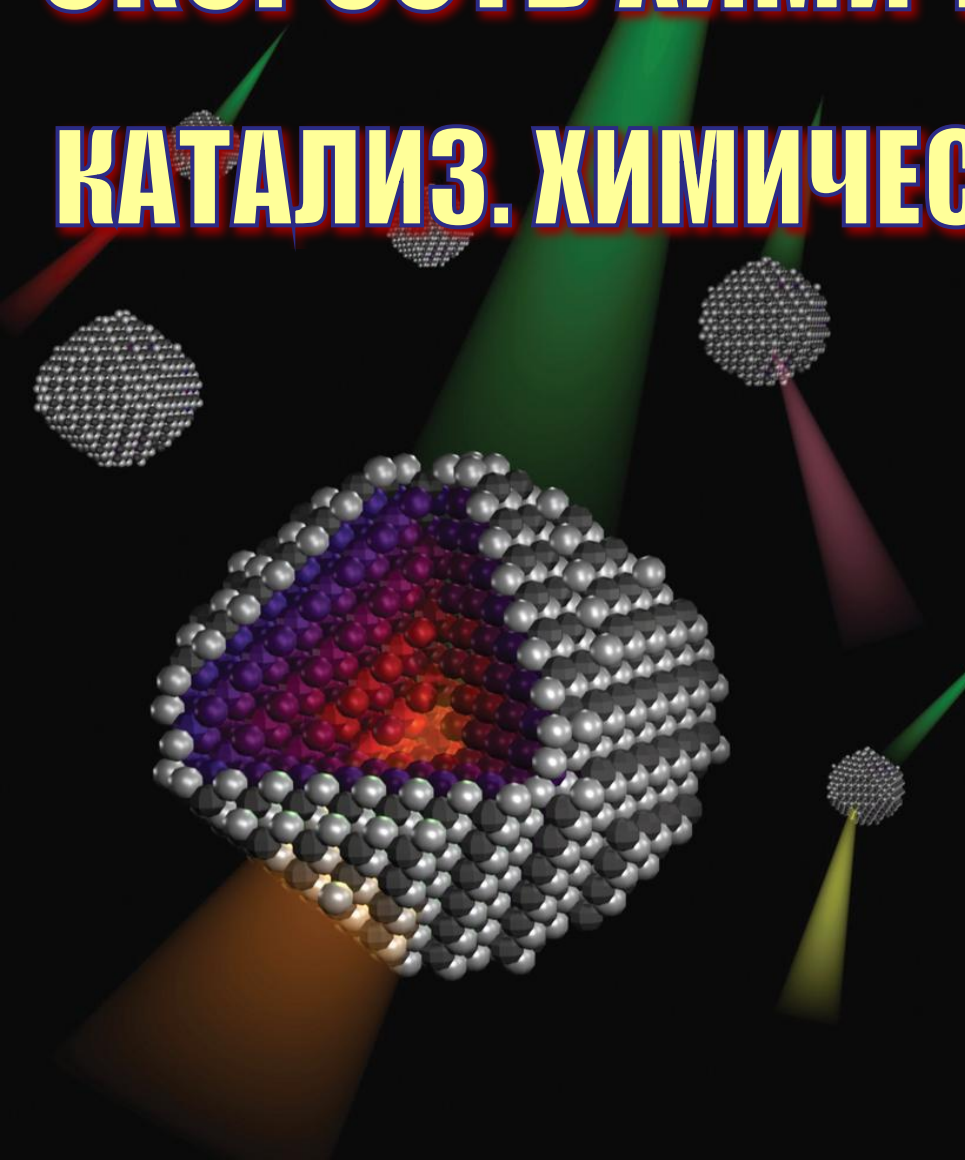


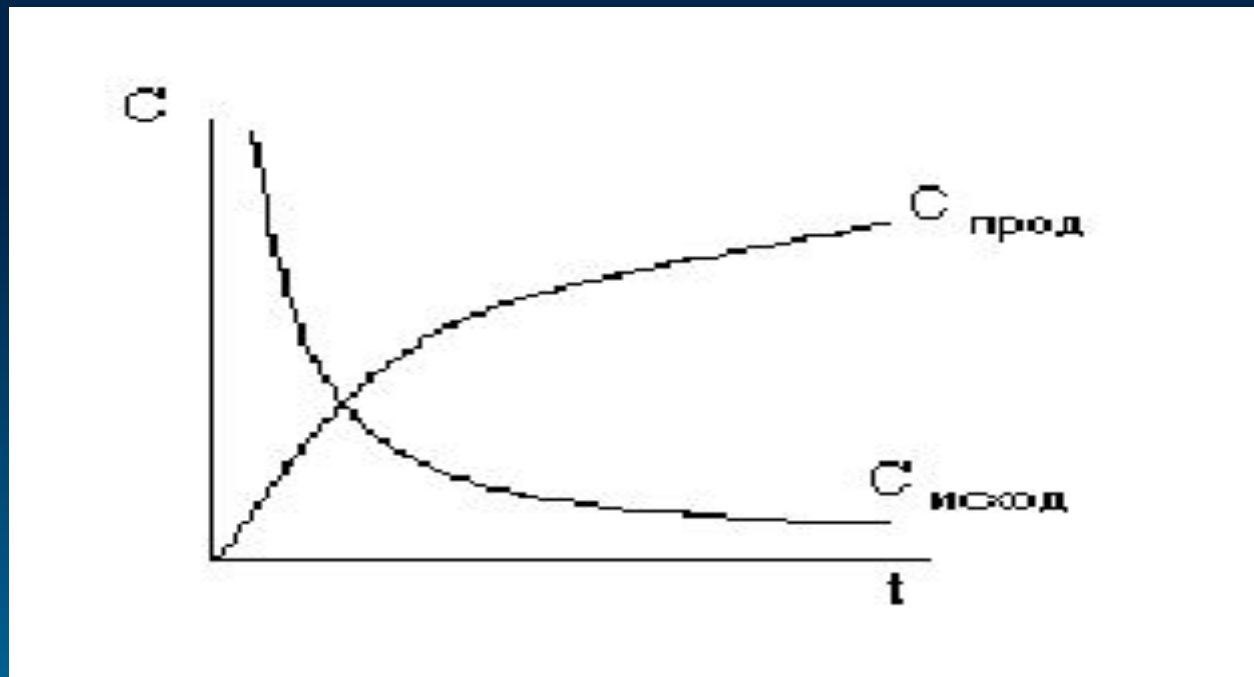
**СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.**

**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  $\gamma$  – 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  $10^0\text{C}$  выше, чем