

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ И ПОРЯДОК РЕАКЦИИ. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ

## Лекция №6

Лектор: канд. хим. наук., доцент  
Иванова Н.С.



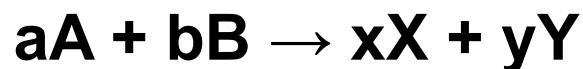
## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КИНЕТИКИ

**Кинетика** – раздел химии, изучающий механизмы химических реакций и скорости их протекания.

**Скорость** – изменение концентрации (моль/л) реагирующих веществ в единицу времени (сек., мин., час).

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КИНЕТИКИ

Для реакции в общем виде



скорость описывается **кинетическим уравнением:**

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c(A)}{\Delta t} = \frac{\Delta c(X)}{\Delta t}$$

Выражение для  
средней скорости

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

Выражение для истинной  
скорости

## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ

**1. Природа** реагирующих веществ: определяется видом частиц (атомы, молекулы, ионы).

**2. Концентрация** реагирующих веществ: описывается законом действующих масс (ЗДМ)

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b,$$

где  $k$  – const скорости реакции.

# ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ

3. Температура: описывается правилом Вант-Гоффа

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Для химических реакций

$\gamma = 2-4$ , для ферментативных

$\gamma = 7-9$ .



Якоб Хендрик Вант-Гофф  
(1852-1911)

# ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ АКТИВНЫХ СОУДАРЕНИЙ

Для эффективного  
взаимодействия частицы  
должны:

1. столкнуться;
2. иметь благоприятную ориентацию;
3. обладать достаточной энергией.



СВАНТЕ АВГУСТ АРРЕНИУС  
(1859-1927)

## ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $E_a$  (кДж/моль) – энергия активации.

**$E_a$**  – минимальная энергия частиц, достаточная для того, чтобы частицы вступили в реакцию.

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

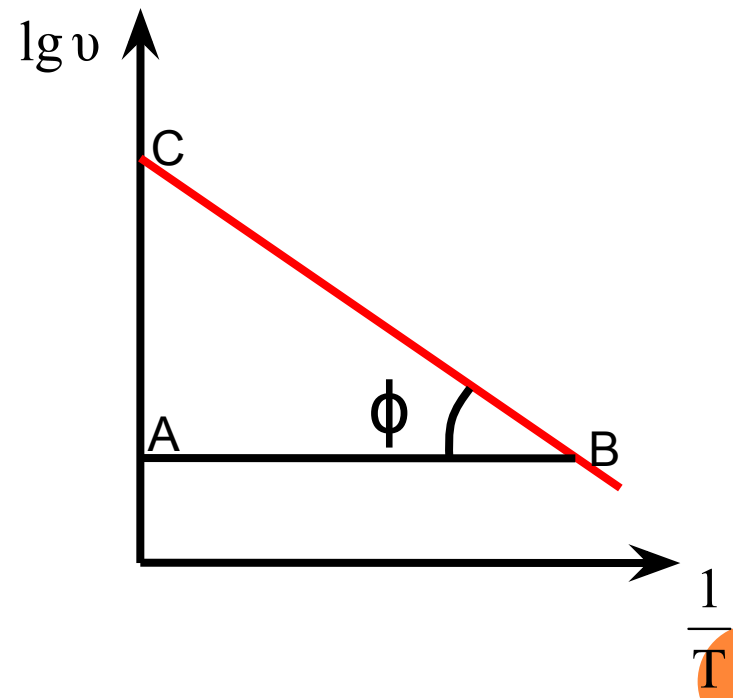
Уравнение Аррениуса

## СПОСОБЫ РАСЧЁТА $E_a$

1. По уравнению Аррениуса.

2. Графический

$$\operatorname{tg}\varphi = -\frac{E_a}{2,3R}$$





## МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ РЕАКЦИИ

Число молекул реагентов, участвующих в простой одностадийной реакции, состоящей из одного элементарного акта, называется **МОЛЕКУЛЯРНОСТЬЮ** реакции.

Мономолекулярная реакция:  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3\cdot$

Бимолекулярная реакция:  $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

Пример относительно редкой тримолекулярной реакции:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Молекулярность связана с механизмом  
реакции!

## Порядок РЕАКЦИИ – ...

...  $\sum$  всех показателей степеней концентраций реагирующих веществ в ЗДМ.

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b ; \quad \Pi = a + b$$

Порядок реакции по веществу А равен а.

**Порядок реакции** отражает общую зависимость скорости от концентрации и часто не совпадает с молекулярностью.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ 0, I и II ПОРЯДКА

П	Кинетическое уравнение в интегральной форме	Единицы измерения k	Период полупревращения
0	$k = \frac{c_0 - c}{t}$	моль · л <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>	$\tau = \frac{c_0}{2k}$
I	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$	с <sup>-1</sup>	$\tau = \frac{\ln 2}{k}$
II	$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$	моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup> · л	$\tau = \frac{1}{c_0 \cdot k}$

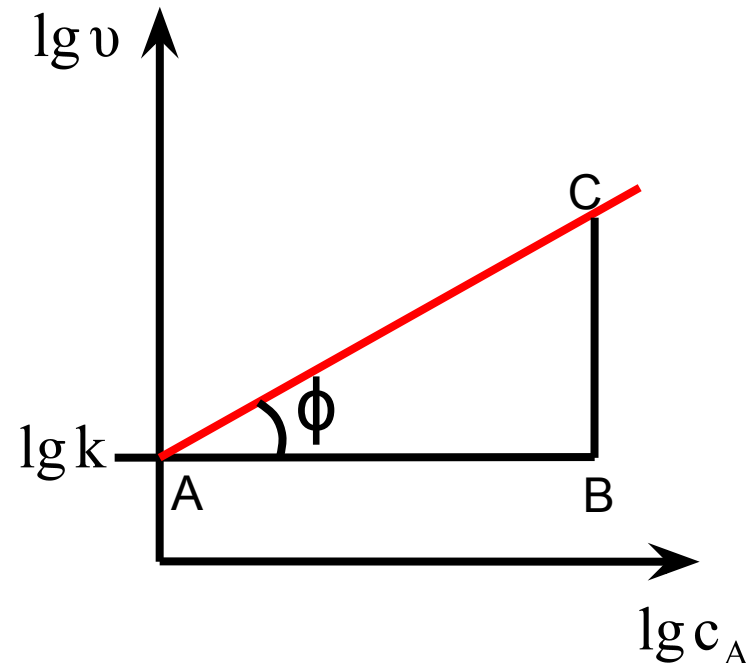
## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ $\Pi$

1. Метод изолирования Оствальда.

2. Метод подбора кинетических уравнений.

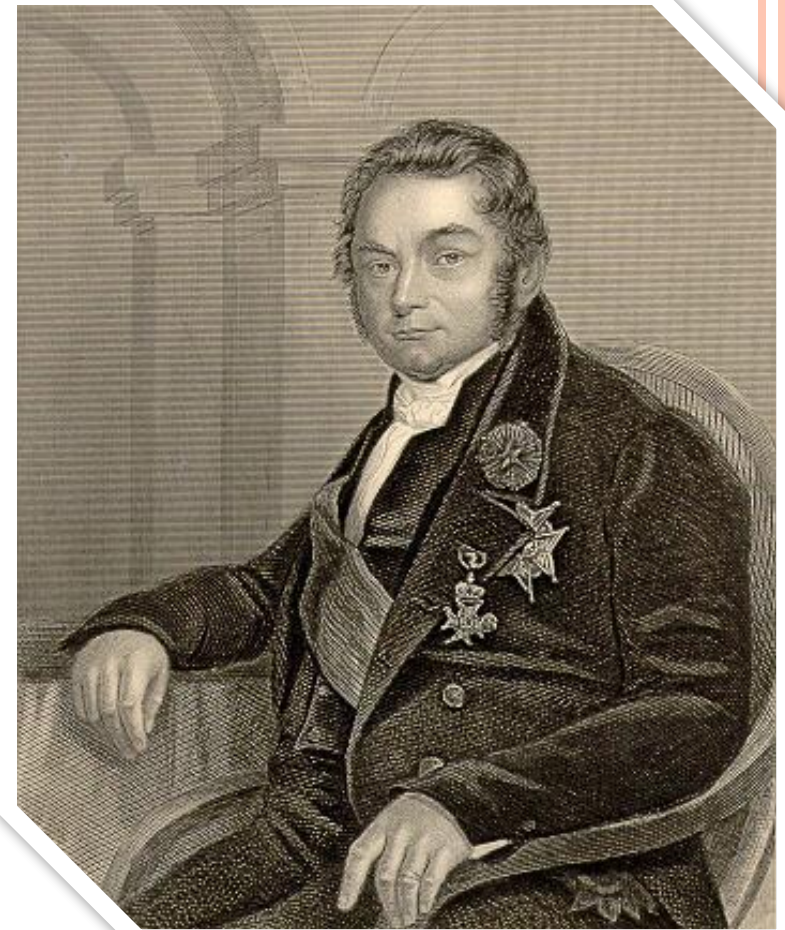
3. Графический

$$\operatorname{tg} \phi = \Pi$$



4. **Ката́лиз** (от греч. κατάλυσις, восходит к καταλύειν — разрушение) — явление изменения скорости химической или биохимической реакции в присутствии веществ, количество и состояние которых в ходе реакции не изменяются.

Термин «катализ» был введён в 1835 году шведским учёным Берцелиусом.



Йёнс Якоб Берцелиус  
(1779–1848)

## КАТАЛИЗАТОР — ...

...вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции.

В отношении катализатора выполняются 2 условия:

1. катализатор ускоряет реакцию, для которой  $\Delta G < 0$ .

2. Катализатор не смещает химического равновесия, т.е. не влияет на  $K_p$ .

# Виды катализа

**1. Гомогенный катализ** — катализатор находится в одной фазе с субстратом. Характерным примером является кислотно-основной катализ, который реализуется в организме при гидролизе жиров, спиртовом и молочном брожении, окислении  $C_6H_{12}O_6$  и т. п. Скорость определяется по формуле:

$$k_{Kt} = A_k \cdot c_{Kt}$$





# ВИДЫ КАТАЛИЗА

**2. Гетерогенный катализ** – катализатор и субстрат находятся в разных фазах. Особенность таких катализаторов – наличие активных и аллостерических центров.

**Активный центр** – центр, обладающий каталитической активностью.

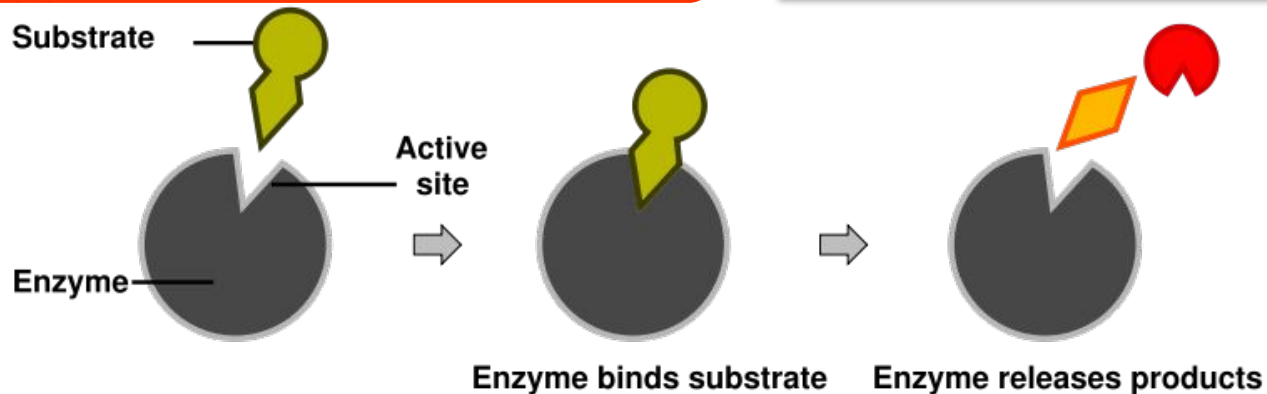
**Аллостерический центр** участвует в явлении, которое носит название индуцированная приспособляемость фермента к субстрату и наоборот.

## ВИДЫ КАТАЛИЗА

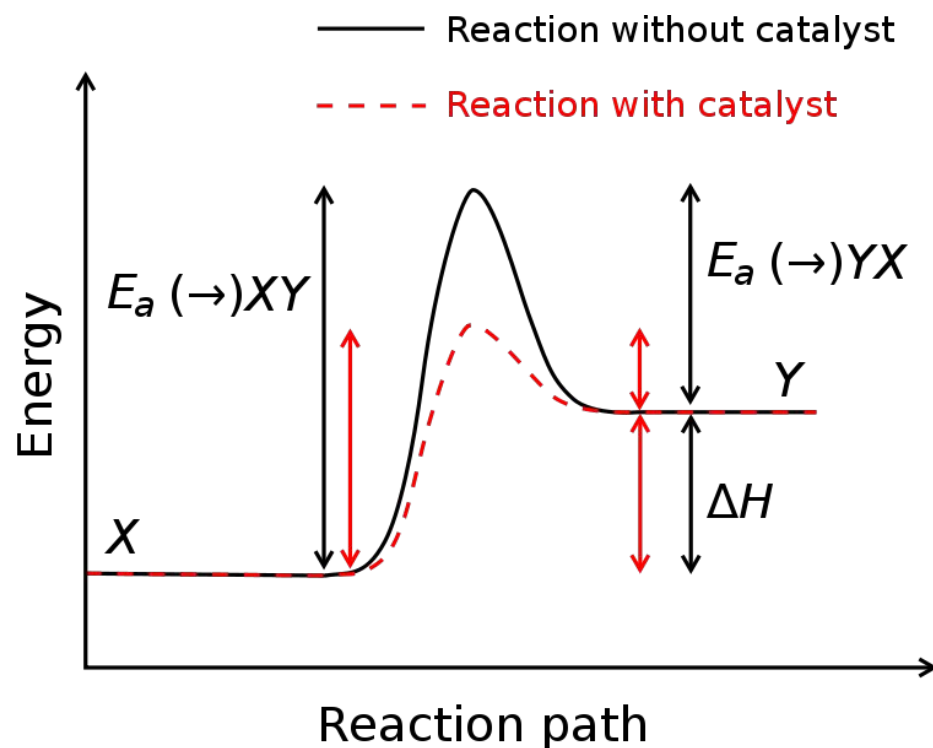
**3. Ферментативный катализ (биокатализ)** – ускорение биохимических реакций при участии белковых макромолекул, называемых ферментами (энзимами). Этот вид катализа относится к микрогетерогенному катализу, но имеет аналогии и с гомогенным катализом. Отличие ферментов от других катализаторов – высокая активность и селективность первых.

# Эмиль Герман Фишер (1852-1919)

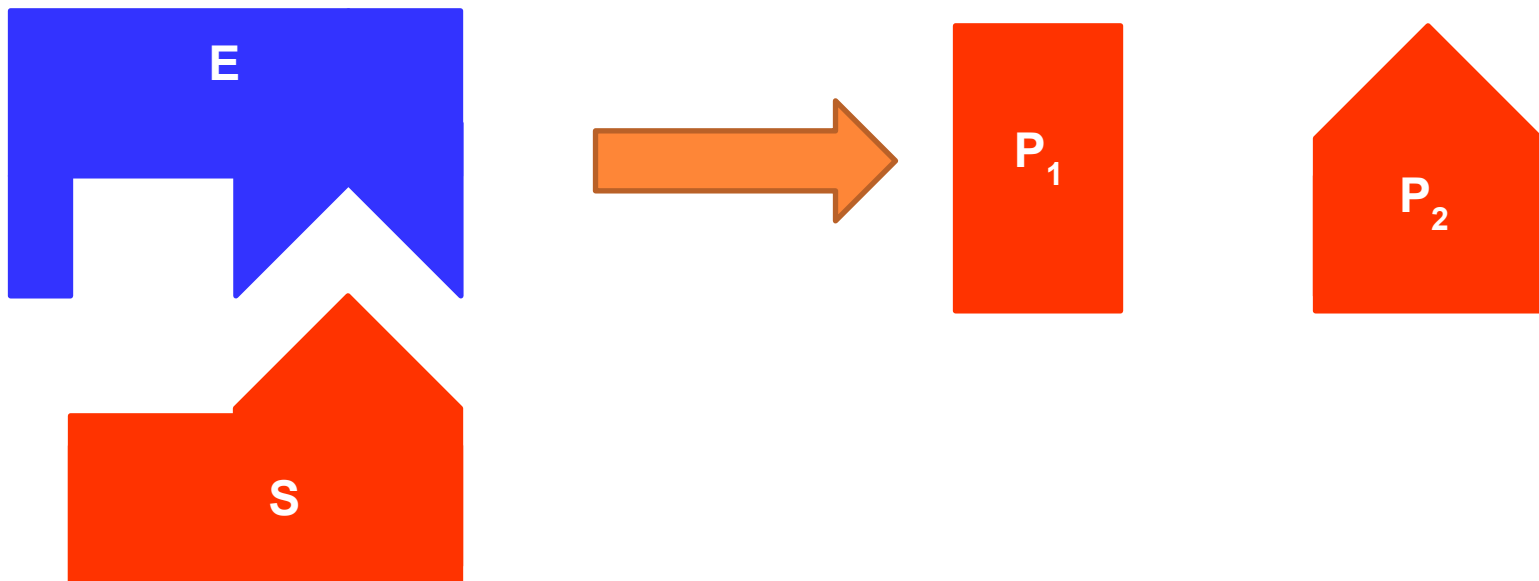
В 1890 г. предположил, что специфичность ферментов определяется точным соответствием формы активного центра фермента и структуры субстрата. Такая трактовка называется моделью «ключ-замок».



За счёт образования E-S комплекса, в котором перераспределены электроны в субстрате, уменьшается прочность разрываемых связей, значительно уменьшается  $E_a$ , а скорость реакции сильно возрастает.



Трактовка Фишера объясняет действие селективного фермента. Для неселективного фермента более реалистична индуцированная приспособляемость фермента к субстрату и наоборот. Неправильные субстраты — слишком большие или слишком маленькие — не подходят к активному центру, поэтому аллостерический центр «подгоняет» структуру субстрата под структуру активного центра.



# КИНЕТИЧЕСКАЯ РАБОТА ФЕРМЕНТА

**Уравнение Михаэлиса – Ментен** — описывает

зависимость скорости реакции, катализируемой ферментом, от концентрации субстрата и фермента. Простейшая кинетическая схема, для которой справедливо уравнение Михаэлиса:

Уравнение имеет вид:



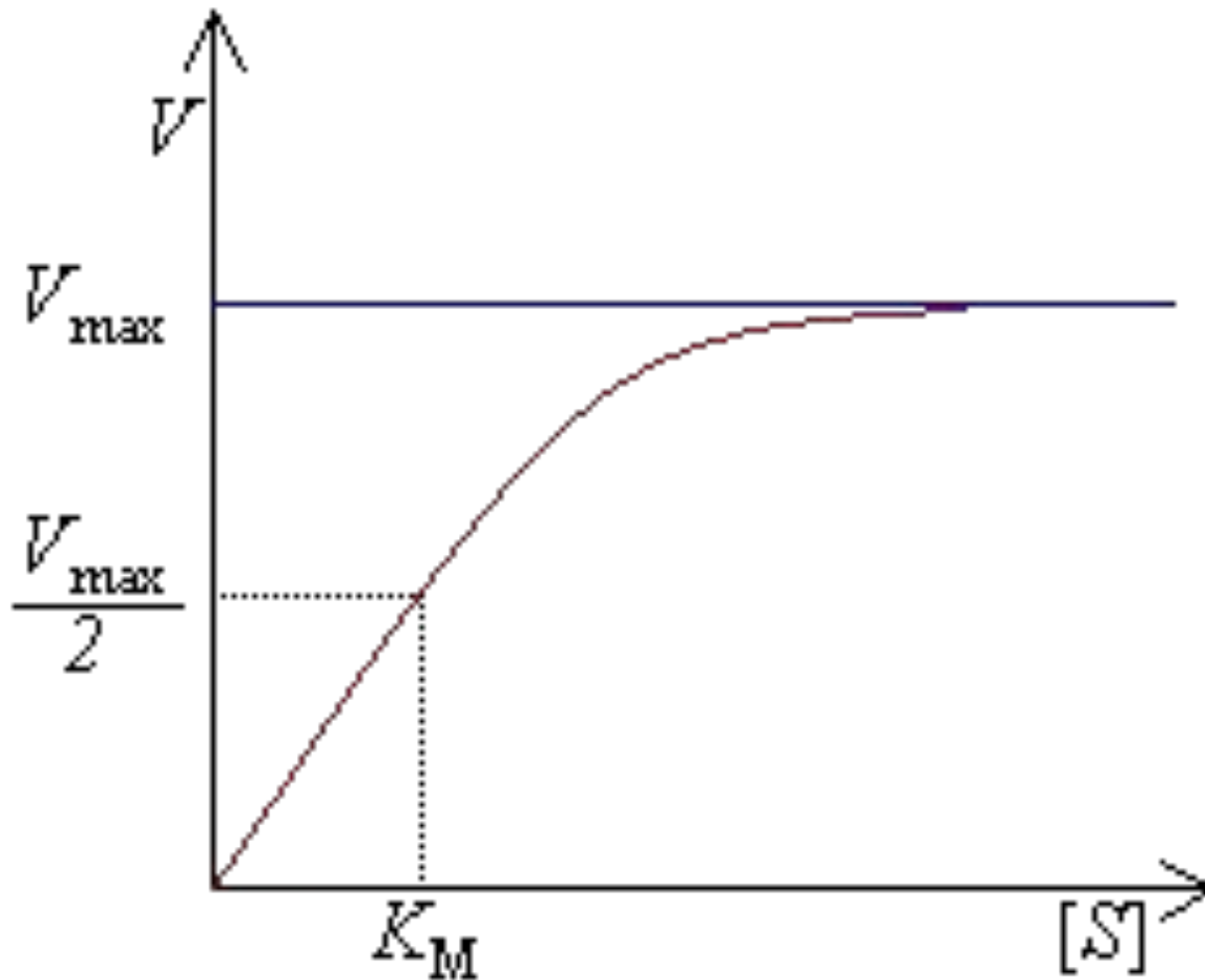
$$V = \frac{V_m [S]}{[S] + K_m}$$

где  $V_m$  — максимальная скорость реакции, равная  $k_{cat} E_0$ ;

$K_M$  — константа Михаэлиса, равная концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину от максимальной;

$S$  — концентрация субстрата.

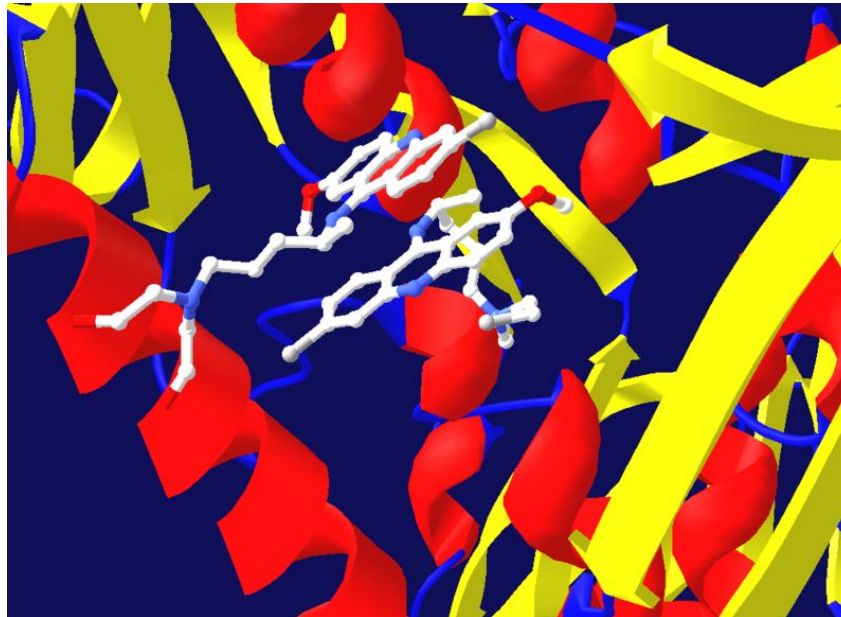
# ГРАФИЧЕСКОЕ ОТОБРАЖЕНИЕ УРАВНЕНИЯ МИХАЭЛИСА–МЕНТЕН



При низких  $[S]$  – реакция I порядка;  $V=k[S]$   
При высоких  $[S]$  – реакция 0 порядка;  $V=k[E]$

**Ингибитор** (лат. *inhibere* — задерживать) — вещество, замедляющее или предотвращающее течение различных химических реакций.

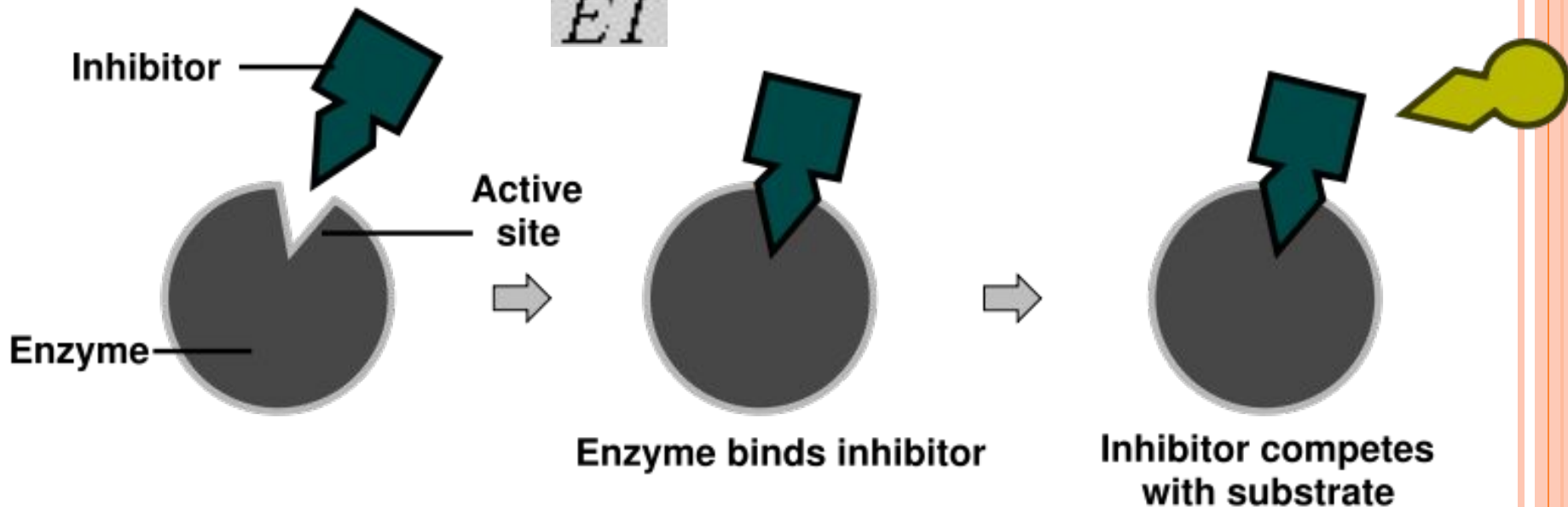
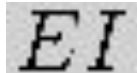
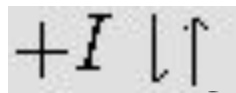
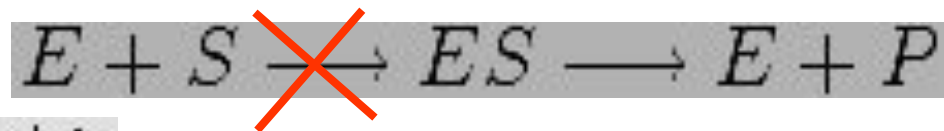
**Ферментативный ингибитор** — вещество, замедляющее протекание ферментативной реакции.



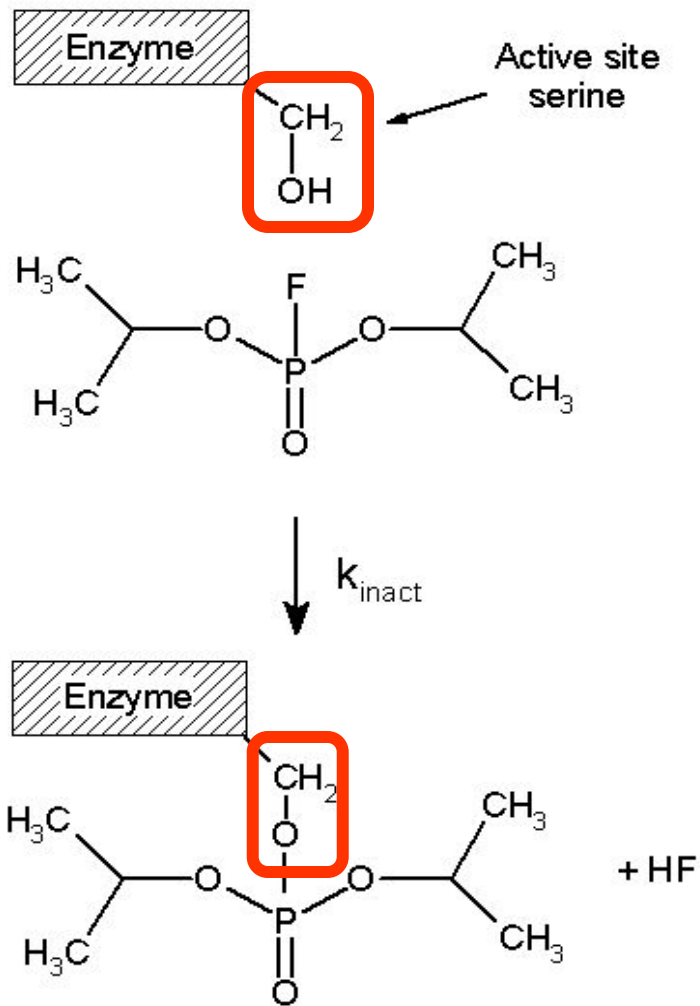


# КОНКУРЕНТНОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ

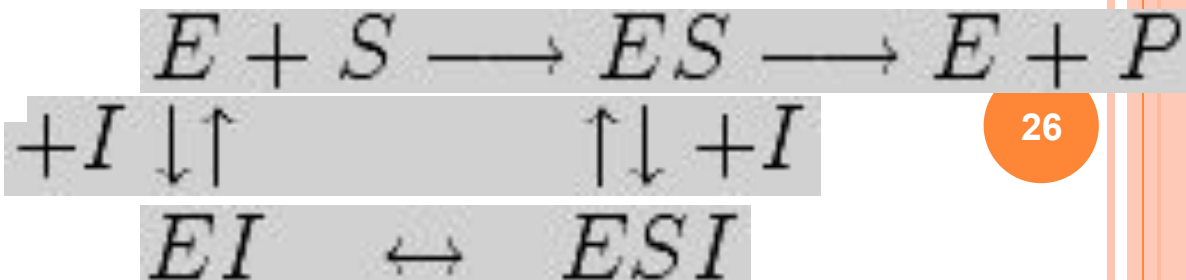
Ингибитор конкурирует с субстратом за активный центр фермента. В результате не образуется ES – комплекс и продукты реакции.

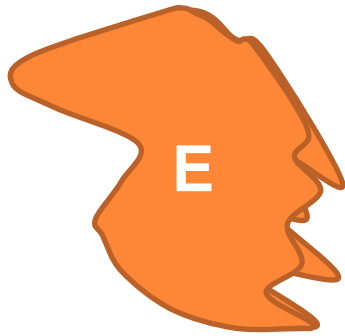
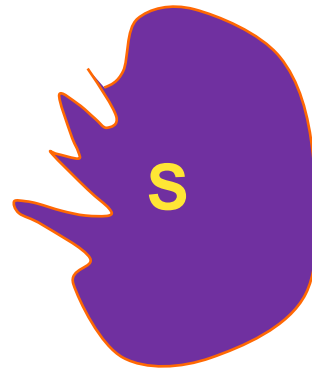


# НЕКОНКУРЕНТНОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ



Ингибитор не мешает связыванию субстрата с ферментом. Он способен присоединяться как к свободному ферменту, так и к фермент-субстратному комплексу с одинаковой эффективностью. Ингибитор вызывает такие конформационные изменения, которые не позволяют ферменту превращать субстрат в продукт, но не влияют на сродство фермента к субстрату.





**Спасибо за  
внимание!**