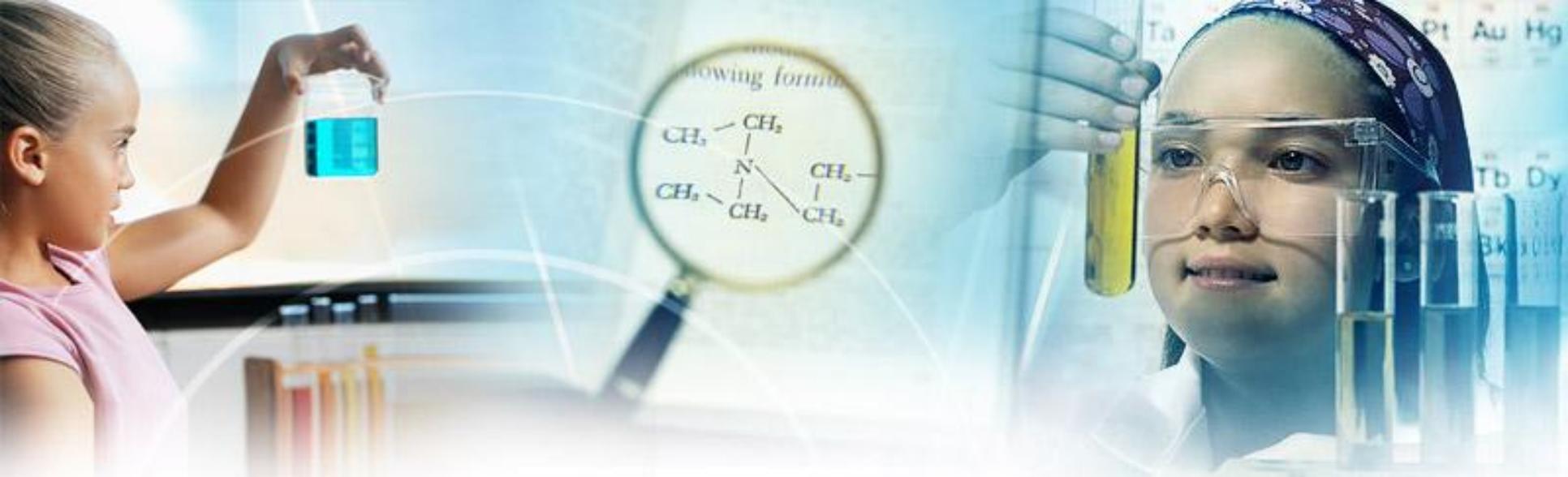




Кинетика.
Химическое
равновесие



- **Кинетика – это раздел химии, изучающий скорость, механизмы, факторы, от которых они зависят.**
- **Некоторые реакции протекают быстро, за тысячные доли секунд. Это реакции нейтрализации, ионного обмена, взрыва.**
- **Медленные реакции: коррозия, большинство биологических процессов. Белки в организме обновляются за 0,5 года, а неорганические ткани за 4-7 лет.**



**Скорость
химической реакции
– это изменение
концентрации
исходных веществ
в единицу времени.**





Скорость реакции

- для гомогенных систем:

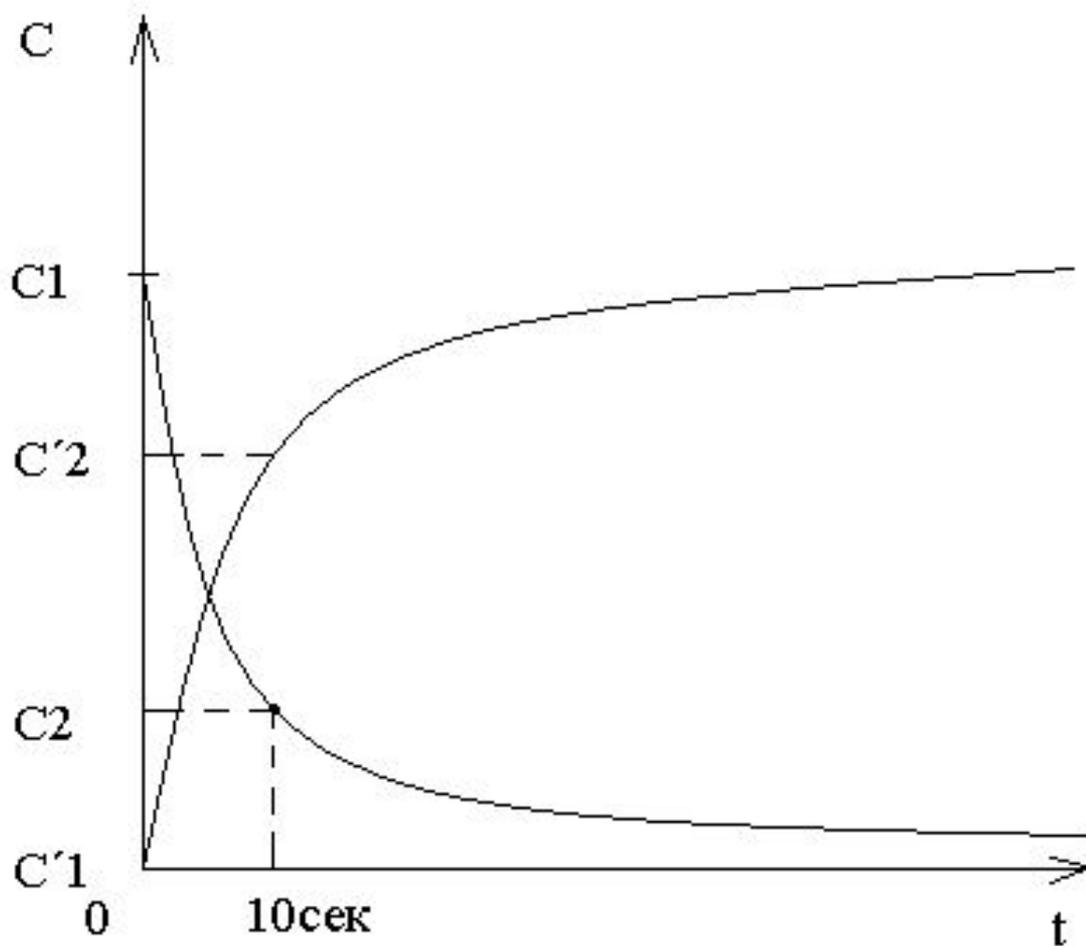
$$V_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta T}$$

- для гетерогенных систем:

$$V_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot S}$$



График зависимости изменения концентраций исходных веществ в единицу времени:





Мгновенная скорость – это изменение концентрации за бесконечно малый промежуток времени

$$V_{\text{МГН}} = \pm \frac{dC}{dt}$$





Скорость реакции зависит от:

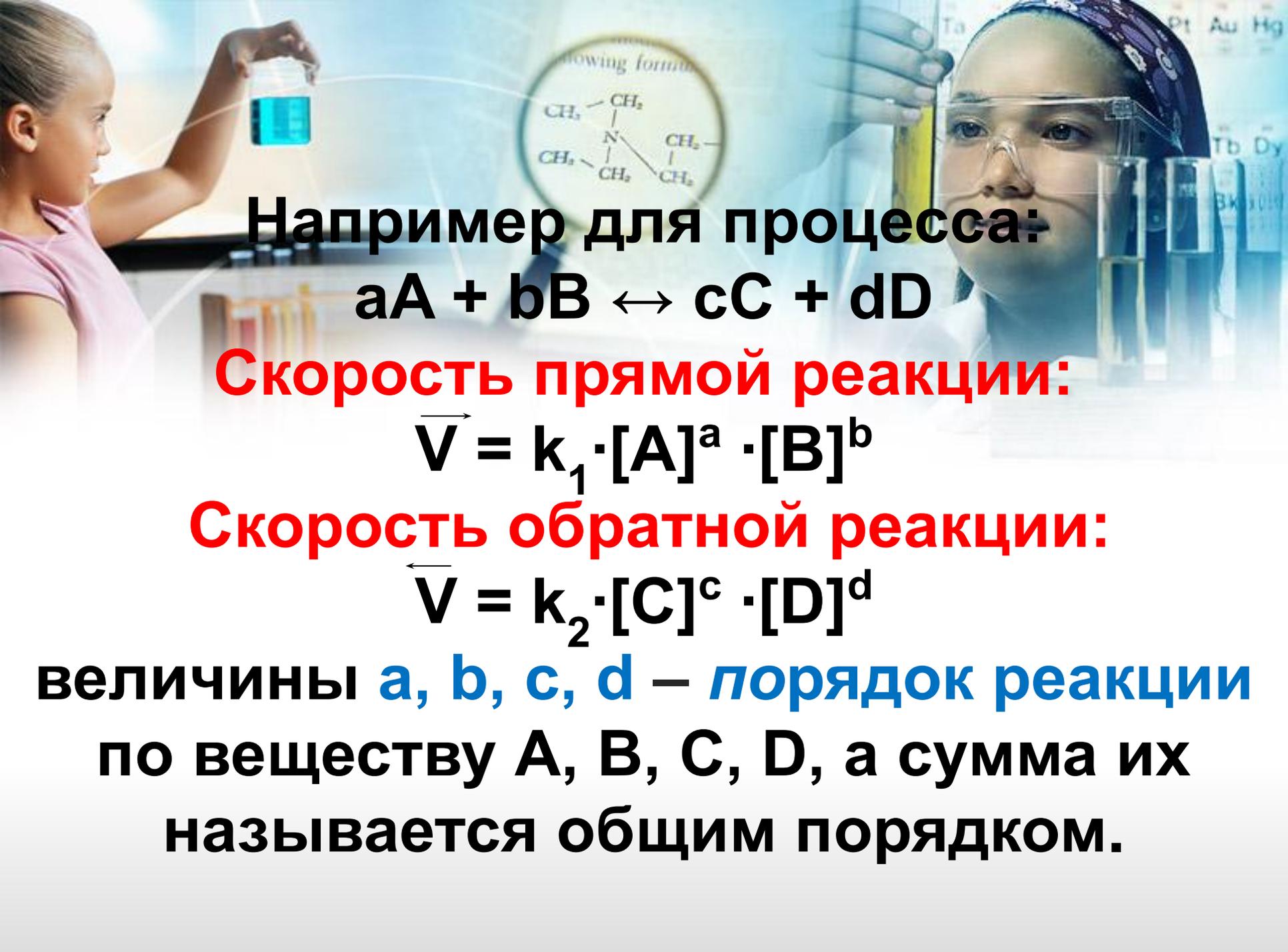
- концентрации реагентов
- агрегатного состояния (газ, жидкость, тверд.)
- природы растворителя
- поверхности реагирующих веществ
- давления
- температуры
- катализатора



Зависимость скорости реакции от концентрации впервые была сформулирована в 1867 году Гульдбергом и Вааге и названа законом действующих масс:



Скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.



Например для процесса:



Скорость прямой реакции:

$$\vec{V} = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

Скорость обратной реакции:

$$\overleftarrow{V} = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

величины **a, b, c, d** – **порядок реакции**
по веществу A, B, C, D, а сумма их
называется **общим порядком**.

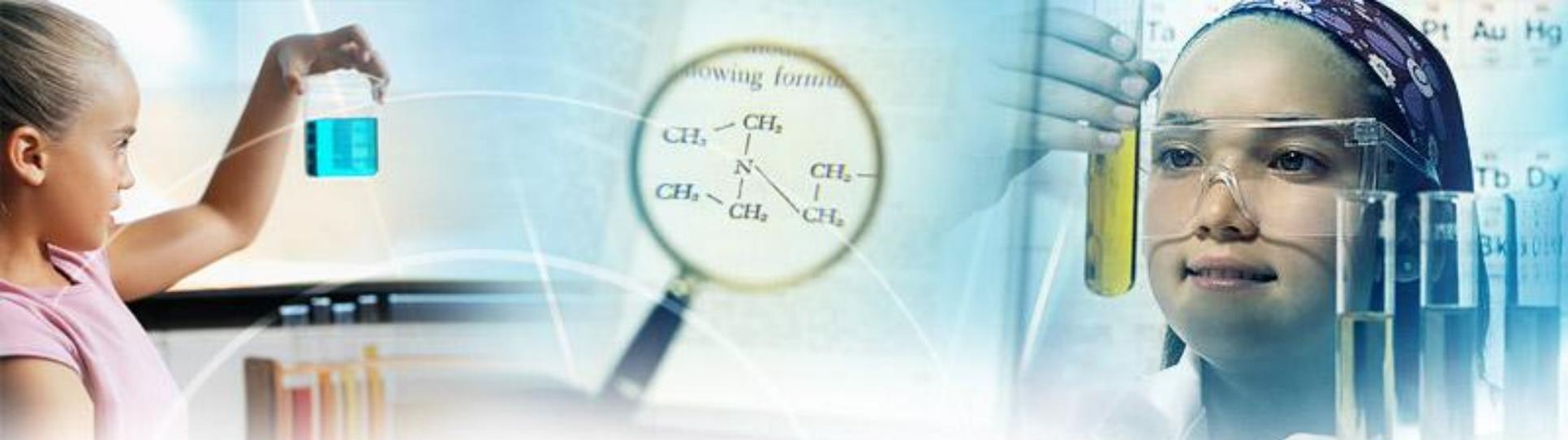


Большинство процессов происходит через несколько элементарных стадий, в которых принимают участие 1, 2, 3 молекулы.

Число молекул, участвующих в определенных стадиях называют молекулярностью.

Чаще одно-, двухмолекулярные, редко - трехмолекулярные .





Скорость многостадийной реакции определяется скоростью самой медленной стадии.

В зависимости от механизма реакции бывают **простые (протекающие в одну стадию) и **сложные** (протекающие в несколько стадий).**

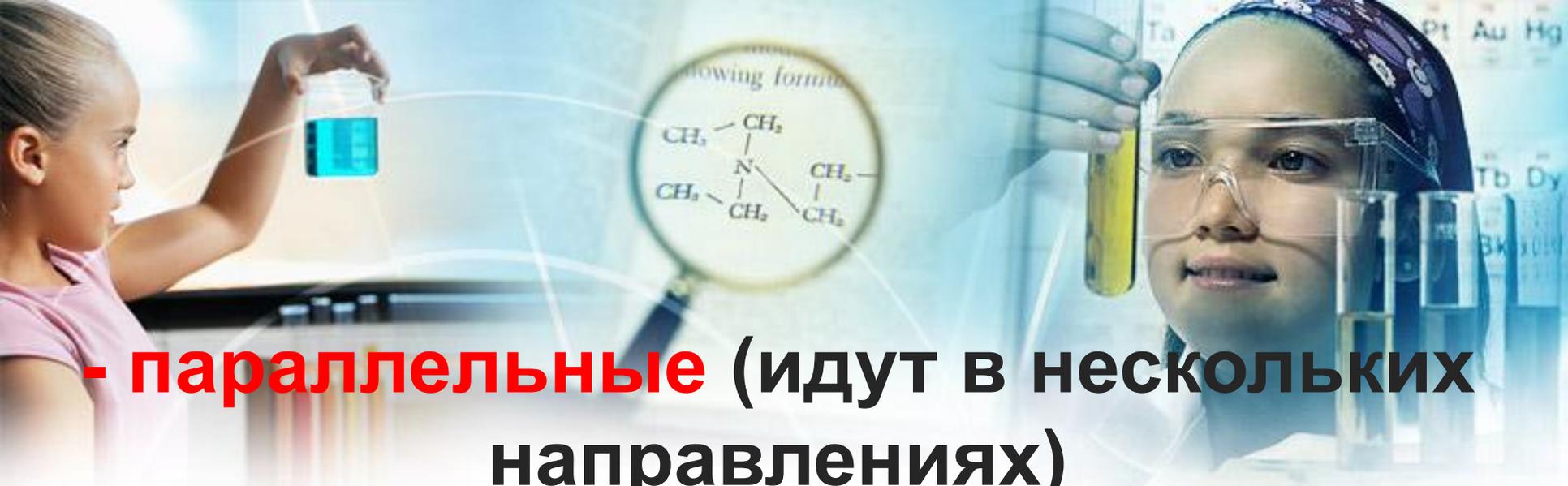


Сложные реакции могут быть:

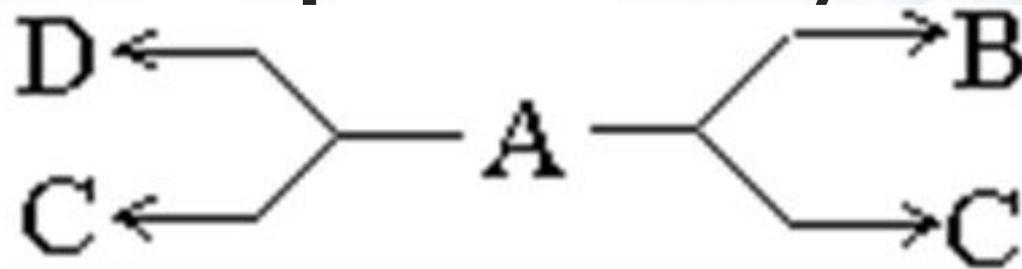
- последовательные (идут через несколько разных промежуточных стадий, следующих одна за другой)



Например: биологическое окисление глюкозы, реакции фотосинтеза, перекисного окисления липидов – цепные радикальные реакции.



- параллельные (идут в нескольких направлениях)



К ним можно отнести различные виды брожения (окисления) глюкозы – маслянокислое, молочнокислое, спиртовое, лимоннокислое:



- сопряженные (это такие две реакции, одна из которых вызывает в системе протекание другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой, которая инициирует ее):

Бывают случаи когда реакция термодинамики невыгодна ($\Delta G > 0$), однако она может осуществляться путем сопряжения со второй, выгодной реакцией, где $\Delta G \ll 0$. Например, большинство реакций, происходящих в организме сопряжены с гидролизом АТФ.

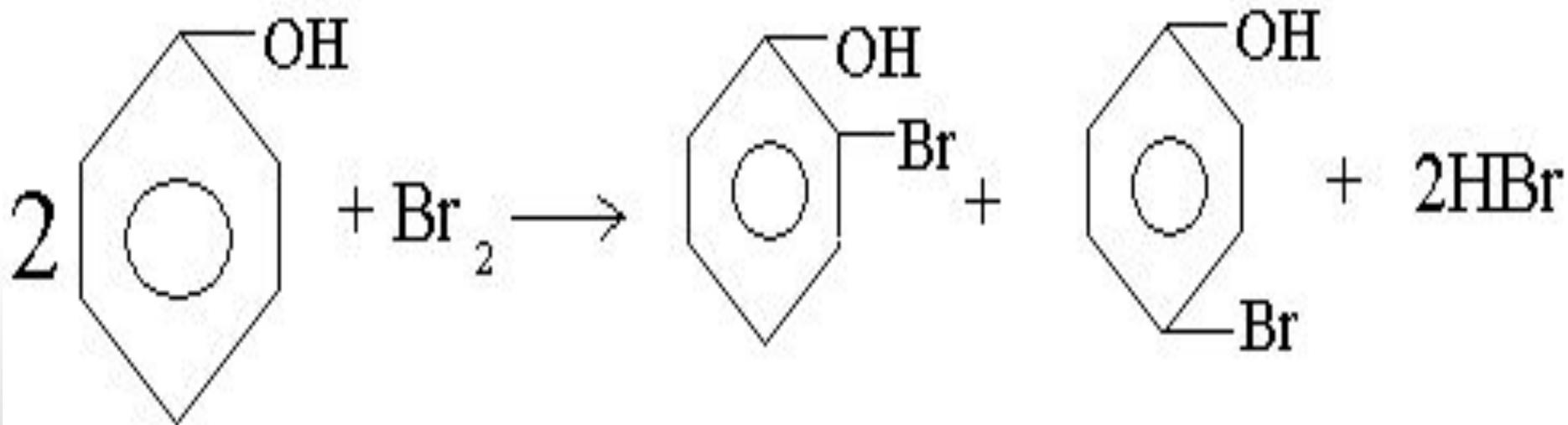


- конкурирующие – это
сложные реакции, в
которых одно и тоже
вещество (А)
взаимодействует с
несколькими реагентами в
одновременно
протекающих реакциях:





Например: при бромировании фенола одновременно протекают две реакции – образование орто- и пара-изомеров:





Кинетические уравнения могут быть I и II порядка, которые характеризуются константой первого порядка. Она рассчитывается:

$$K_1 = \frac{2,3}{\tau} \cdot \lg \frac{C_0(x)}{C(x)}$$

τ – время взаимодействия;

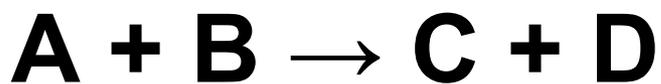
$C_0(x)$ – первоначальная концентрация вещества;

$C(x)$ – конечная концентрация вещества.



К уравнениям второго порядка

**относятся реакции
соединения и обмена:**



Молекулярность и порядок равны 2.

Константа второго порядка

рассчитывается:

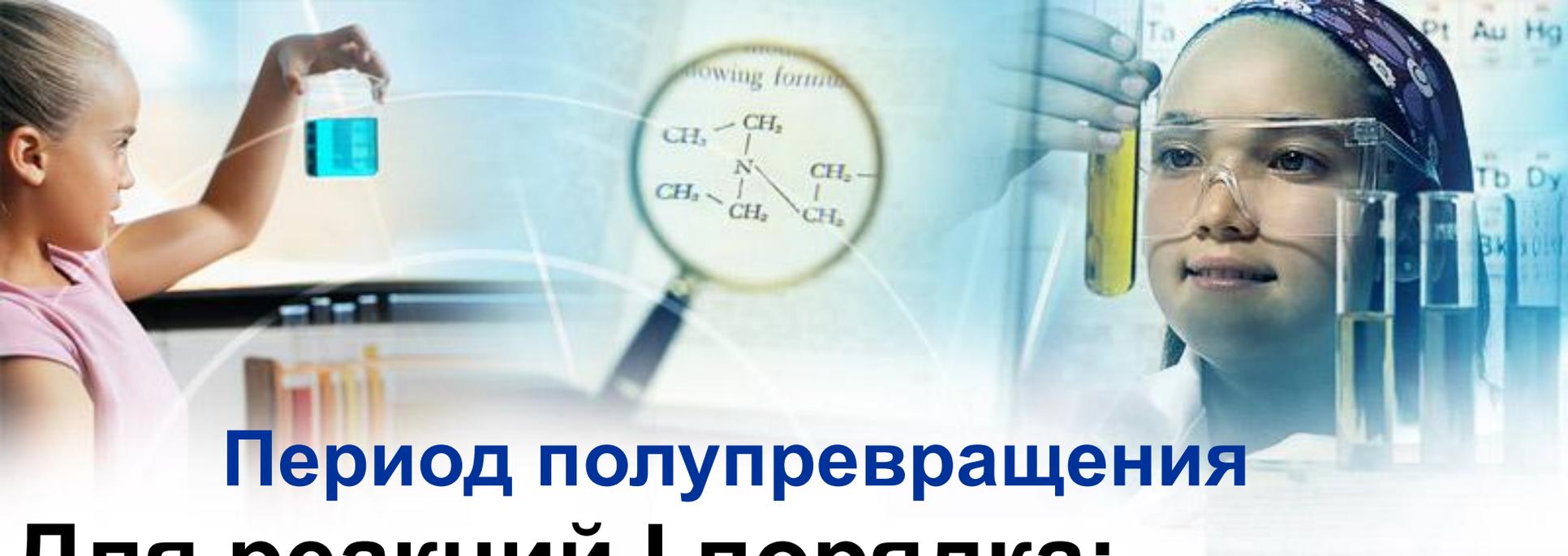
$$K_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0(x) - C(x)}{C(x) \cdot C_0(x)}$$



В биохимических процессах нет реакций, имеющих порядок более второго.

Количественной характеристикой протекания реакции во времени является **период полупревращения**

$(T_{1/2})$ – это промежуток времени, в течение которого начальное количество реагентов (n_0) или его концентрация (c_0) уменьшается вдвое.



Период полупревращения

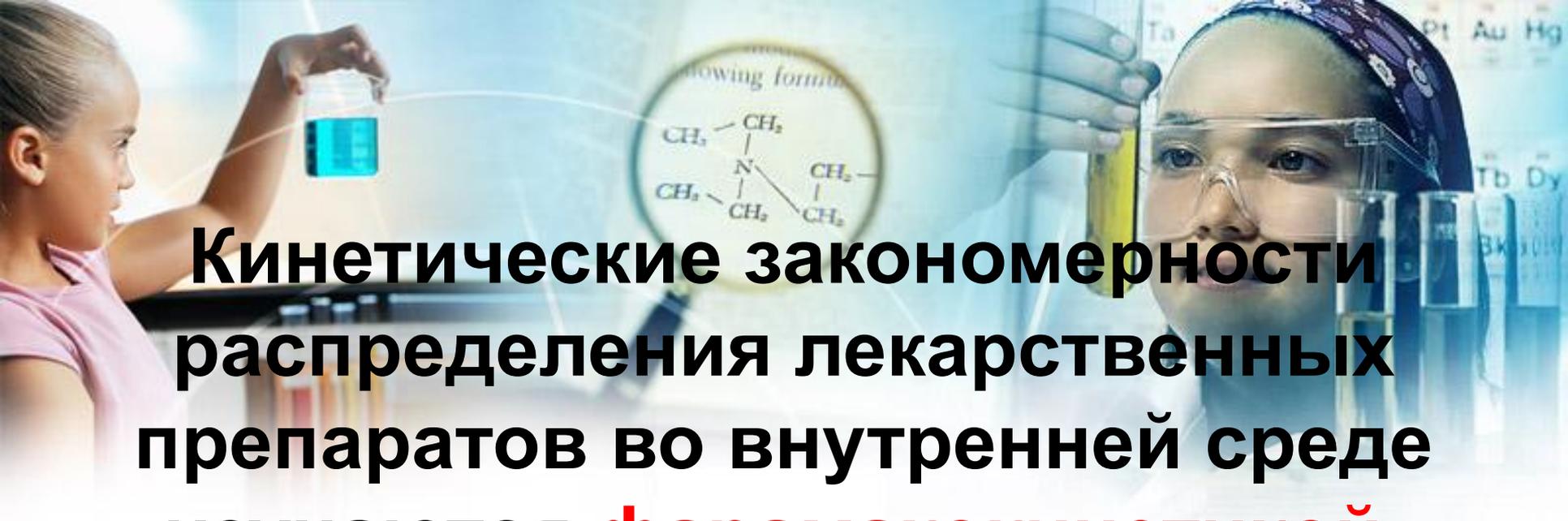
Для реакций I порядка:

$$\tau_{1/2} = 0,693 / k_1$$

Для реакций II порядка:

$$\tau_{1/2} = 1 / (C_0 \cdot k_2)$$





Кинетические закономерности
распределения лекарственных
препаратов во внутренней среде
изучаются **фармакокинетикой**.

Основная задача этой науки – с
помощью уравнений количественно
описывать кинетику протекания во
времени процессов всасывания,
распределения и метаболизма
препаратов.

Экспериментальные методы
определения скорости
реакций: химические,
физические и биохимические
методы.

Химические: гравиметрия,
титриметрия.

Физические: спектральные
методы, метод ЭПР
(электронный парамагнитный
резонанс), ЯМР (ядерно-
магнитный резонанс).





Зависимость скорости реакции от температуры – Закон Вант – Гоффа: при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции, увеличивается в 2 – 4 раза.

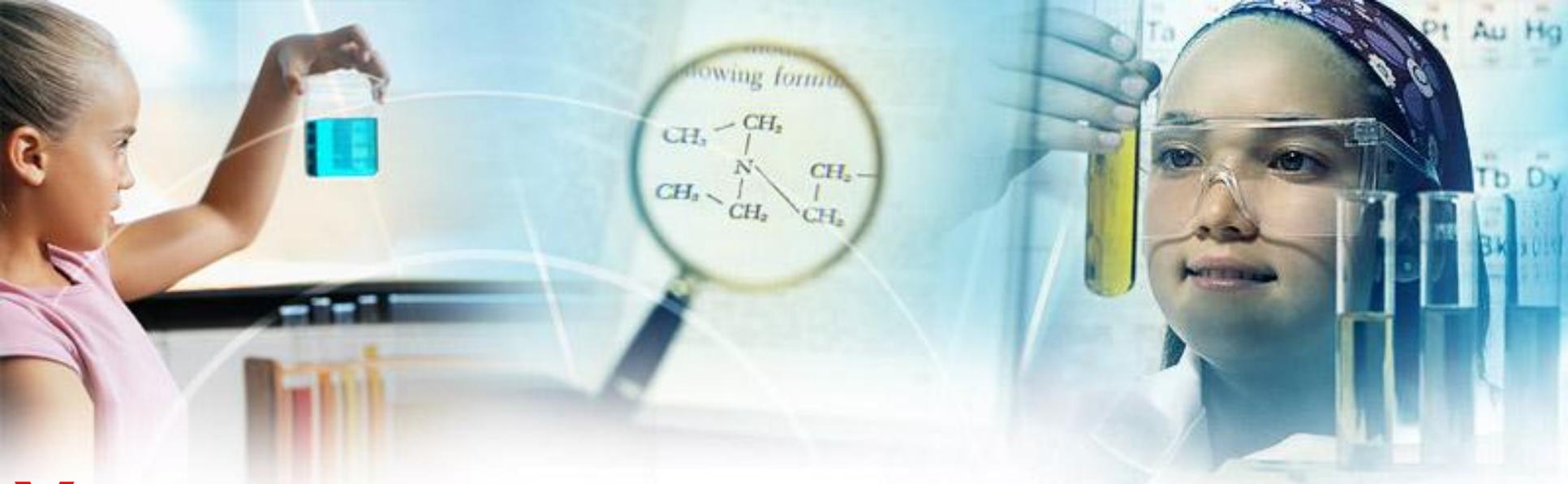
$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$





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

$$\lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10} \cdot \lg \gamma$$



Уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{\text{акт}}}{RT}}$$





Где: **k** – постоянная скорости реакции;

A - предэкспоненциальный множитель, который отражает долю эффективных соударений молекул в общем числе соударений, $0 \leq A \leq 1$;

e – основание натурального логарифма;

T – температура (в Кельвинах);

