917



James Sumner,
1887–1955



J. B. S. Haldane,
1892–1964

Ферменты – белковые молекулы, способные ускорять протекание биохимических реакций. Кроме ферментов-белков существуют так называемые рибозимы – РНК, способные осуществлять катализ.

Активный центр – это участок фермента на котором происходит связывание и превращение молекулы субстрата.

E - фермент

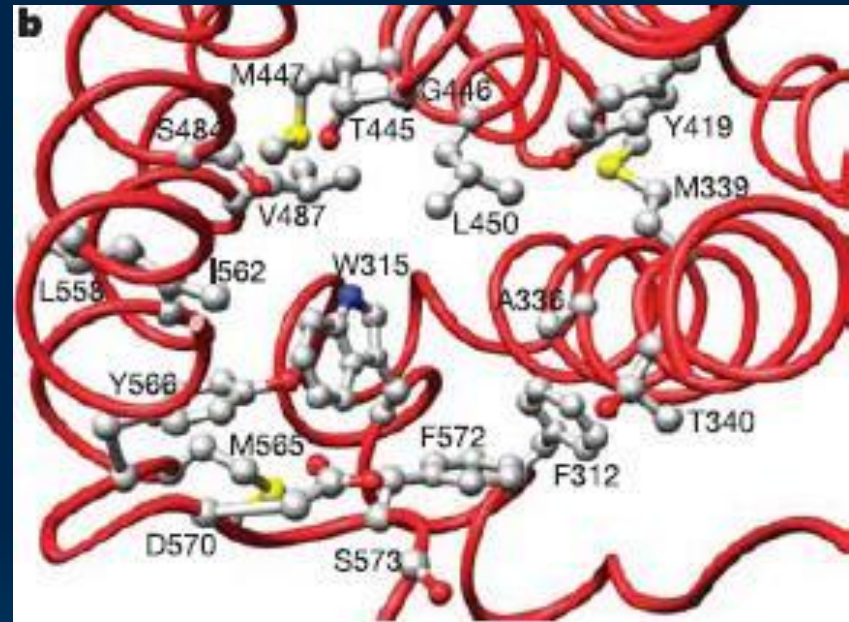
P - продукт

S – субстрат

I - ингибитор

[ES] – фермент-субстратный
Комплекс

[EP] – фермент-продуктный
комплекс



Факторы, влияющие на активность фермента

Концентрация субстрата.

В 1913г. Михаэлис и Ментен предложили уравнение

$$v = v_{\max} [S] / K_m + [S]$$

K_m - константа Михаэлиса.

Лимитирующим фактором протекания реакции, является образование фермент-субстратного комплекса.

K_m = концентрации субстрата при которой скорость реакции равна $1/2$ скорости максимальной.

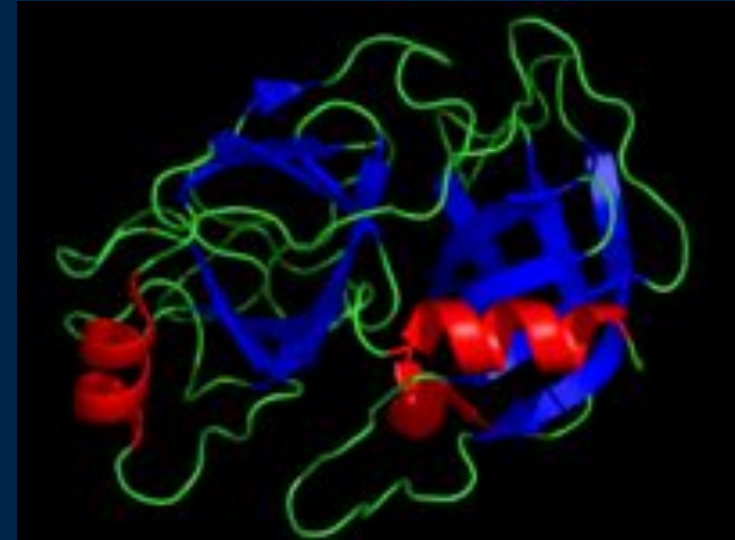
Специфичность ферментов:

- высокоспецифичные;
- низкоспецифичные;
- **неспецифичные.**

Большинство ферментов высокоспецифичные, т.к. превращают 1 субстрат.