начальная скорость  $v_{t_1}$ ;

$\gamma$  – коэффициент Вант – Гоффа;

$t_2$  – температура на  $10^0\text{C}$  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.*

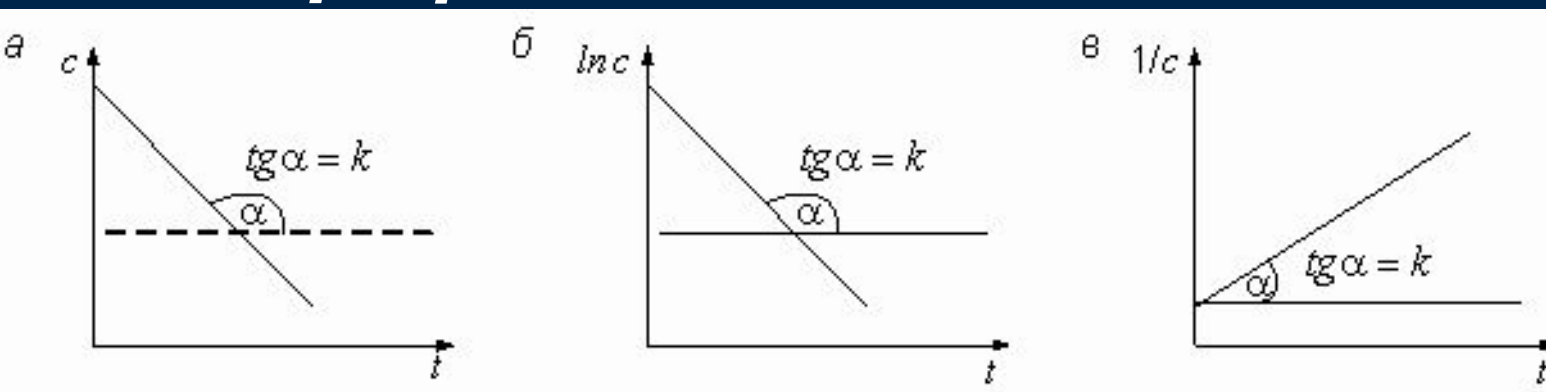
$$I \text{ _пор. _} K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \text{сек}^{-1}$$

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

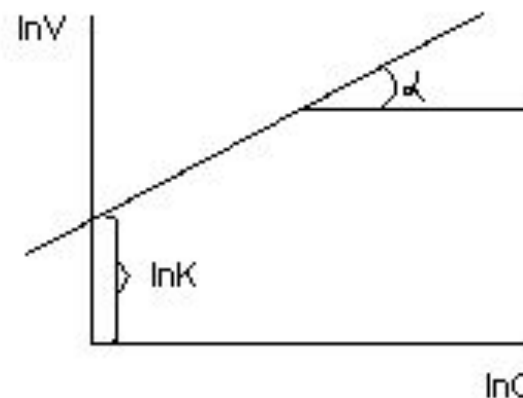
$$III \text{ _пор. _} K = \frac{1 \cdot 3}{t_{1/2} \cdot C_o} \cdot \frac{1}{\text{сек}} \cdot \left( \frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^2$$

# 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;

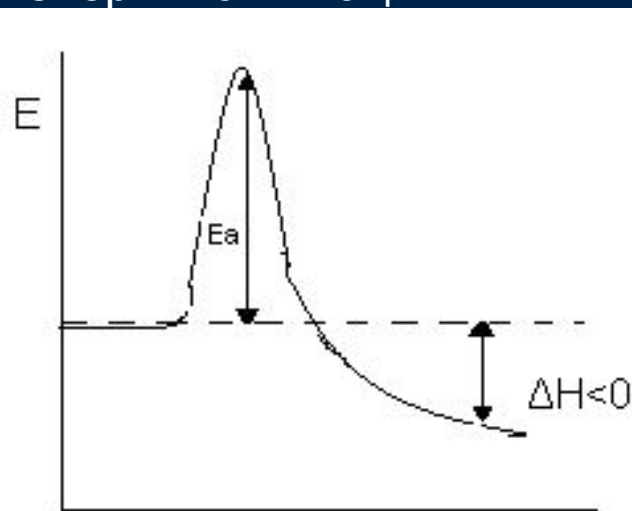
**A** — постоянная величина или общее число столкновений;

**e** — основание натурального логарифма;

**R** — газовая постоянная;

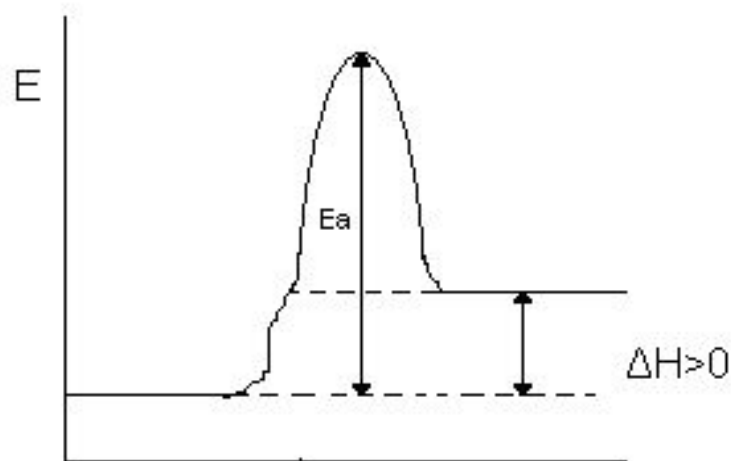
**T** — температура;

**E<sub>a</sub>** — энергия активации.



ход реакции

экзотермический процесс



ход реакции

эндотермический процесс

# Принцип необратимости химических реакций

Необратимо идут реакции приводящие:  
к образованию газообразных веществ:



к образованию осадка:

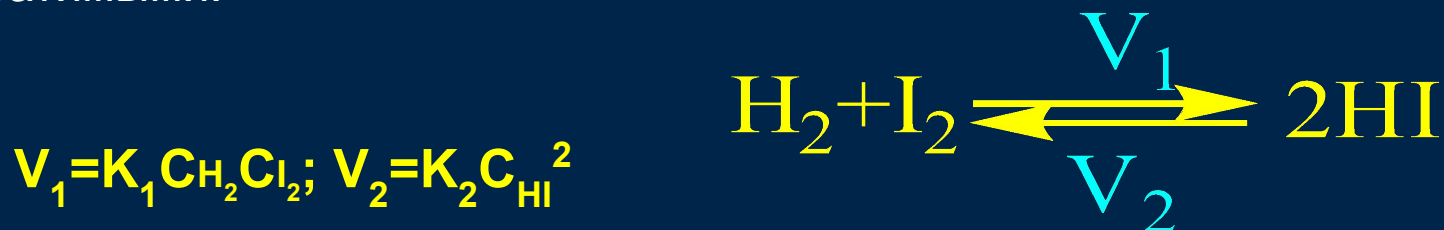


или малодиссоциирующего соединения:



## 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  $\text{O}_2$  с  $\text{Hb}$  и смещению равновесия вправо, т.е. в сторону образования  $\text{HbO}_2$  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  $\text{BaSO}_4$

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

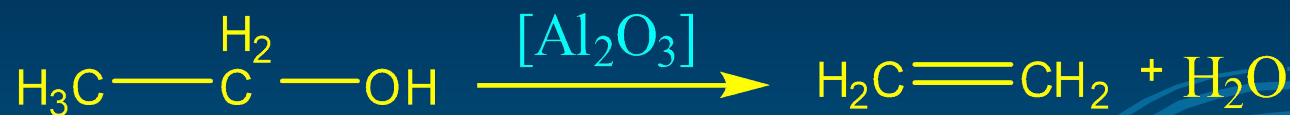
# Каталитические реакции

**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

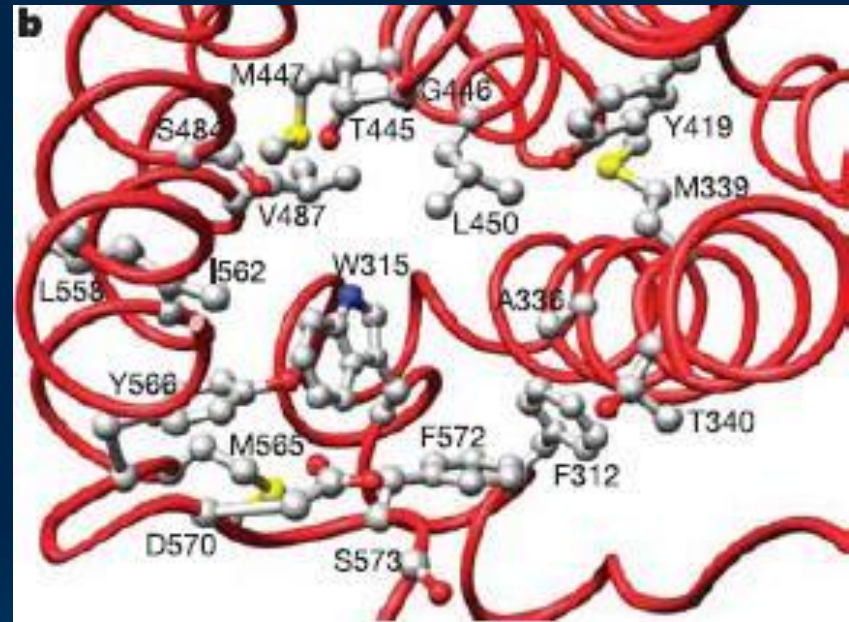
P - продукт

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.

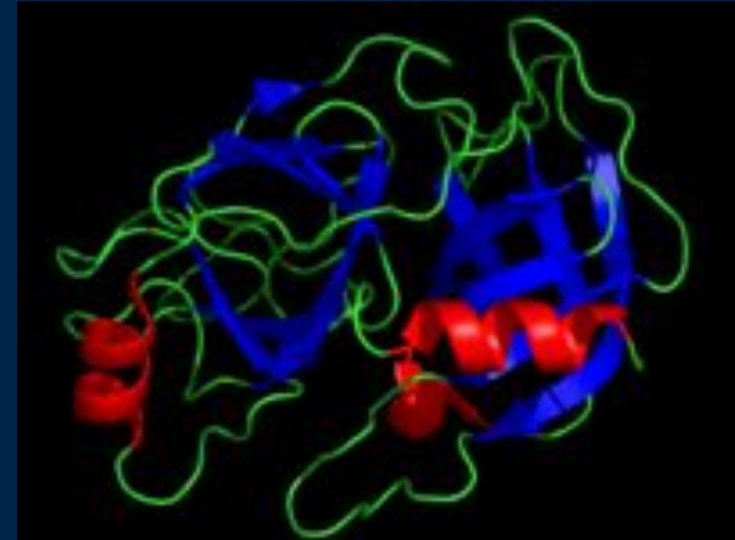
# Специфичность ферментов:

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

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

**Низкоспецифичные работают с группой СХОДНЫХ веществ.**

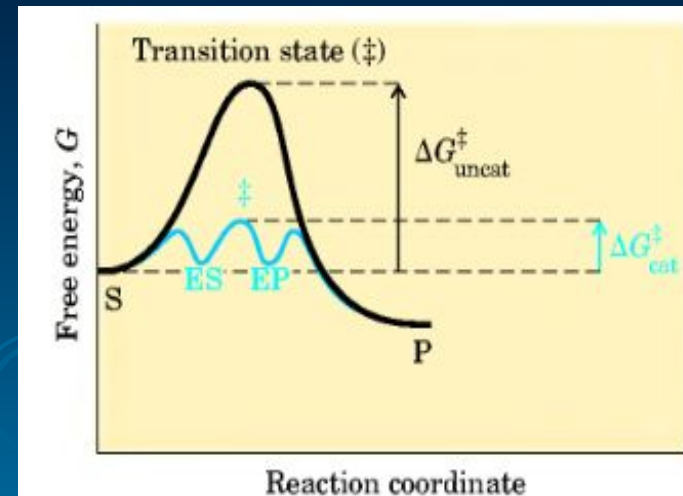
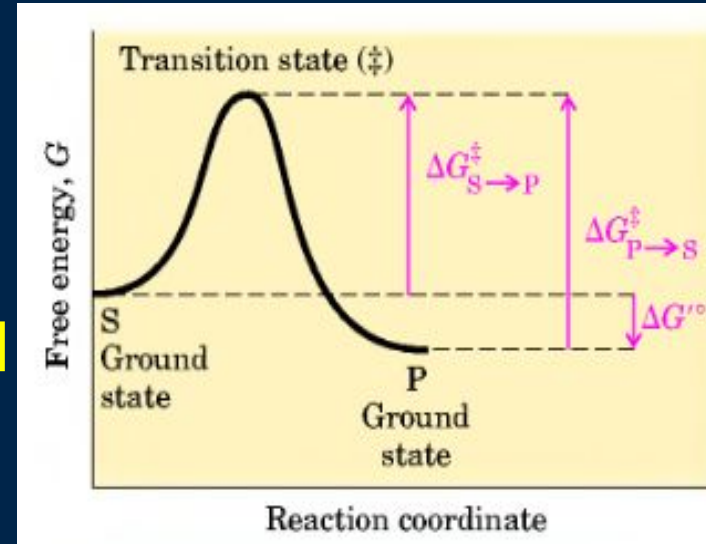
**Неспецифичные превращают вещества различных групп.**



трипсин

# Механизм действия ферментов

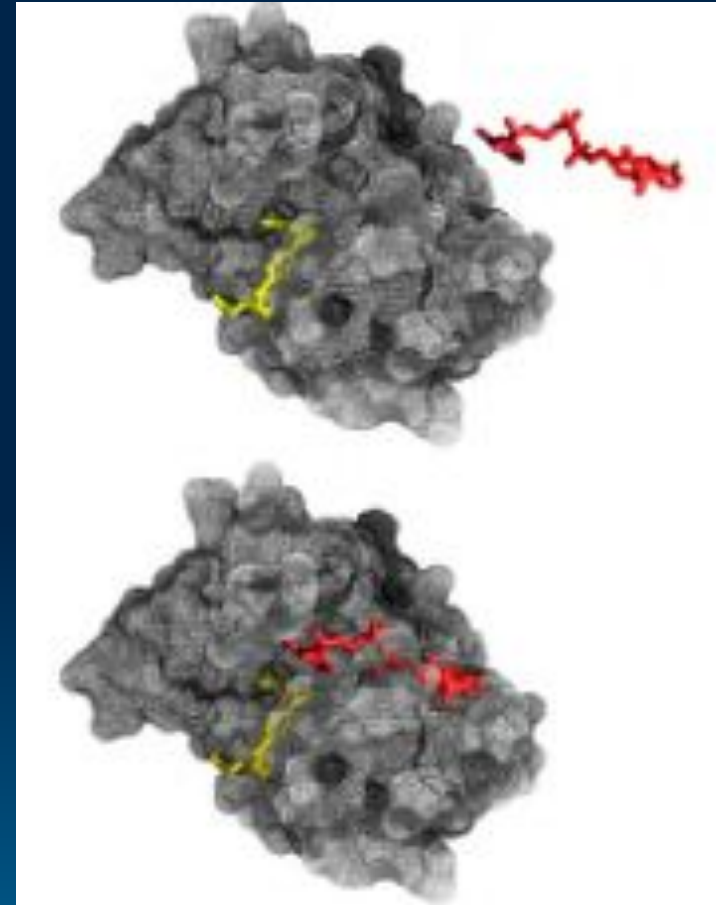
Классические катализаторы действуют за счет энергии активации. Катализаторы не меняют  $\Delta G$  они снижают энергию активации. Снижение энергии активации увеличивает количество молекул, способных преодолеть энергетический барьер.



# *Снижение энергии активации достигается за счет:*

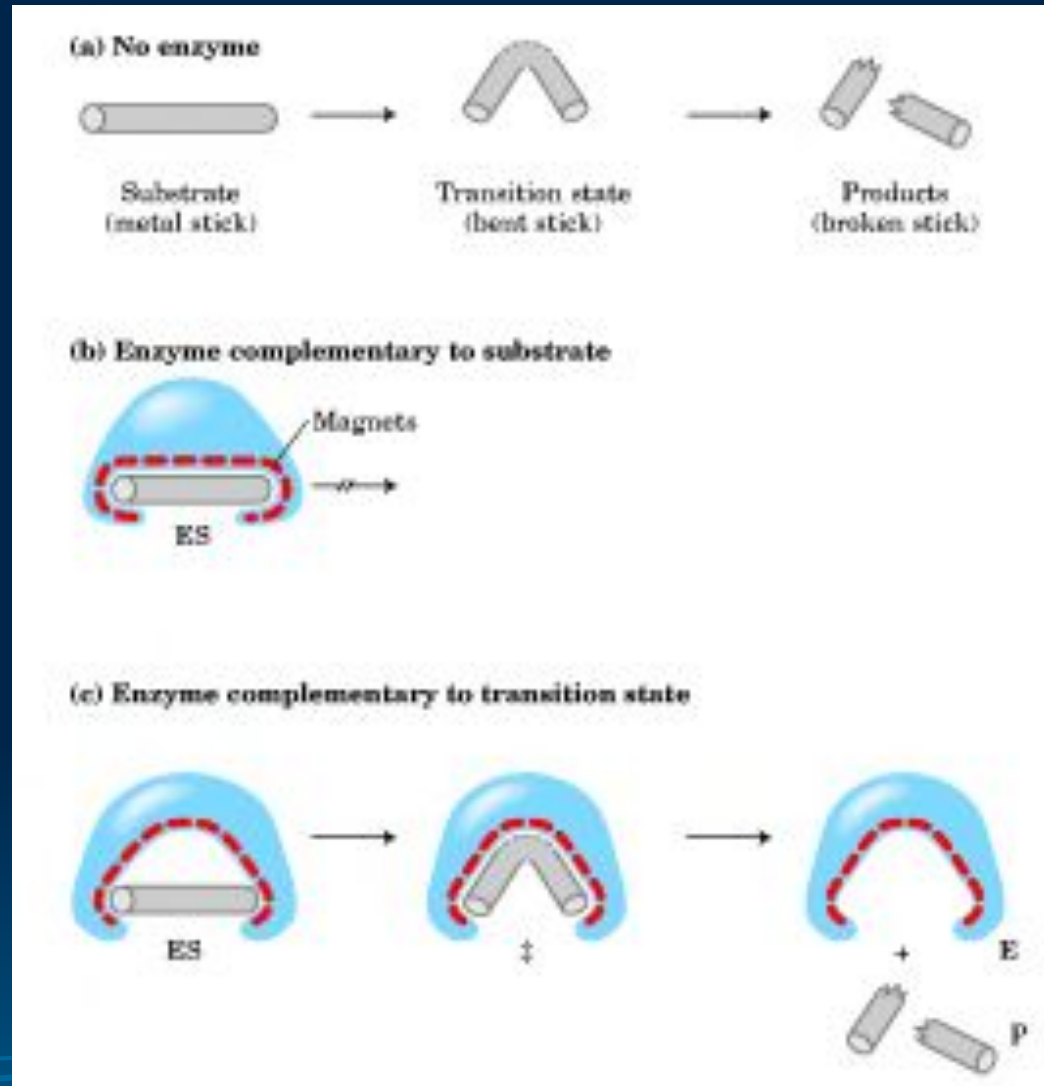
1. Ориентации субстратов.

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.

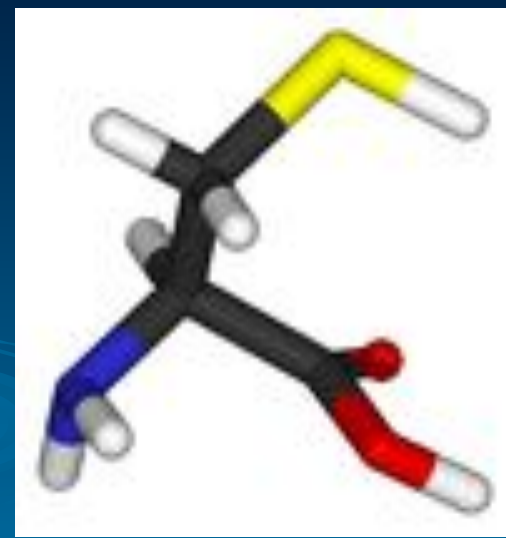
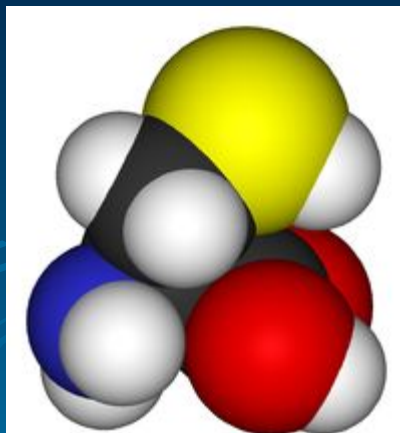
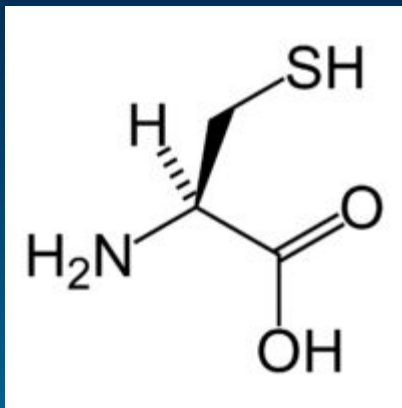
##### а) кислотно-основный катализ.

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.

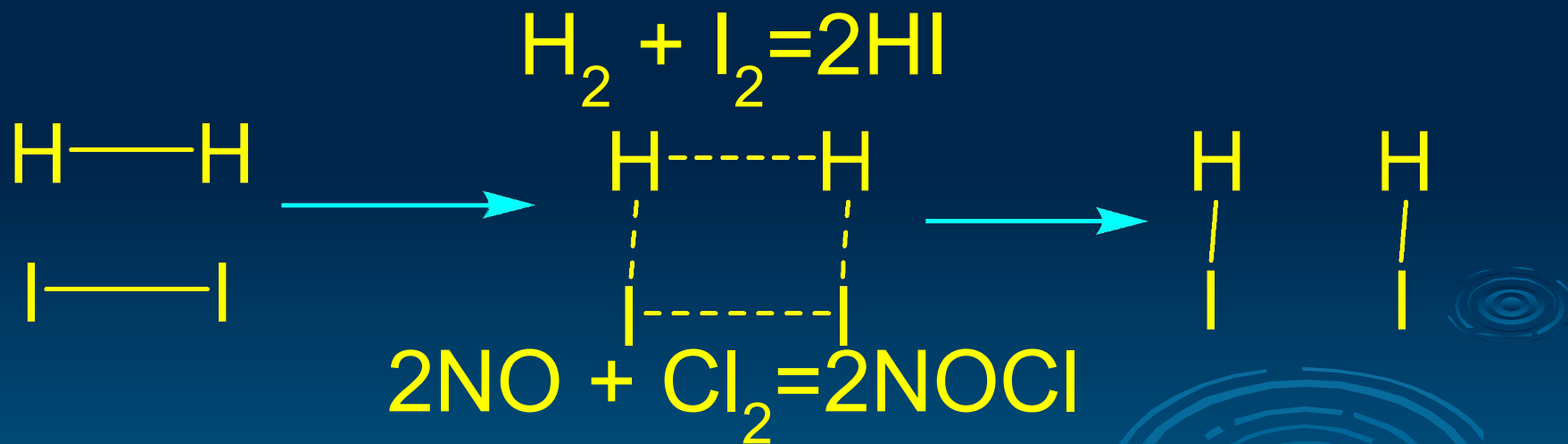
##### в) нуклеофильная-электрофильная атака



# 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

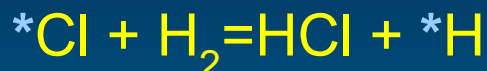
Цепные реакции. Радикальные реакции протекают по цепному механизму. Их особенность заключается в том, что один первичный акт активации приводит к превращению огромного числа молекул исходных веществ в радикалы. Например, реакция



протекает по радикально-цепному механизму при нагревании или освещении светом. За счет поглощения кванта света ( $h\nu$ ) молекула  $\text{Cl}_2$  диссоциирует на свободные радикалы - атомы хлора:



Атом-радикал  $\text{*Cl}$  затем реагирует с молекулой водорода, образуя молекулу  $\text{HCl}$  и атом радикал  $\text{*H}$ . Последний взаимодействует с молекулой  $\text{Cl}_2$ , образует  $\text{HCl}$  и атом-радикал  $\text{*Cl}$  и т.д.



На каждый поглощенный квант света образуется до 100 000 молекул  $\text{HCl}$

# ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

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

Например, фотосинтез глюкозы:

