

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

Лекция №6

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



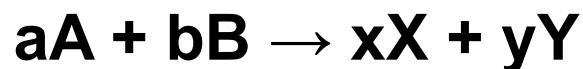
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КИНЕТИКИ

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.

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

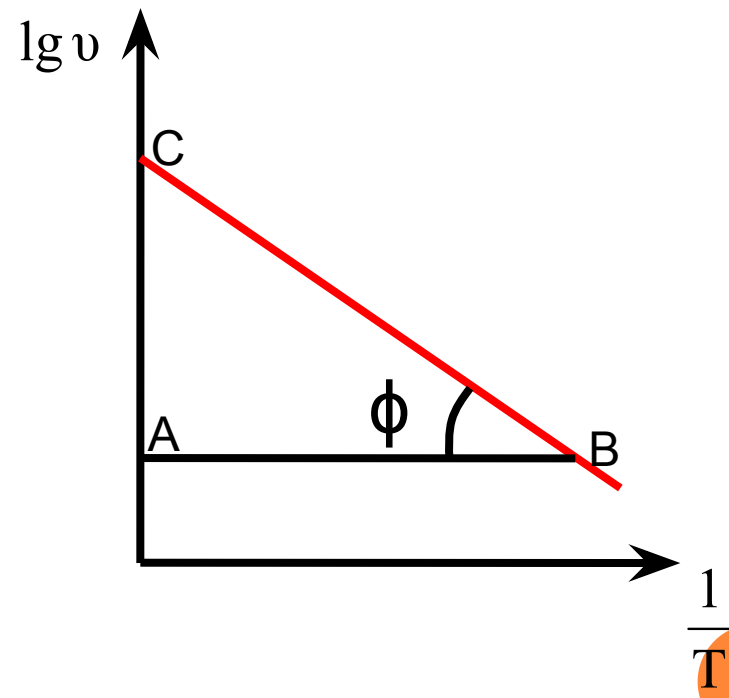
Уравнение Аррениуса

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.

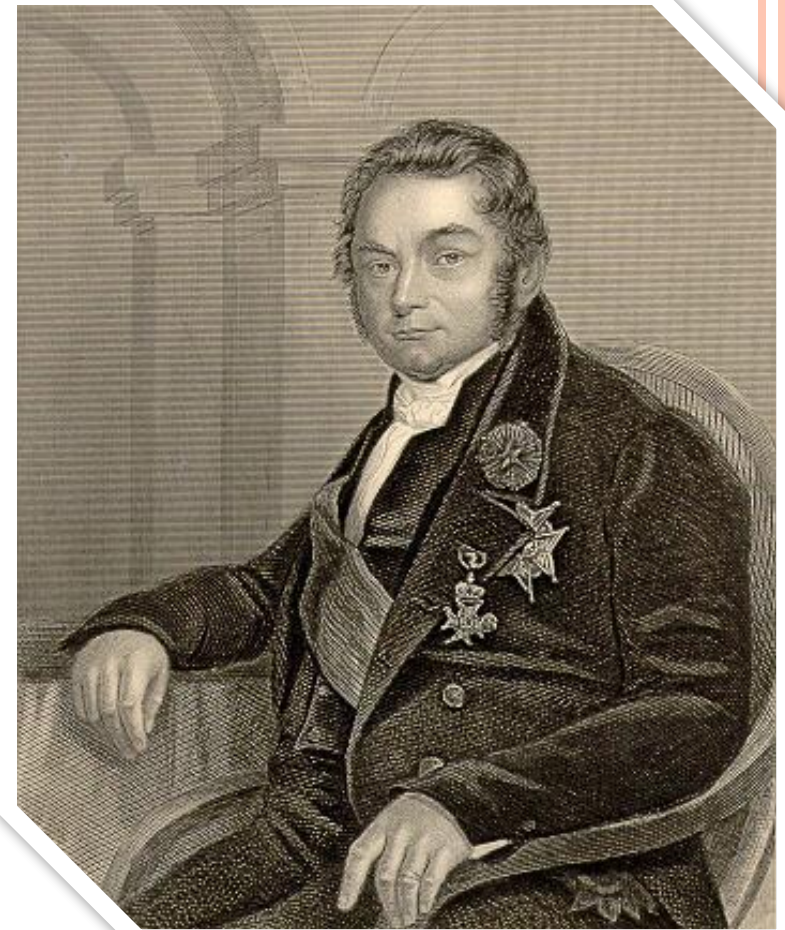
Порядок реакции отражает общую зависимость скорости от концентрации и часто не совпадает с молекулярностью.

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 ⁻¹ · с ⁻¹	$\tau = \frac{c_0}{2k}$
I	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$	с ⁻¹	$\tau = \frac{\ln 2}{k}$
II	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$	моль ⁻¹ · с ⁻¹ · л	$\tau = \frac{1}{c_0 \cdot k}$

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.

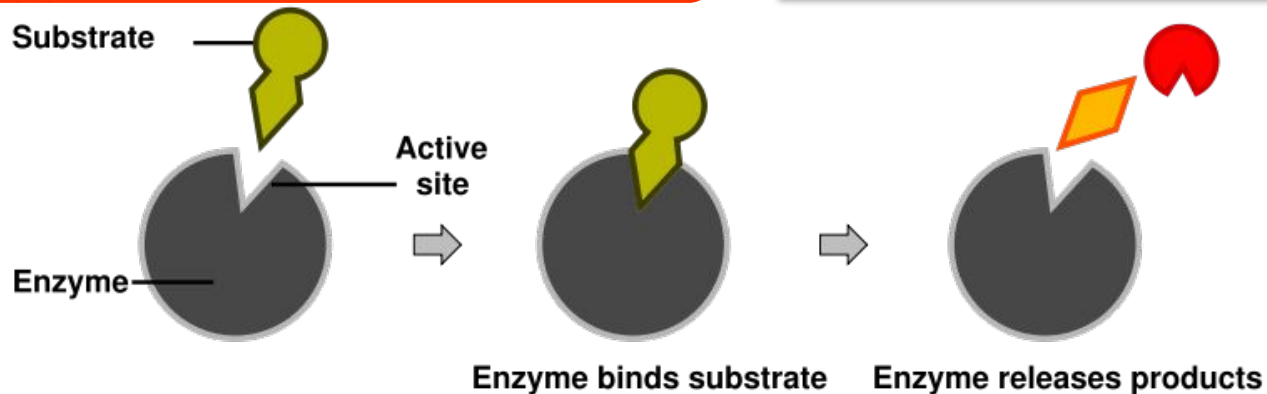
Аллостерический центр участвует в явлении, которое носит название индуцированная приспособляемость фермента к субстрату и наоборот.

ВИДЫ КАТАЛИЗА

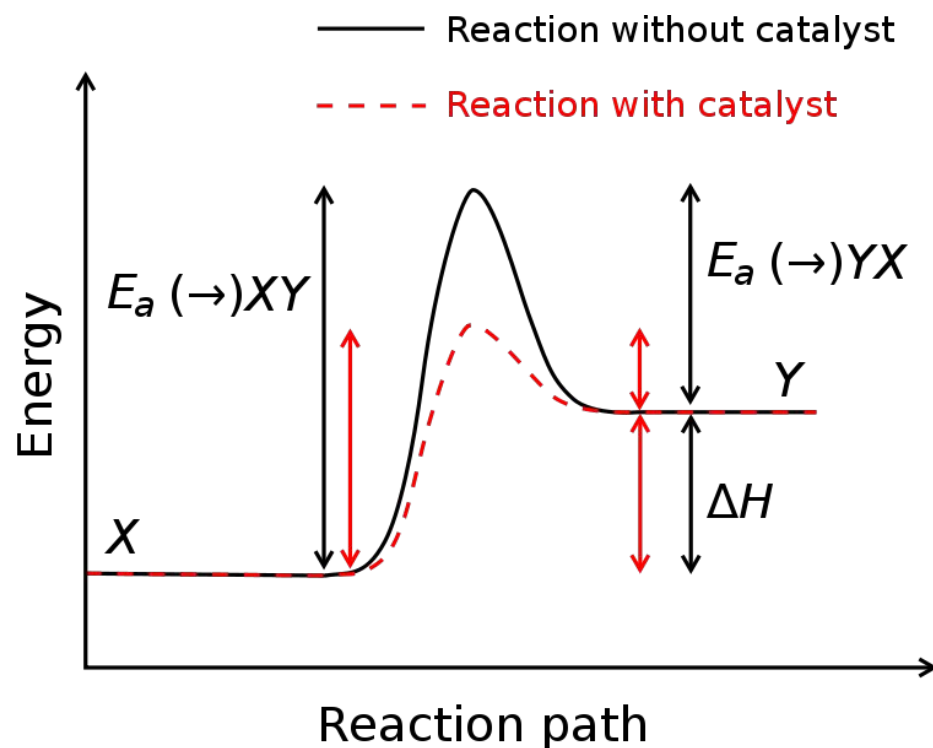
3. Ферментативный катализ (биокатализ) – ускорение биохимических реакций при участии белковых макромолекул, называемых ферментами (энзимами). Этот вид катализа относится к микрогетерогенному катализу, но имеет аналогии и с гомогенным катализом. Отличие ферментов от других катализаторов – высокая активность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

Эмиль Герман Фишер (1852-1919)

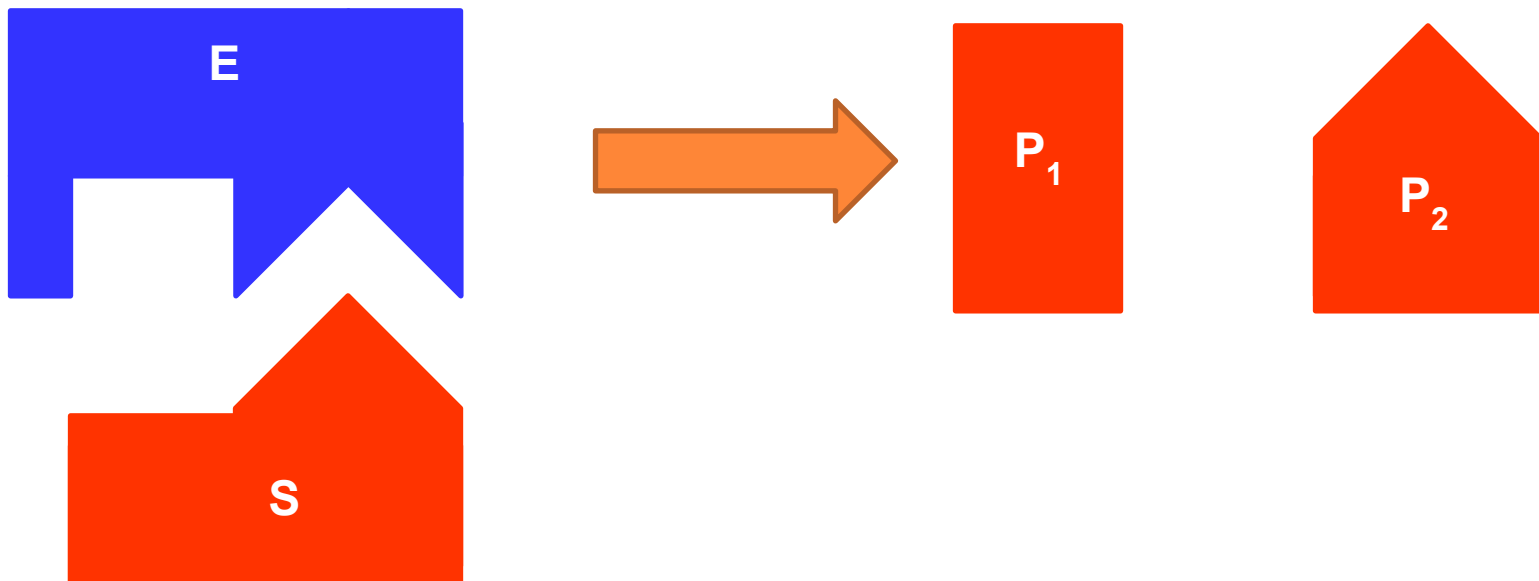
В 1890 г. предположил, что специфичность ферментов определяется точным соответствием формы активного центра фермента и структуры субстрата. Такая трактовка называется моделью «ключ-замок».



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:



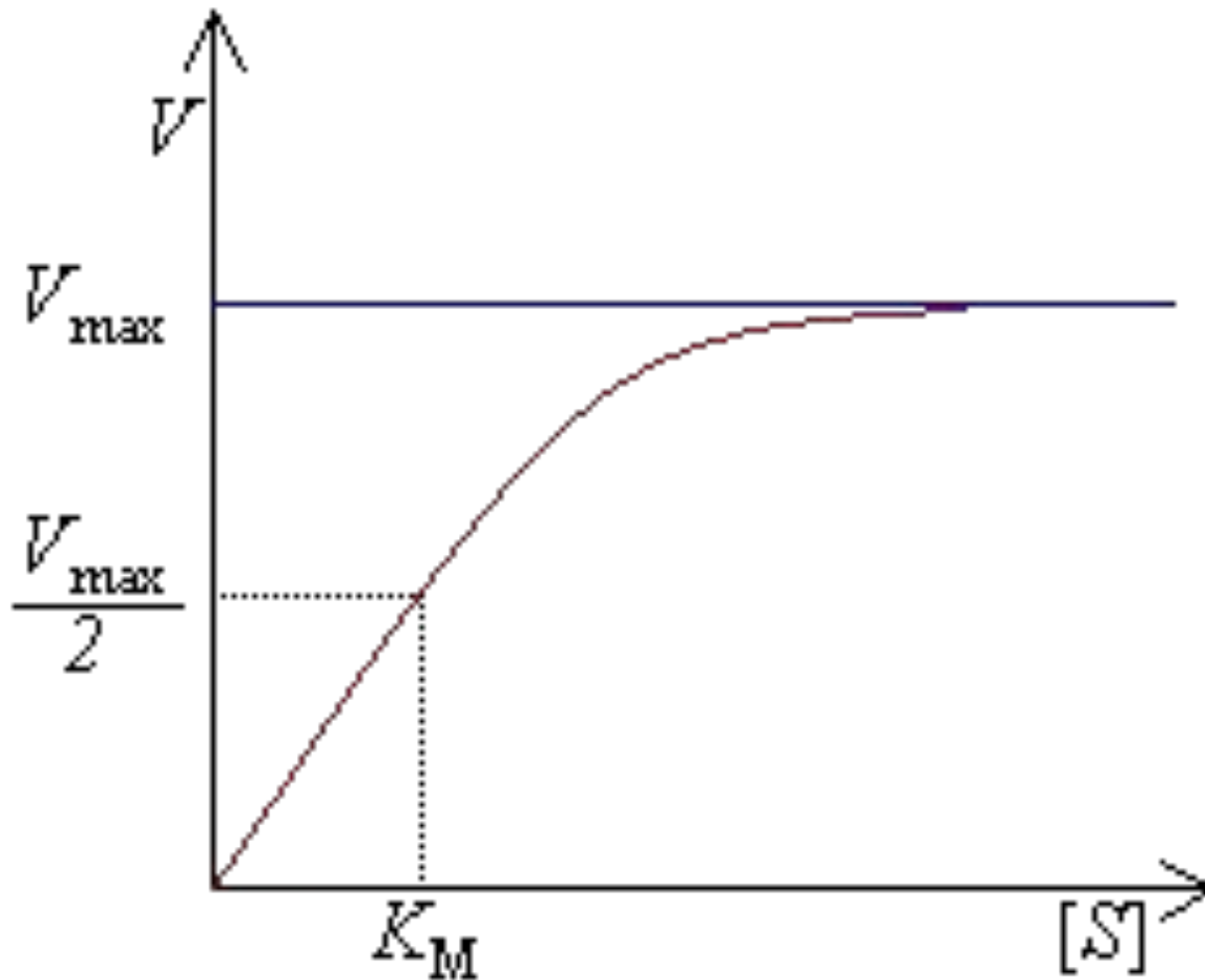
$$V = \frac{V_m [S]}{[S] + K_m}$$

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.

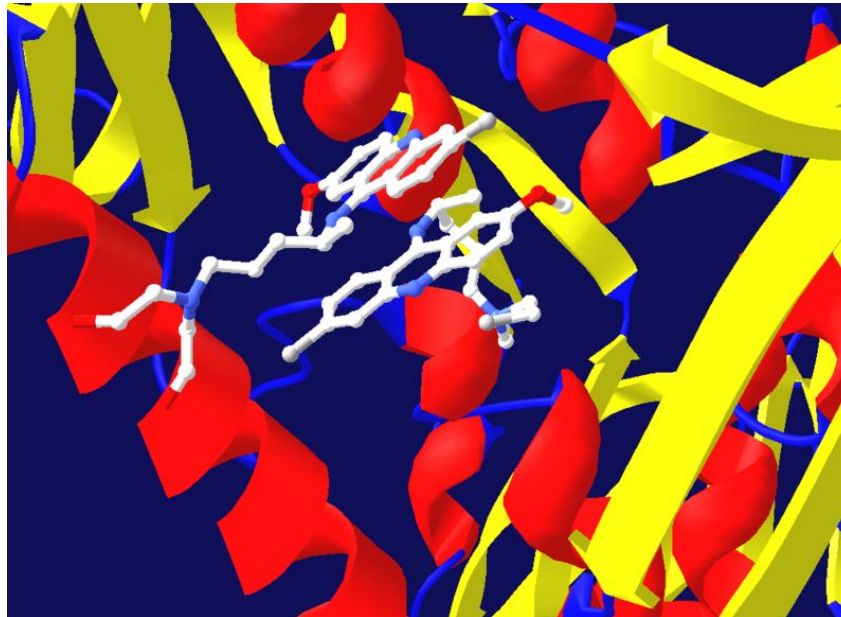
ГРАФИЧЕСКОЕ ОТОБРАЖЕНИЕ УРАВНЕНИЯ МИХАЭЛИСА–МЕНТЕН



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

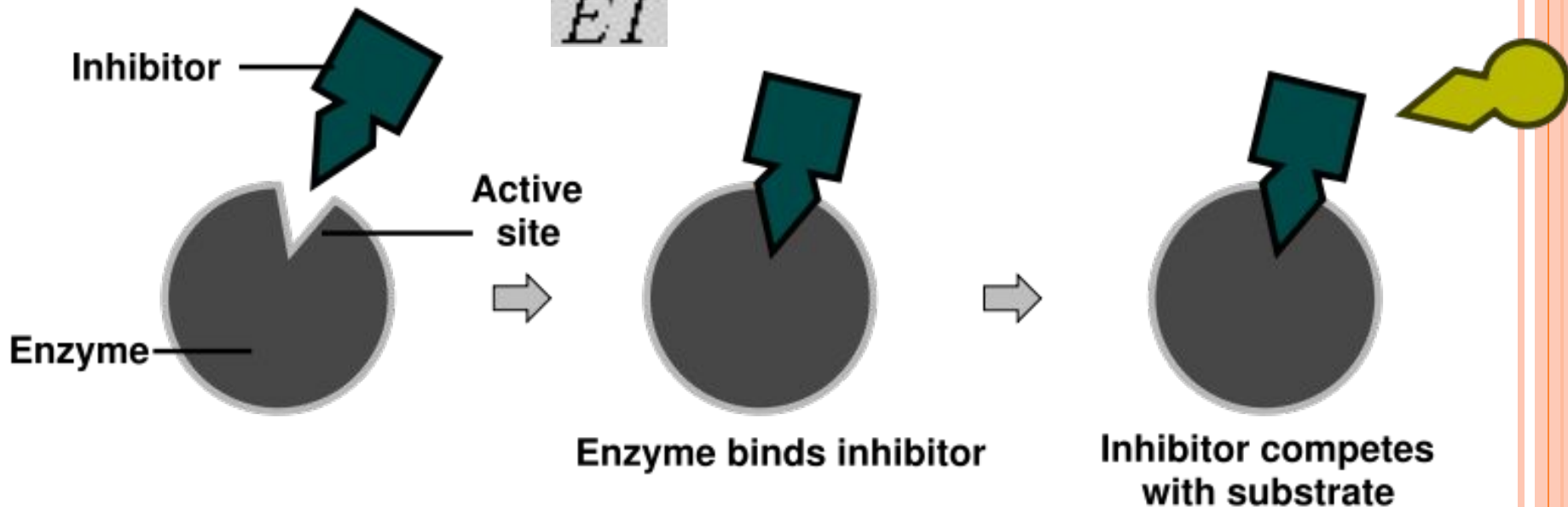
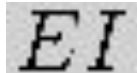
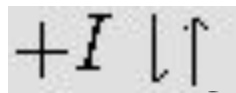
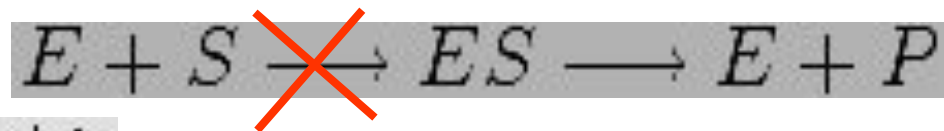
Ингибитор (лат. *inhibere* — задерживать) — вещество, замедляющее или предотвращающее течение различных химических реакций.

Ферментативный ингибитор — вещество, замедляющее протекание ферментативной реакции.

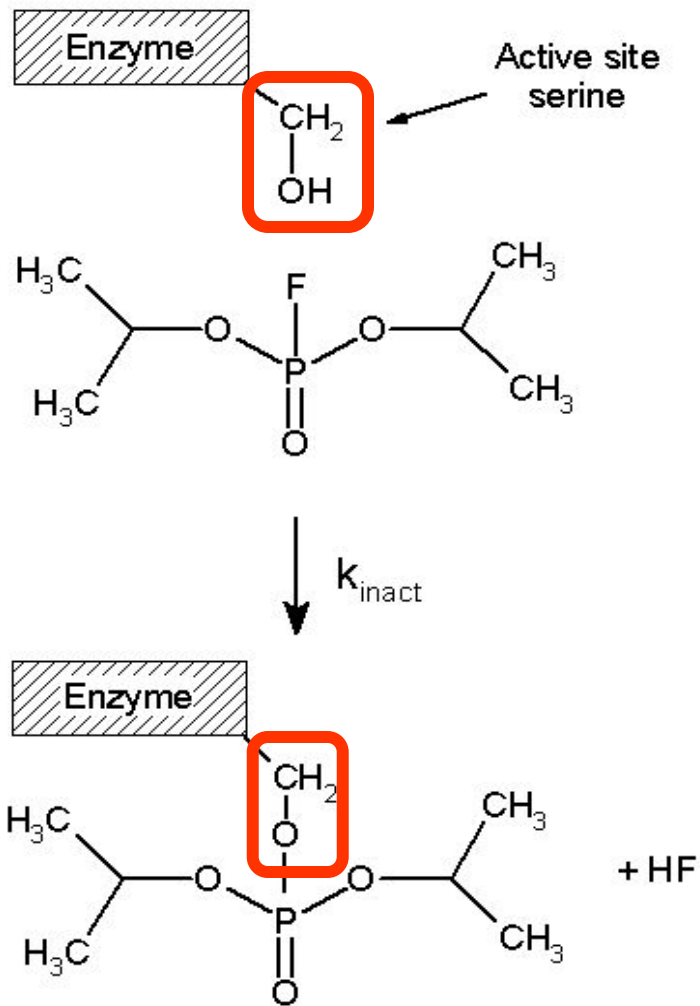


КОНКУРЕНТНОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ

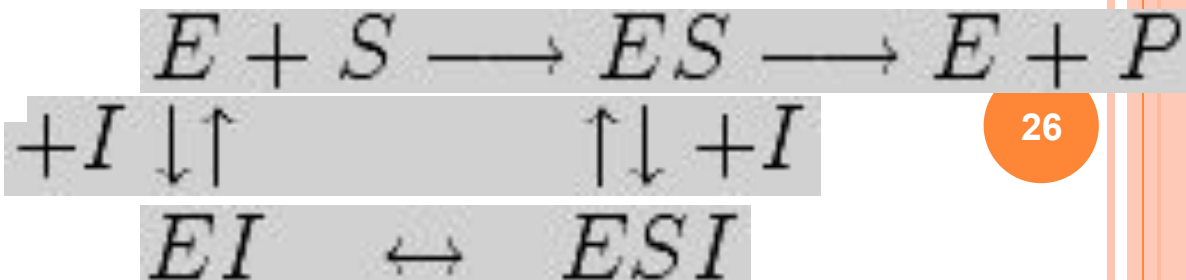
Ингибитор конкурирует с субстратом за активный центр фермента. В результате не образуется ES – комплекс и продукты реакции.

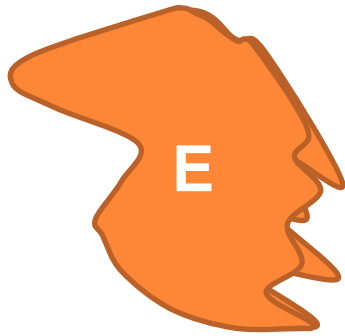
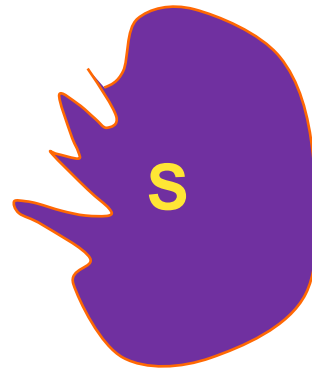


НЕКОНКУРЕНТНОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ



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!**