Низкоспецифичные работают с группой СХОДНЫХ веществ.

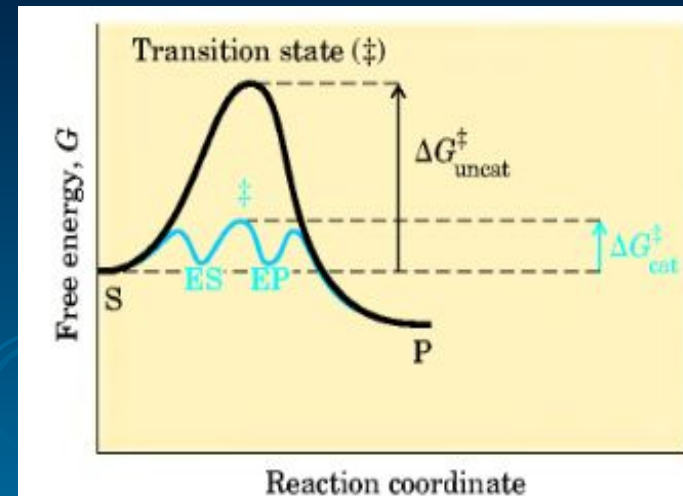
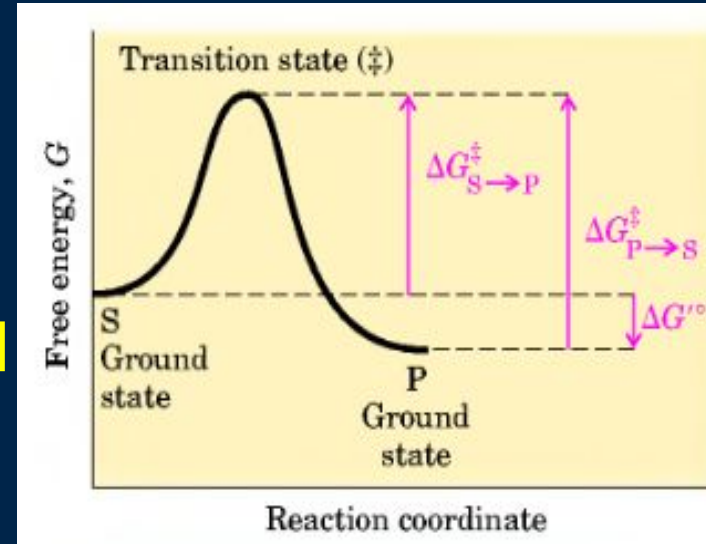
Неспецифичные превращают вещества различных групп.