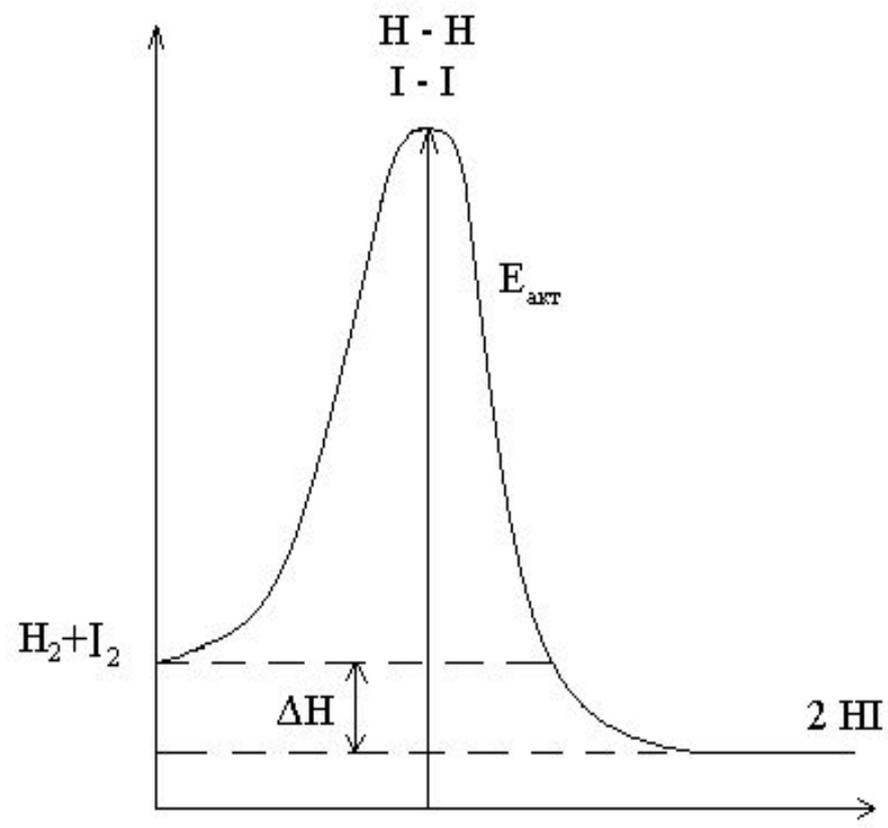
R = 8,31 Дж/моль·Кл;

E_{акт} – энергия активации.



Энергия активации - избыточная энергия, необходимая для вступления реагирующих веществ в реакцию при их столкновении по сравнению со средней энергией, которой обладают молекулы.

**Энергия активации обычно находится в пределах:
40 - 200 кДж/моль**



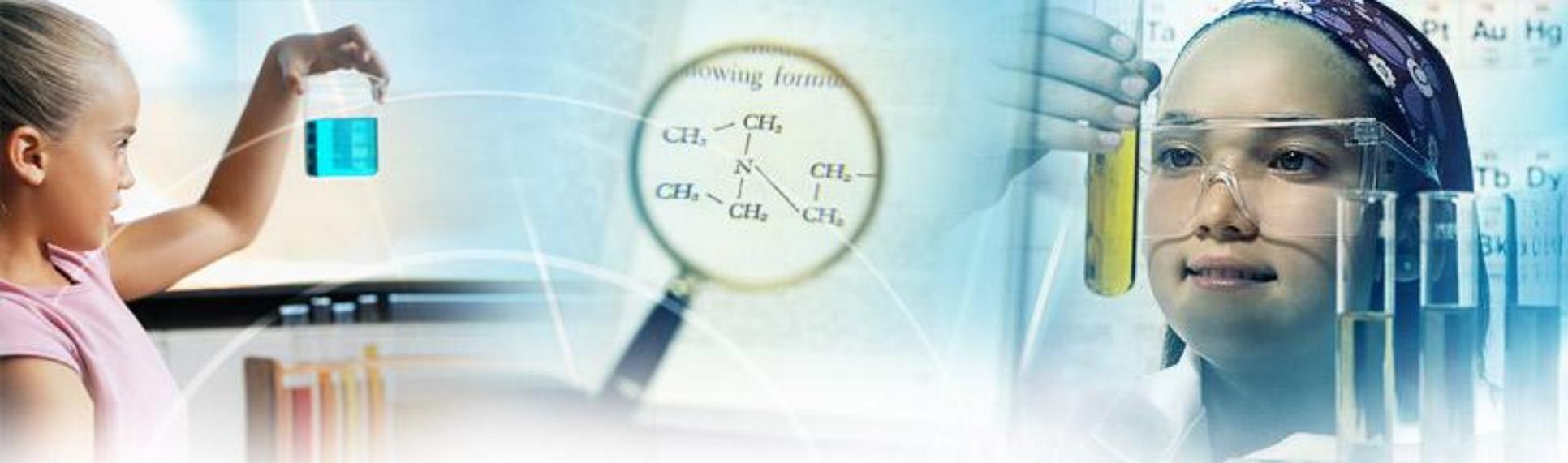


Скорость реакции для газообразных веществ зависит от давления: с повышением давления увеличивается концентрация веществ, следовательно, увеличивается и скорость реакции.

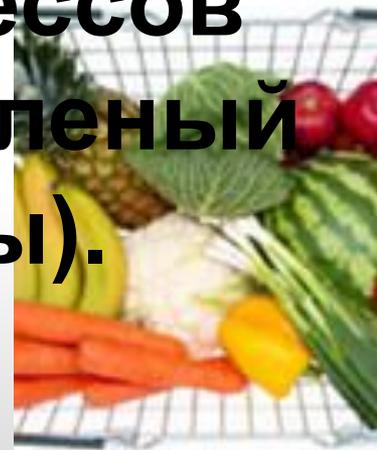


Катализаторы изменяют скорость химической реакции, сохраняя при этом свой состав, они понижают энергию активации. $A + B \rightarrow C$, чтобы ускорить процесс + K:



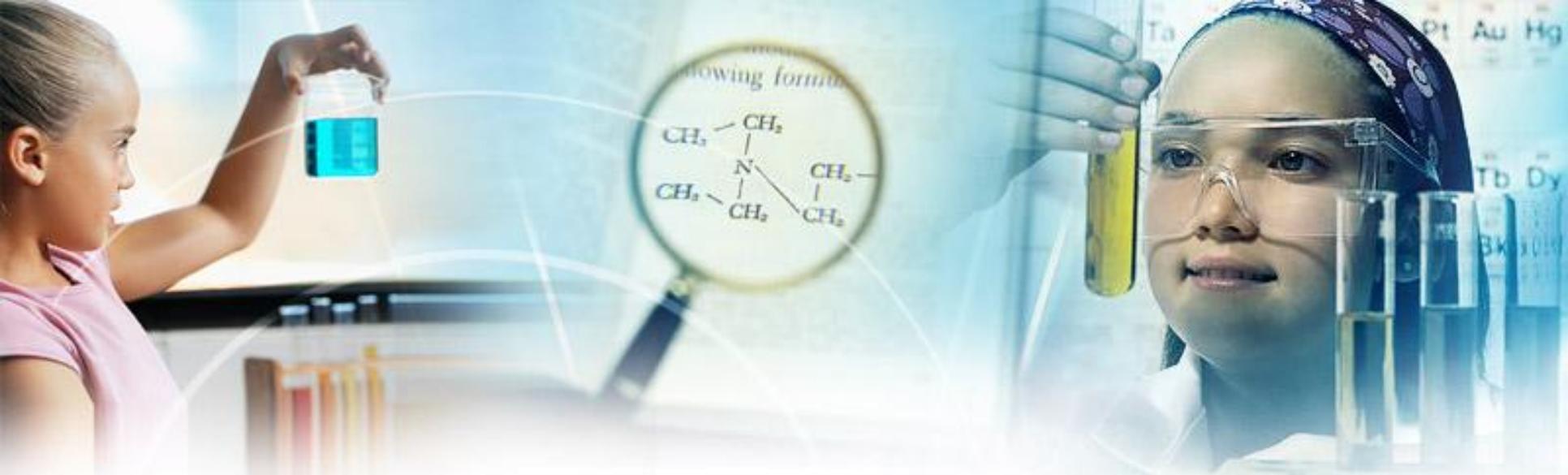


Катализ подразделяют на положительный (каталитический) и отрицательный (ингибирующий). В организме ингибиторы процессов старения – антиоксиданты (зеленый чай, фрукты, овощи, ягоды).



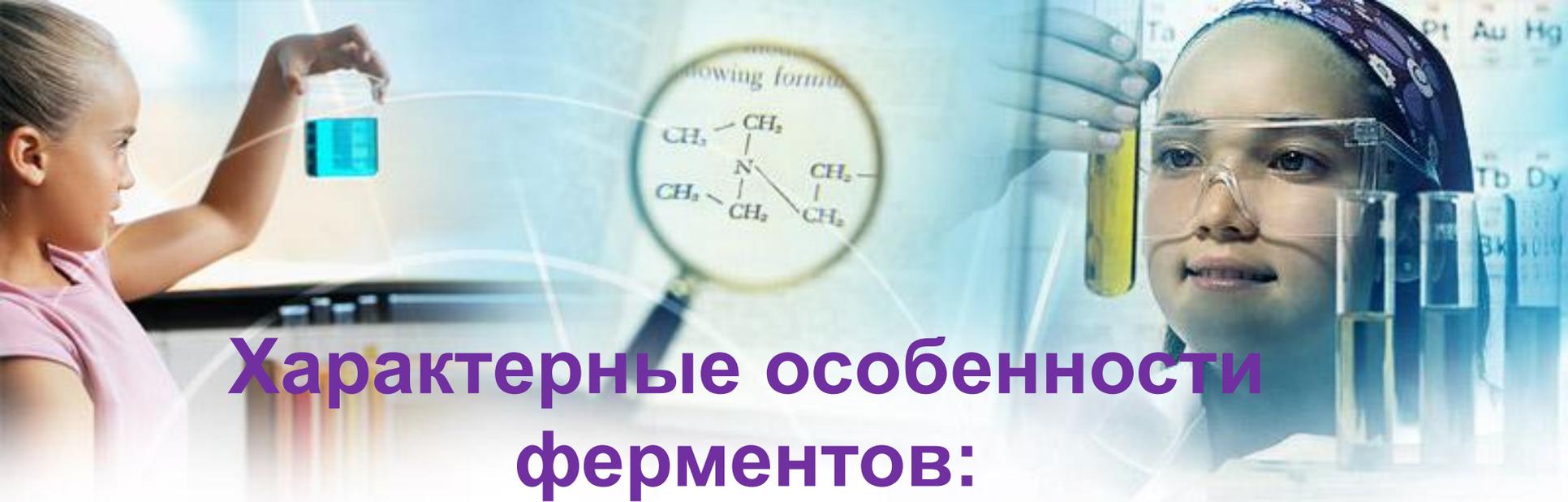


Различают катализ **гомогенный** (реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе: окисление серы (IV) кислородом ускоряется в присутствии оксида азота (II), который, как и реагенты находится в газообразном состоянии или окисление угарного газа до углекислого под влиянием паров воды) и **гетерогенный** (реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах: синтез аммиака, протекающий в присутствии металлического железа или разложение пероксида водорода под влиянием платины).



Микрогетерогенный катализ – в нем используют ВМС в коллоидном состоянии, т.е. ферменты и энзимы (инсулин, гидролаза, трансфераза, оксидоредуктаза, пепсин в желудке, трипсин в кишечнике и др.)





Характерные особенности ферментов:

- **Высокая эффективность** (в тысячи раз эффективнее химических катализаторов).



В организме под действием фермента каталазы скорость данной реакции повышается в $3 \cdot 10^{11}$.



- **Высокая специфичность**, которая осуществляет специфический контакт активного центра фермента с субстратом (амилаза, глюкозидаза, каталаза, пероксидаза, трансфераза и др.).
- **Проявляют свою активность в определенных интервалах температуры и pH-среды** при $t^{\circ} = 36,9 - 42,0$; $pH = 1,5 - 9$ (в крови - 7,36).



**Активаторами ферментов могут
быть ионы металлов и сложные
органические молекулы: нуклеотиды,
витамины - коферменты.**

НАД; НАДН

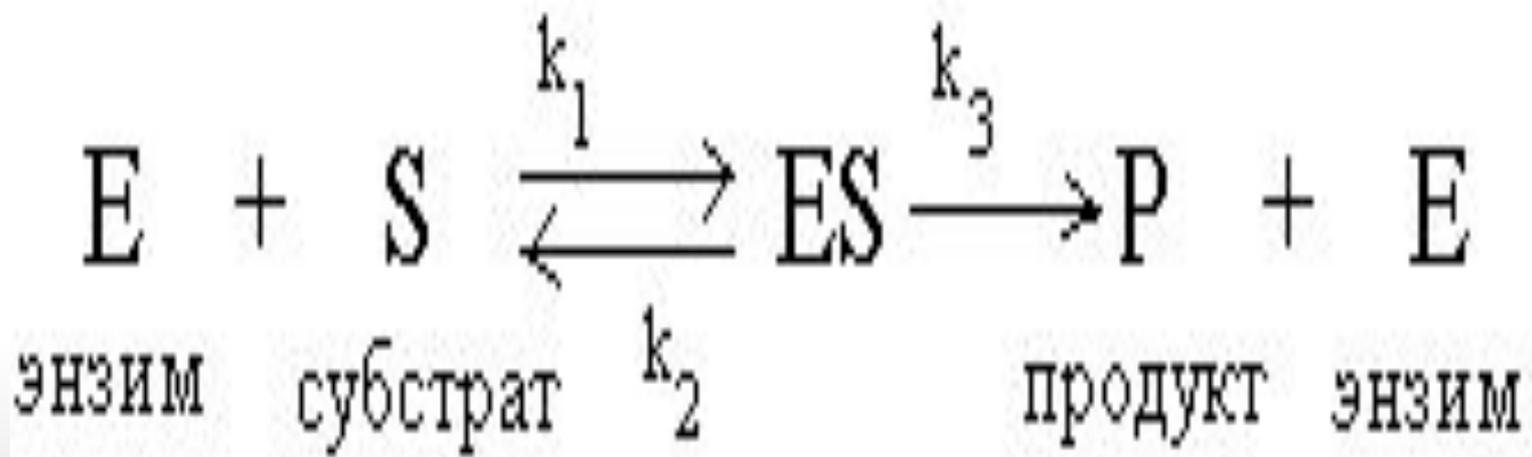
(никотинамиддинуклеотид)

ФАД; ФАДН

(флавинадениндинуклеотид)



Теорию ферментативного катализа предложили Межаэллис и Ментен в 1913 году.





Они вывели формулу зависимости
стационарной скорости
ферментативной реакции (V_{CT}) от
концентрации субстрата (C_s)

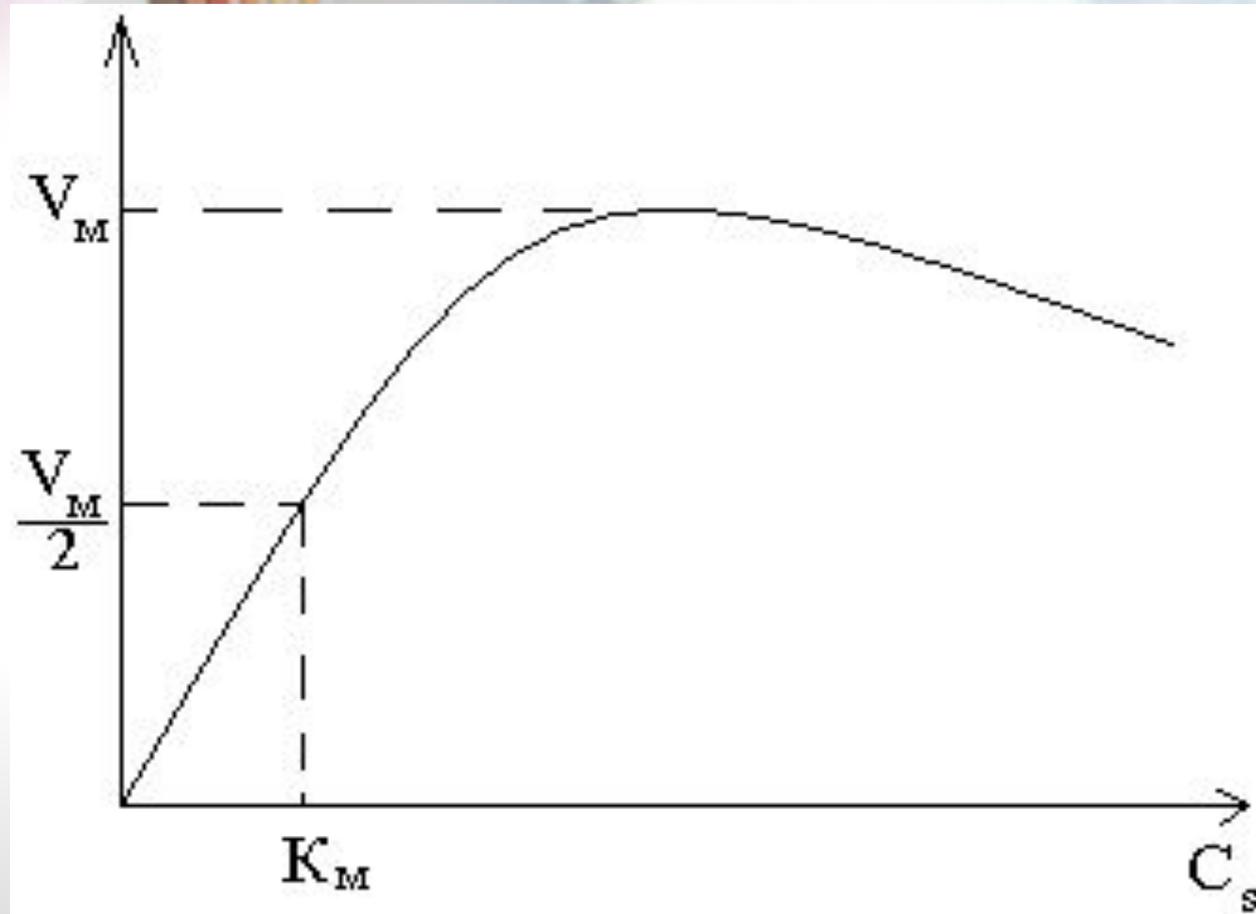
$$V_{CT} = \frac{V_M \cdot C_s}{K_M + C_s}$$



Где: V_M , K_M – постоянные величины для определенных ферментов.

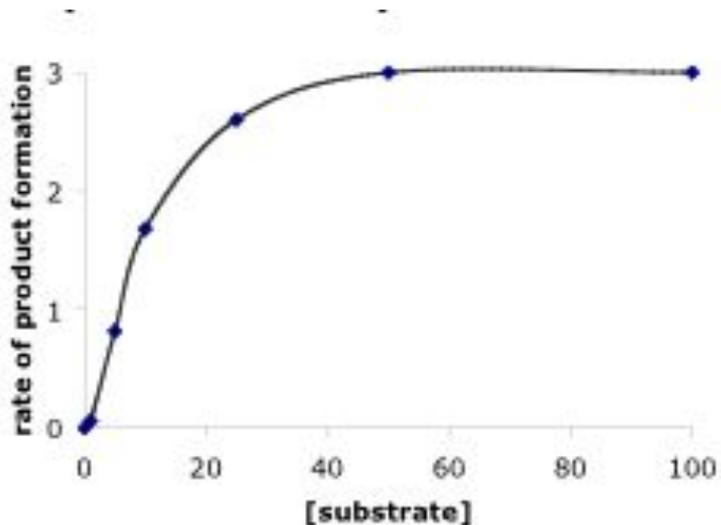
V_M – это максимально возможная скорость превращения субстрата при данной концентрации субстрата C_s .

Величина K_M численно равна такой концентрации субстрата, при которой $V_{CT} = \frac{1}{2} \cdot V_M$. Константа Михаэлиса зависит от температуры, pH-среды и природы субстрата.



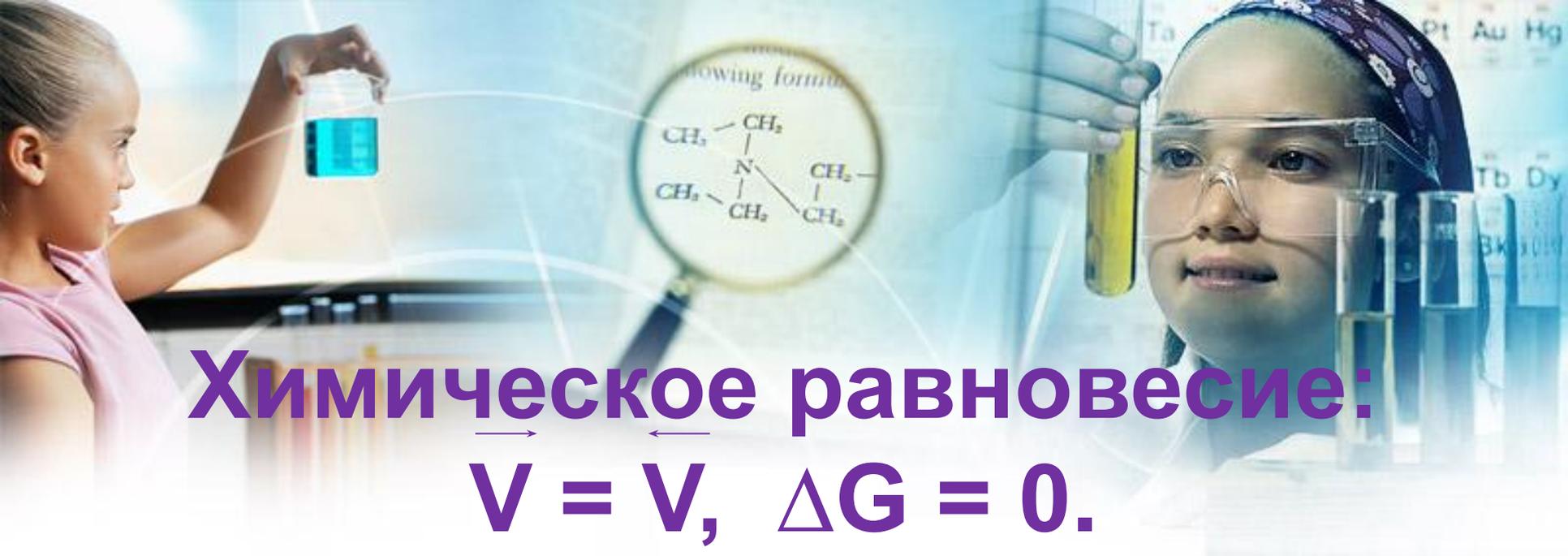


Леонор Михаэлис, Мод Ментен и их грустная кривая ,
говорящая о том, что если что-нибудь прекрасное,
например, любовь зависит от каких-нибудь ферментов, то
этим прекрасным мы и насытимся раньше или позже,
опять же после 7 тортов , восьмой не захочешь
вот такой грустно-философский взгляд на их открытие.





В настоящее время развивается **медицинская энзимология** – наука, занимающаяся изучением применения ферментов в качестве лекарственных веществ, а также применяемая в диагностике заболеваний. При производстве антибиотиков используется **ферментативный катализ**.



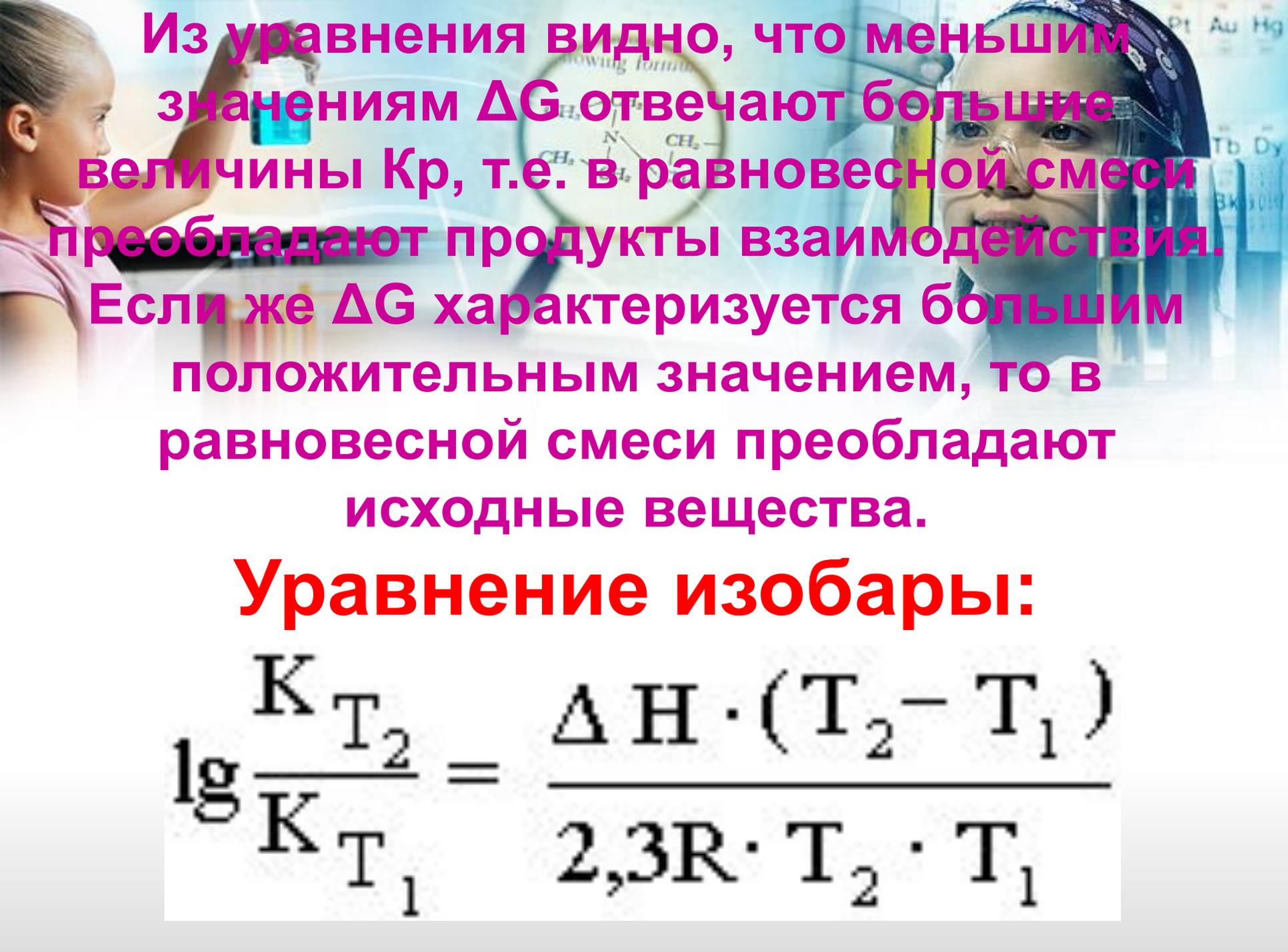
Химическое равновесие:

$$V = V, \Delta G = 0.$$

**Принцип Ле-Шателье
самостоятельно.**

Уравнение изотермы:

$$\Delta G = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_{\text{равн.}}$$



Из уравнения видно, что меньшим значениям ΔG отвечают большие величины K_p , т.е. в равновесной смеси преобладают продукты взаимодействия. Если же ΔG характеризуется большим положительным значением, то в равновесной смеси преобладают исходные вещества.

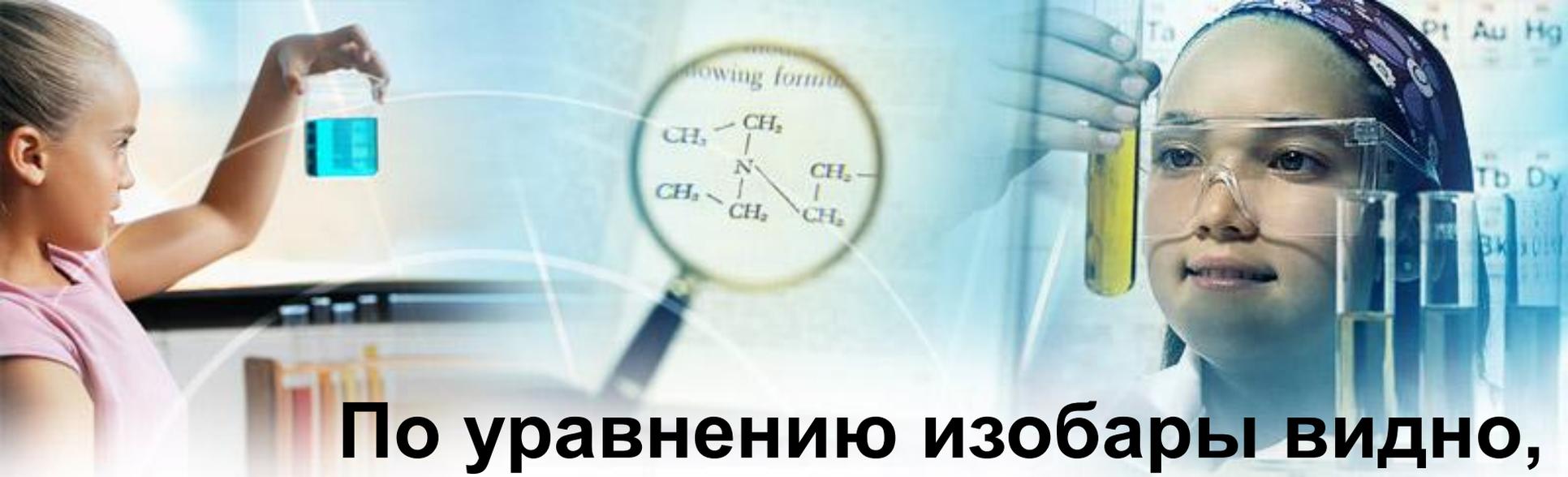
Уравнение изобары:

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H \cdot (T_2 - T_1)}{2,3R \cdot T_2 \cdot T_1}$$



Расчет энтальпии:

$$\Delta H = \frac{2,3R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}$$



По уравнению изобары видно,
что **экзотермические реакции**
($\Delta H < 0$) идут в прямом
направлении **при понижении**
температуры;
а эндотермические ($\Delta H > 0$)
- в прямом направлении при
повышении температуры.





Благодарю за внимание!