трипсин

Механизм действия ферментов

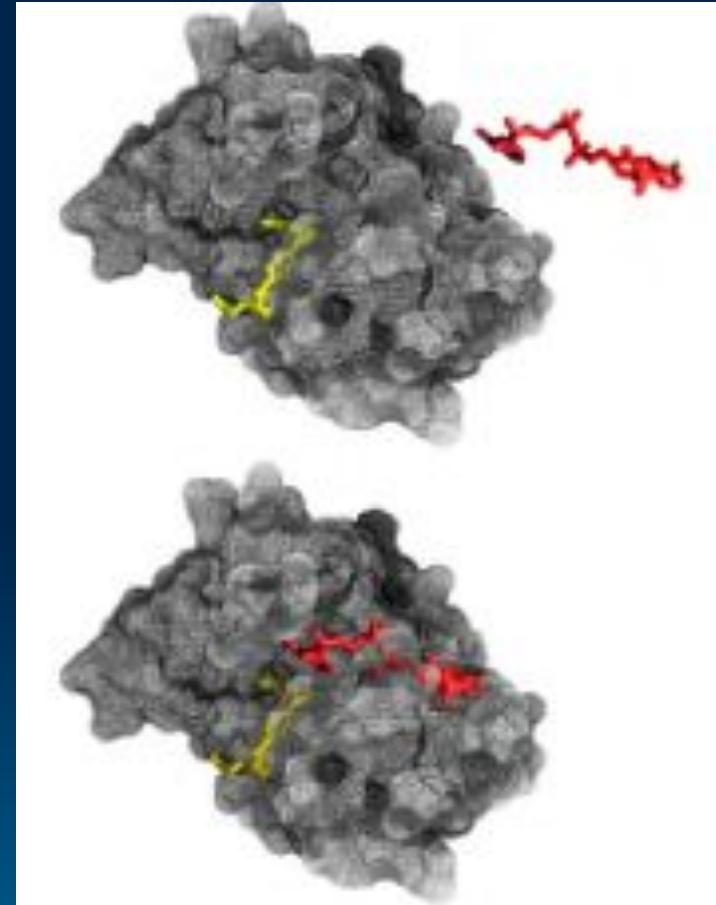
Классические катализаторы действуют за счет энергии активации. Катализаторы не меняют ΔG они снижают энергию активации. Снижение энергии активации увеличивает количество молекул, способных преодолеть энергетический барьер.



Снижение энергии активации достигается за счет:

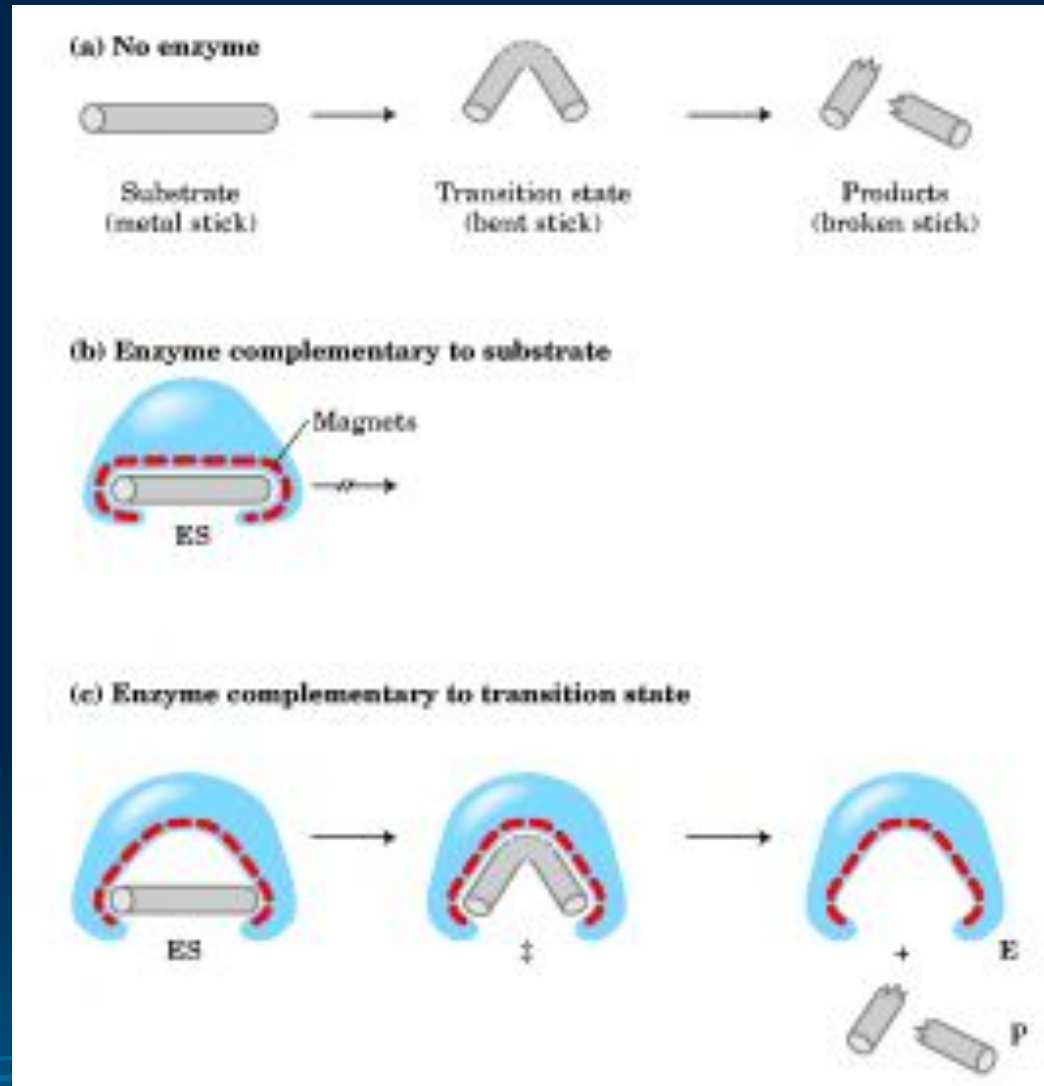
1. Ориентации субстратов.

2. Теория стерического взаимодействия. Фишер предположил, что активный центр фермента пространственно соответствует молекуле субстрата. За счет своей пространственной специфичности фермент и субстрат ориентируются специфично.



3. Теория индуцированного соответствия.

Предложил Кошланд. После образования комплекса фермент-субстрат, в молекуле фермента могут наблюдаться некие конформационные изменения, которые индуцируют соответствующие изменения в молекуле субстрата.



4. образование промежуточных комплексов.

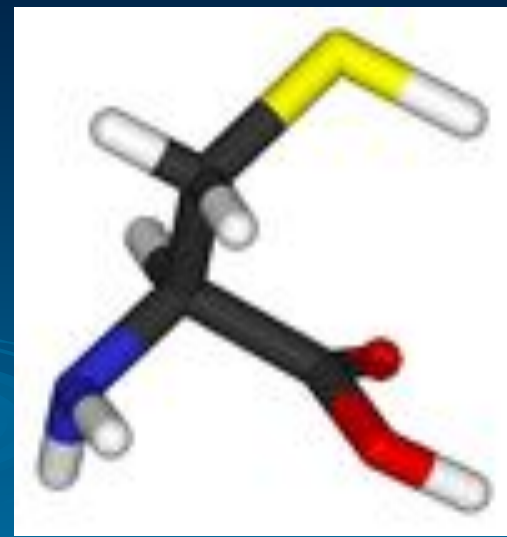
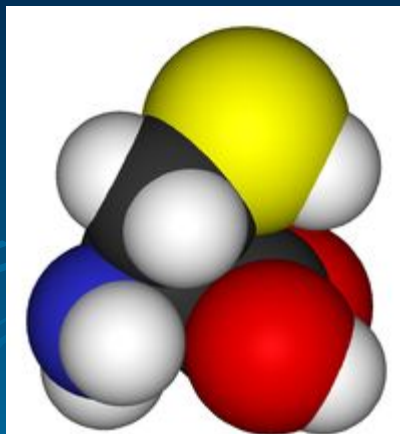
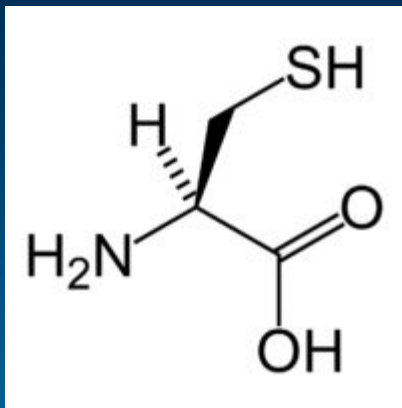
а) кислотно-основный катализ.

В ферменте донорами протонов могут являться аминокислотные остатки цистеина, глутамата, аспартата, лизина, гистедина. Акцепторами протонов являются те же самые группы но в депротонированной форме.

б) ковалентный катализ.

При нем субстрат или его часть образуют устойчивые ковалентные связи с молекулой фермента.

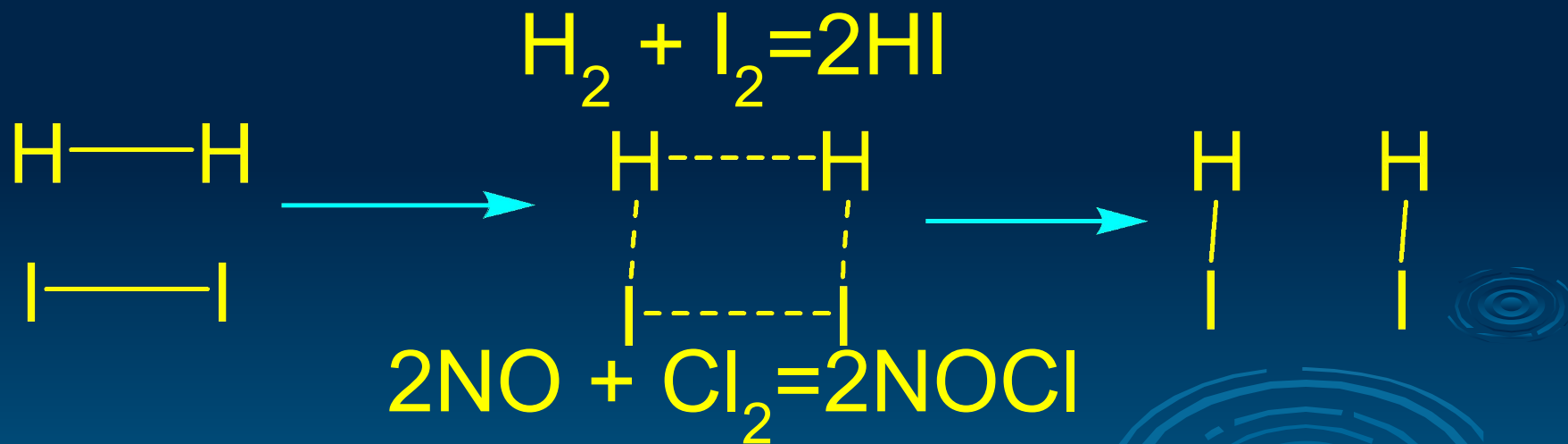
в) нуклеофильная-электрофильная атака



Механизмы химических реакций

В реакции могут принимать участие атомы, молекулы, радикалы или ионы. Различают: простые, ионные и радикальные реакции.

Простыми называются реакции, протекающие между молекулами:



Энергия активации составляет 150-450 кДж/моль.

Механизмы химических реакций

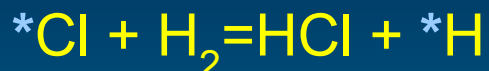
Цепные реакции. Радикальные реакции протекают по цепному механизму. Их особенность заключается в том, что один первичный акт активации приводит к превращению огромного числа молекул исходных веществ в радикалы. Например, реакция



протекает по радикально-цепному механизму при нагревании или освещении светом. За счет поглощения кванта света ($h\nu$) молекула Cl_2 диссоциирует на свободные радикалы - атомы хлора:



Атом-радикал *Cl затем реагирует с молекулой водорода, образуя молекулу HCl и атом радикал *H . Последний взаимодействует с молекулой Cl_2 , образует HCl и атом-радикал *Cl и т.д.



На каждый поглощенный квант света образуется до 100 000 молекул HCl

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Фотохимические реакции - это те реакции, которые происходят с поглощением световой энергии

Например, фотосинтез глюкозы:

