

# Лекция 6

# Химическая кинетика

# **Химическая**

**кинетика** - то раздел химии, изучающий скорость и механизм химических реакций.

# План

**6.1** Понятие о скорости и механизме химических реакций.

**6.2** Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций.

**6.3** Влияние температуры на скорость химических реакций.

**6.4** Ферментативный катализ

**Большинство биохимических реакций являются гомогенными (протекающими в одной фазе). Они могут быть как быстрыми (реакции, лежащие в основе передачи нервного импульса, протекают практически мгновенно), так и медленными (время обновления белков на половину составляет 70 дней).**

**Средняя скорость гомогенной  
реакции ( $v$ ) равна изменению  
концентрации вещества в единицу  
времени:**

$$v = \frac{[A] - [A]_0}{\tau}$$

**$[A]_0$  и  $[A]$  – исходная и  
конечная концентрация  
вещества, моль/л**

**$\tau$  - время реакции, с., мин.,**

**(+) – вещество образуется,**

**(–) – вещество расходуется.**

**Средняя скорость гетерогенной  
реакции, протекающей на границе  
раздела фаз, равна изменению**

**количества вещества в единицу времени  
на единице площади поверхности**

**раздела фаз:**

$$v = \pm \frac{v - v_0}{S \times \tau}$$

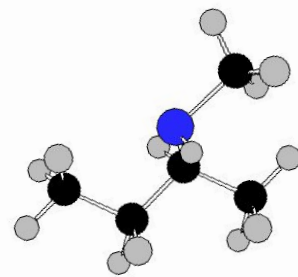
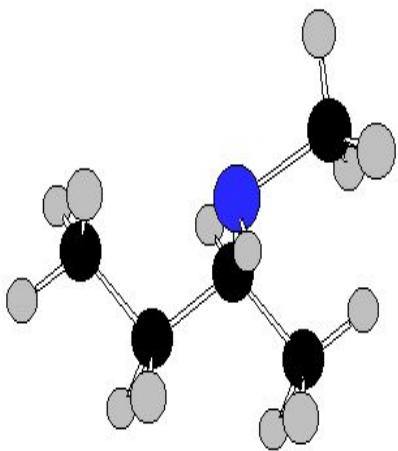
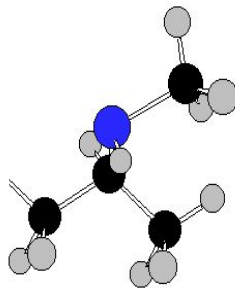
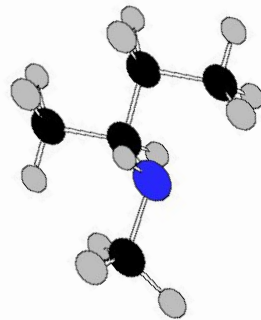
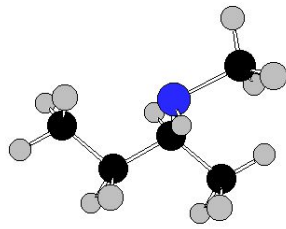
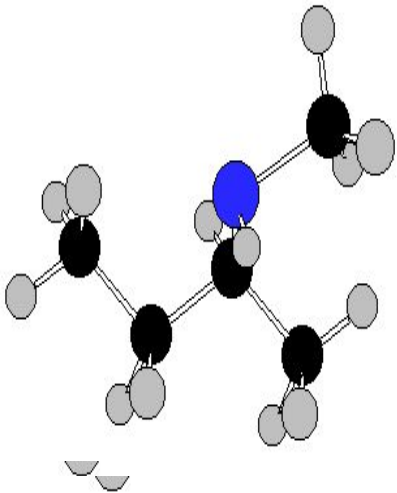
**Полное  
обновление  
костной  
ткани  
составляет от  
4 до 7 лет.**

где  $v_0$  и  $v$  – количество  
вещества в начальный  
и конечный момент  
времени, моль  
 $S$  – площадь  
поверхности раздела  
фаз,  $m^2$



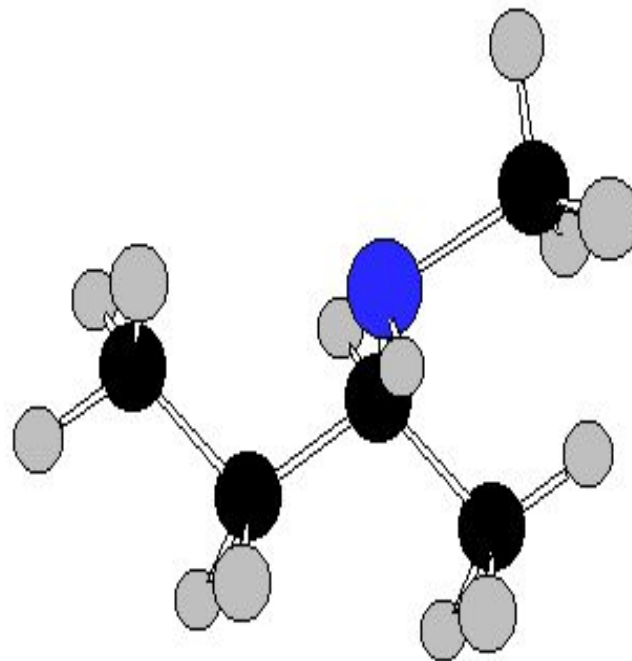
**Чтобы произошла  
химическая реакция,  
необходимо взаимодействие  
между молекулами  
реагирующих веществ.**

**Это взаимодействие  
происходит в форме  
столкновения молекул.**



**Во всем многообразии  
столкновений  
выделяют  
элементарные стадии  
процесса.**

**Элементарная стадия –  
это столкновение  
молекул реагирующих  
веществ, приводящее к  
образованию молекул  
продуктов.**



# Характеристикой элементарной

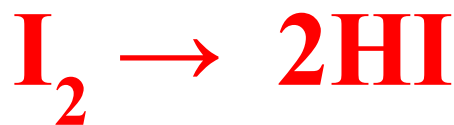
стадии является ее

**молекулярность**, т.е. число  
участвующих в ней частиц.

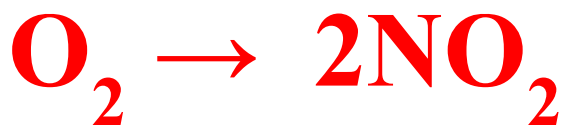
Стадии могут быть:

• мономолекулярными  $I_2 \rightarrow 2I$

• бимолекулярными  $H_2 +$



• тримолекулярными  $2NO +$



# **Механизм химической реакции**

**– ЭТО ЧИСЛО И  
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ  
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ  
СТАДИЙ ПРОЦЕССА.**

# Химические реакции

```
graph TD; A[Химические реакции] --> B[простые по механизму]; A --> C[сложные по механизму]; B --> D[представляет собой многократное чередование одной элементарной стадии]; C --> E[протекают в несколько элементарных стадий];
```

**простые по  
механизму**

**представляет собой  
многократное  
чередование одной  
элементарной  
стадии**

**сложные по  
механизму**

**протекают в  
несколько  
элементарных  
стадий**

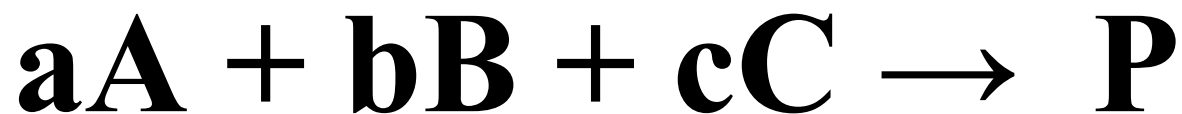
**6.2 Уравнения,  
описывающие влияние  
концентрации реагирующих  
веществ на скорость  
химических реакций,  
называются **кинетическими  
уравнениями.****

**Кинетические уравнения  
составляют на основе закона  
действующих масс (Гульдберг и  
Вааге, 1867): скорость химических  
реакций прямо пропорциональна  
произведению концентраций  
реагирующих веществ,  
возведенных в некоторые  
показатели степени.**



**Математическое выражение**

**ЗДМ для реакции:**



$$v = k [A]^x [B]^y [C]^z$$

**где  $k$  – константа скорости,  
являющаяся фундаментальной  
кинетической характеристикой  
реакций.**

**k** зависит от температуры и природы веществ и не зависит от их концентрации;

**[A], [B], [C]** – концентрации реагирующих веществ, моль/л;

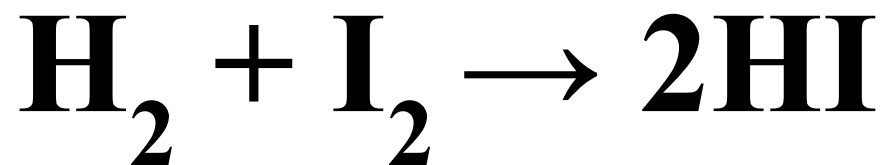
**x, y** и **z** – порядок реакции по веществам.

Общий порядок реакции (**n**)

$$\text{равен: } \mathbf{n = x + y + z}$$

**Порядок реакции определяется  
только экспериментально. Он  
является величиной  
формальной и может  
принимать любые значения:  
положительные,  
отрицательные, целые,  
дробные, а также 0.**

**Только для простых  
реакций порядок и  
молекулярность  
совпадают:**



$$v = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

# Кинетическое описание простых реакций.

Реакции нулевого порядка  
( $n=0$ )

Примеры: фотохимические,  
каталитические и  
ферментативные реакции (при  
высокой концентрации  
субстрата).

**Условное уравнение:  $A \rightarrow P$**

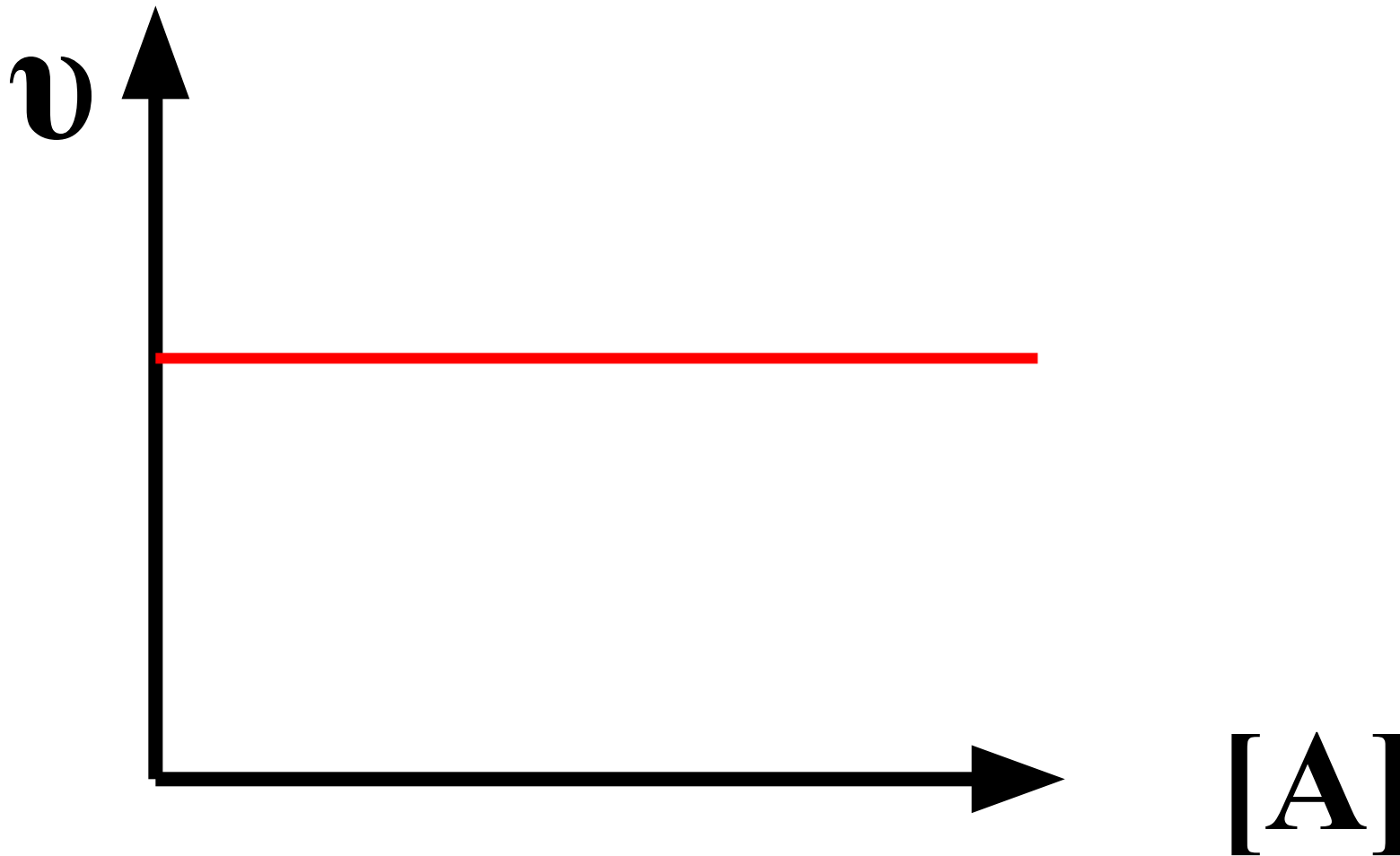
**Кинетическое  
уравнение:**

$$v = k [A]^0 = k$$

**Константа  
скорости**

$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{\tau}$$

# Кинетическая кривая реакций нулевого порядка



**Время полуреакции ( $\tau_{1/2}$ ) —**  
**это время, необходимое для**  
**уменьшения концентрации**  
**исходного вещества в два раза.**

$$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$



# Реакции первого порядка ( $n=1$ )

**Примеры:** каталитические и ферментативные реакции (при низкой концентрации субстрата), радиоактивный распад, выведение лекарственных препаратов из организма человека.

**Условное уравнение:  $A \rightarrow P$**

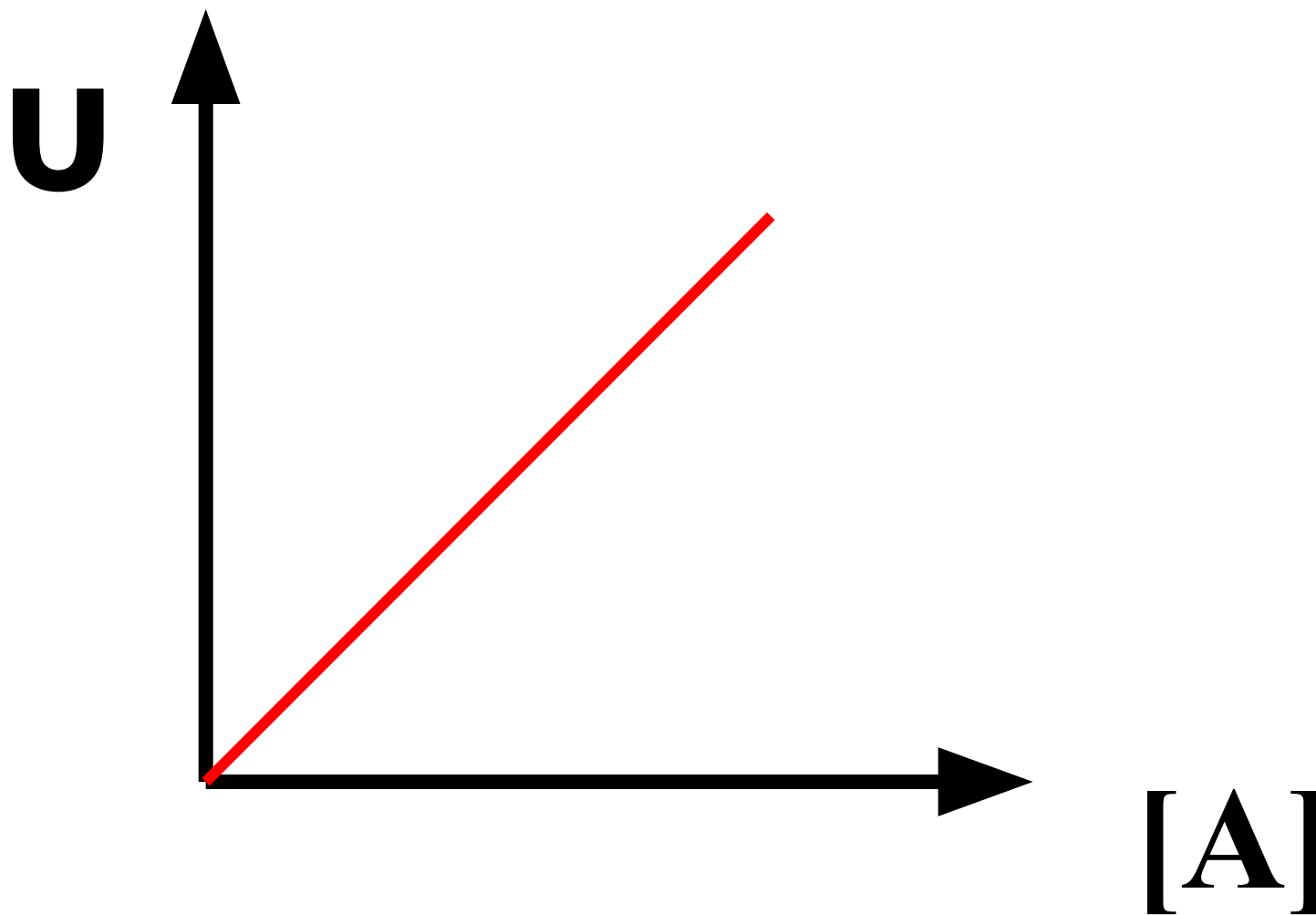
**Кинетическое  
уравнение:**

$$v = k [A]$$

**Константа  
скорости**

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

# Кинетическая кривая реакции первого порядка



**Время полуреакции:**

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

**Период полураспада  
некоторых радионуклидов**

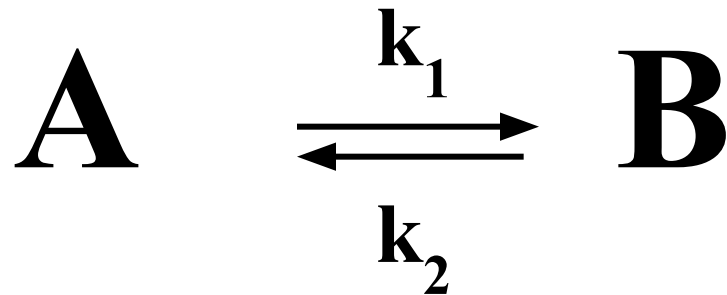
**$I^{131}$  = 8 дней**

**$Sr^{90}$  = 27 лет**

**$Cs^{137}$  = 26,6 года**

# *Кинетика сложных реакций*

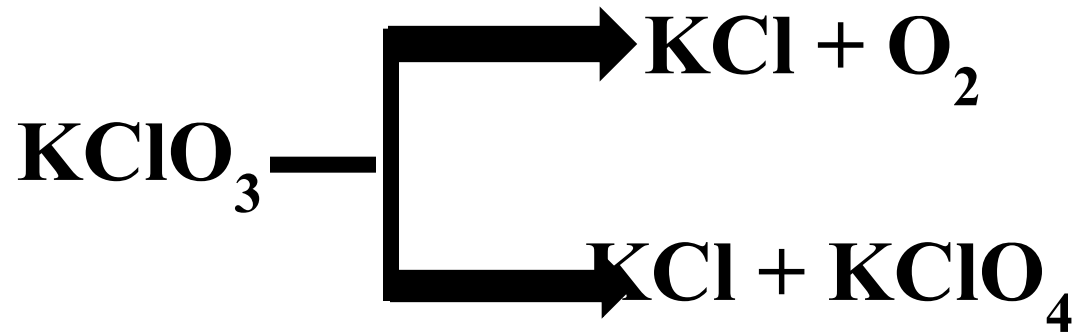
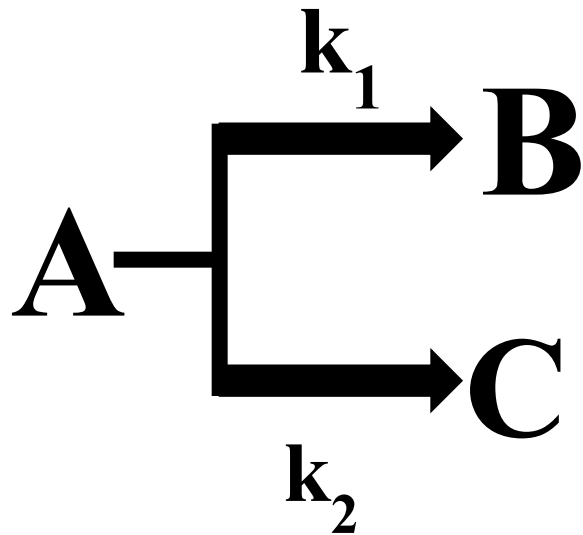
## 1) обратимые реакции



**Кинетическое уравнение:**

$$U = k_1[A] - k_2[B]$$

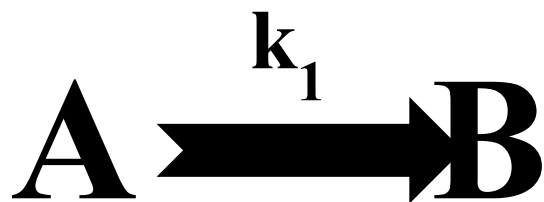
## 2) Параллельные реакции



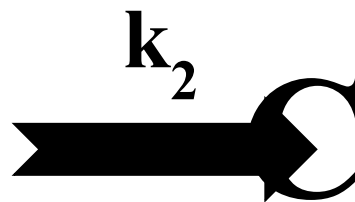
Кинетическое уравнение:

$$v = k_1 ([A]_0 - [B]) + k_2 ([A]_0 - [C])$$

### 3) Последовательные реакции



быстрая

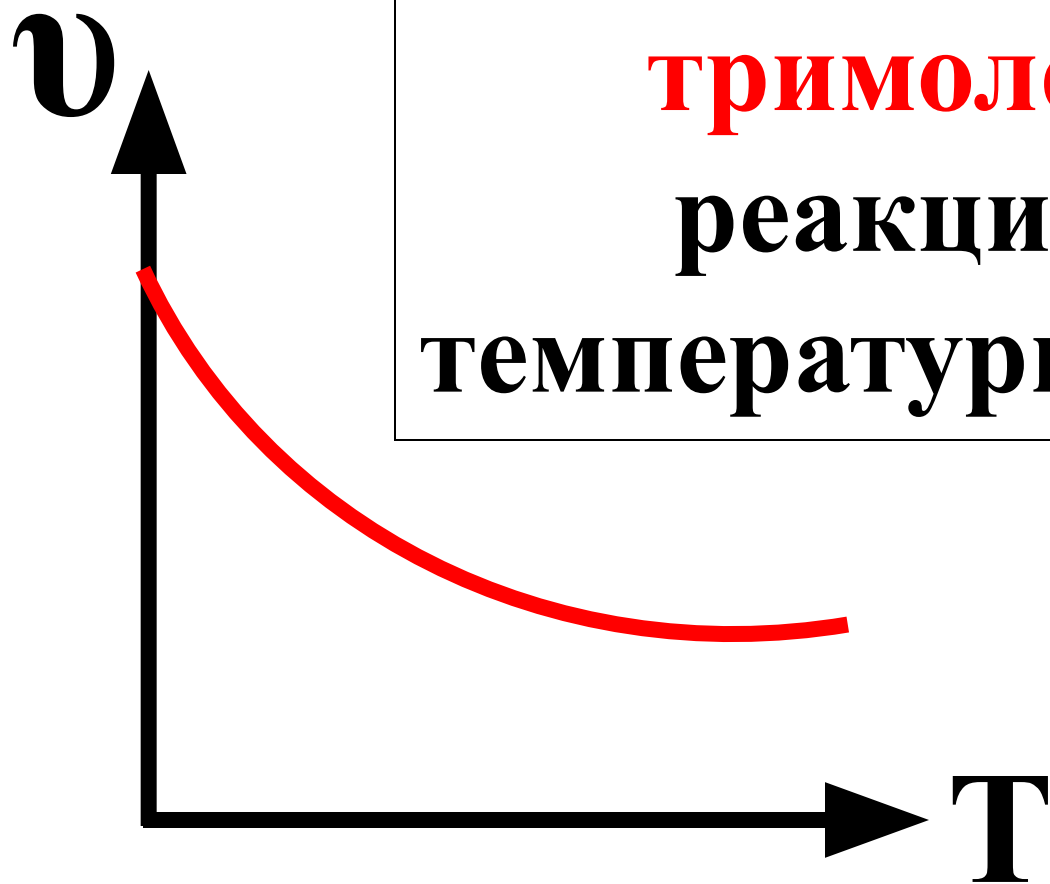


медленная

(лимитирующая)

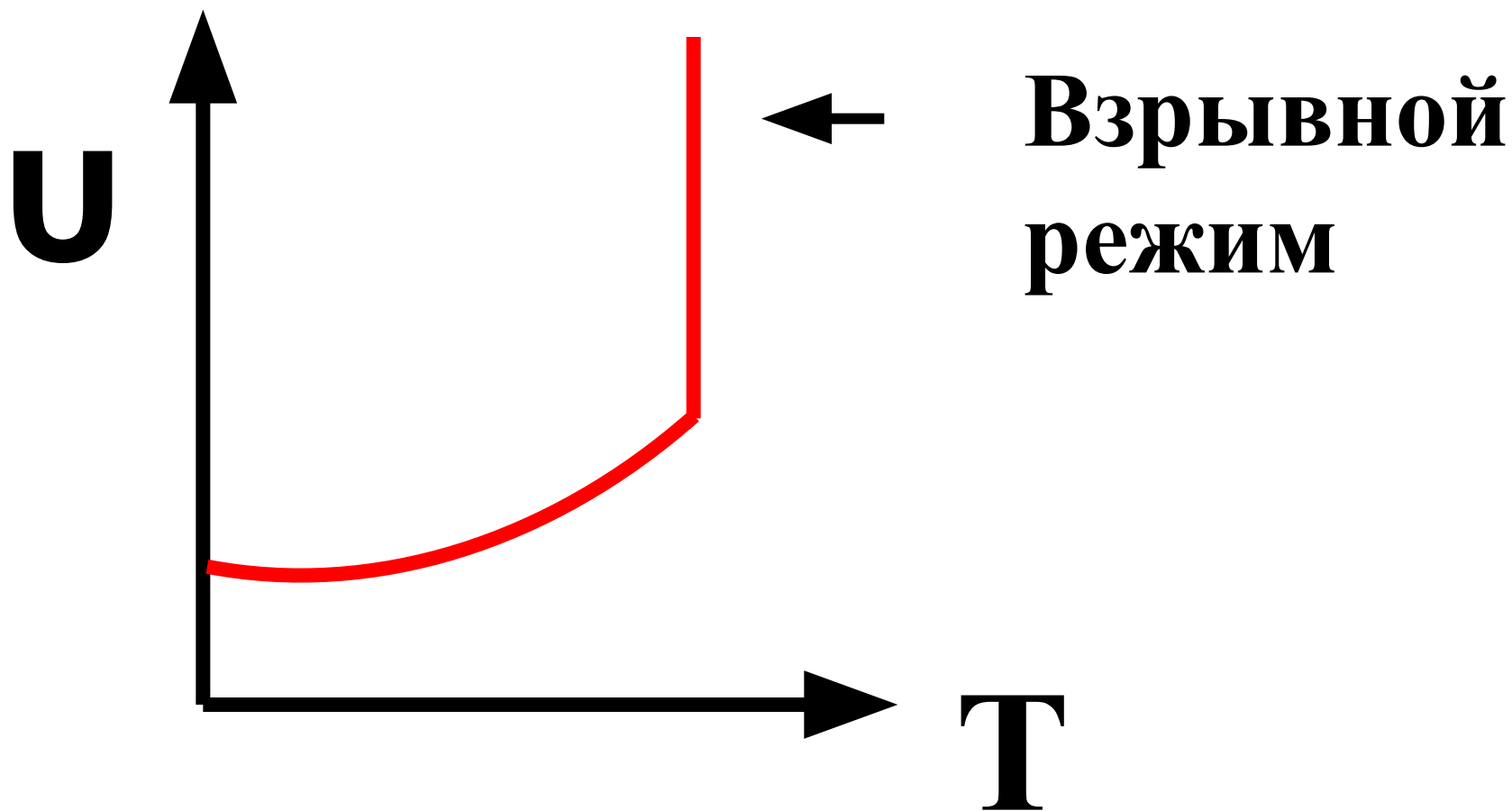
Скорость реакции равна скорости ее лимитирующей стадии:  $v = k_2 [B]$

**6.3** Влияние температуры на скорость может быть различным. Скорость **тримолекулярных** реакций с ростом температуры уменьшается

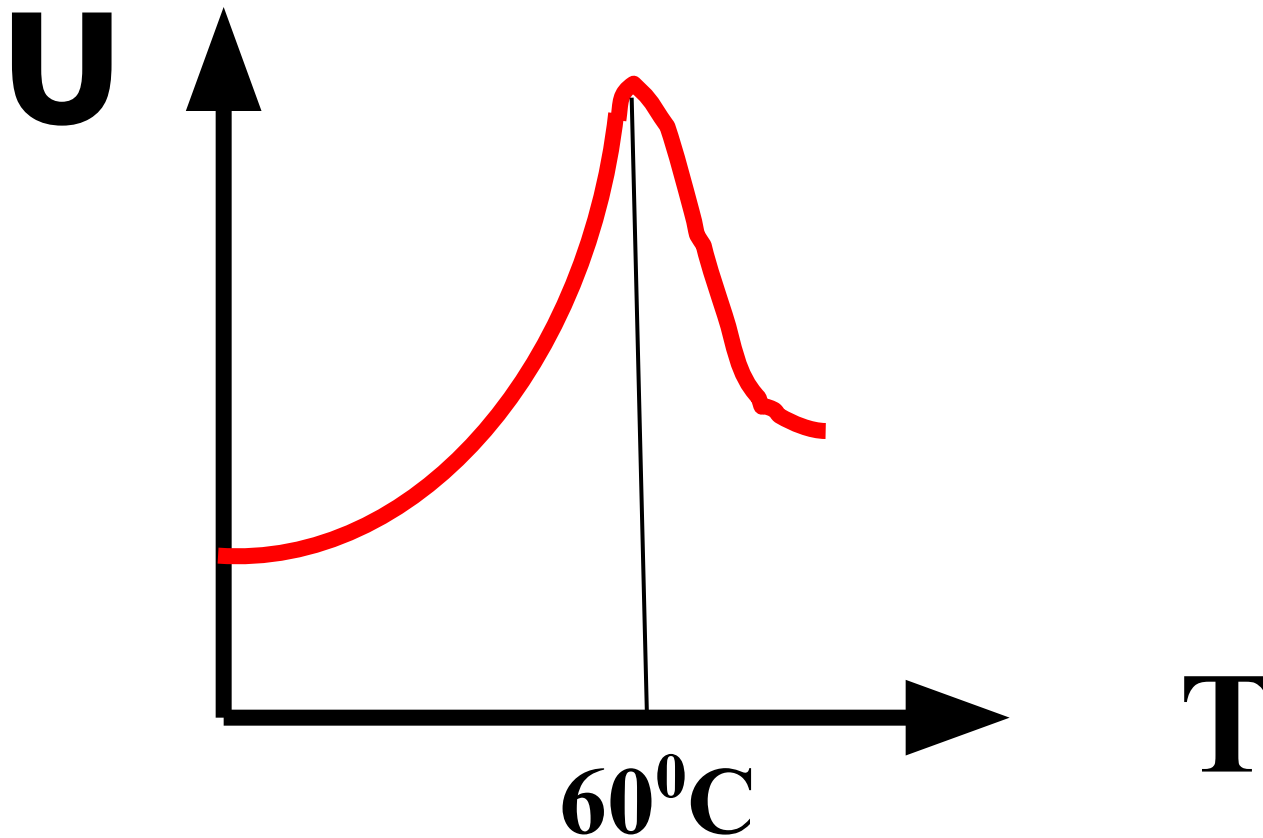




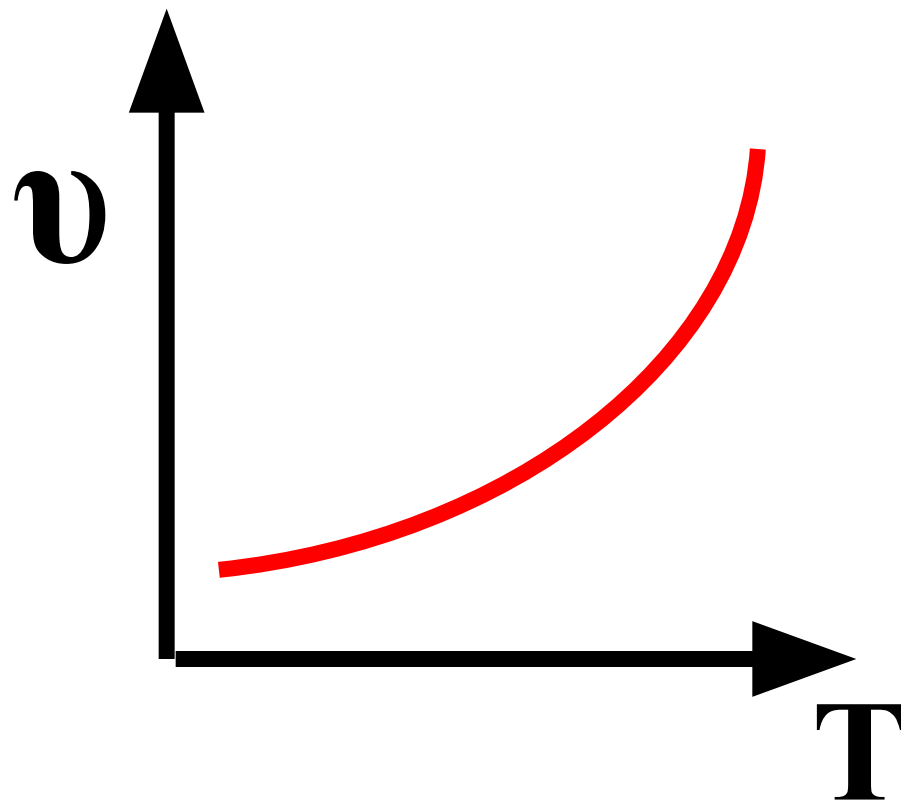
# Радикальные реакции



# Ферментативные реакции



**Для большинства химических реакций  
выполняется правило Вант-Гоффа:**



**при  
повышении  
температуры  
на каждые  
10 градусов  
скорость  
реакции  
возрастает в  
2-4 раза.**

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

где  $T_1$  и  $T_2$  - начальная и конечная температура,

$\gamma$ - температурный коэффициент реакции

$$2 < \gamma < 4$$

**Значительно точнее зависимость скорости и температуры описывается уравнением Аррениуса:**

$$v = v_0 e^{-E_{ак}/RT}$$

$$k = k_0 e^{-E_{ак}/RT}$$

где  $u_0$  и  $k_0$  - коэффициенты  
пропорциональности,

называемые

**предэкспоненциальными  
множителями,**

$E_{ак}$  - **энергия активации,**  
кДж/моль.

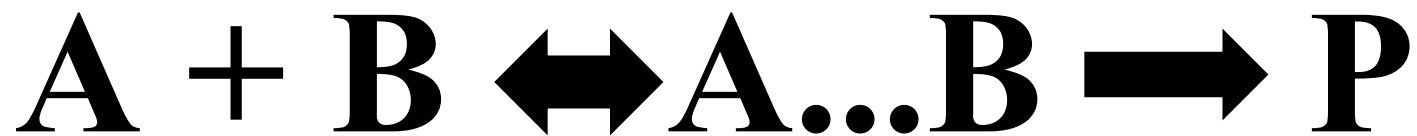
**С точки зрения теории  
активного комплекса,  
энергия активации  
(энергетический барьер  
химической реакции) - это  
энергия образования  
активного комплекса из  
реагирующих веществ.**

# **АКТИВНЫЙ КОМПЛЕКС**

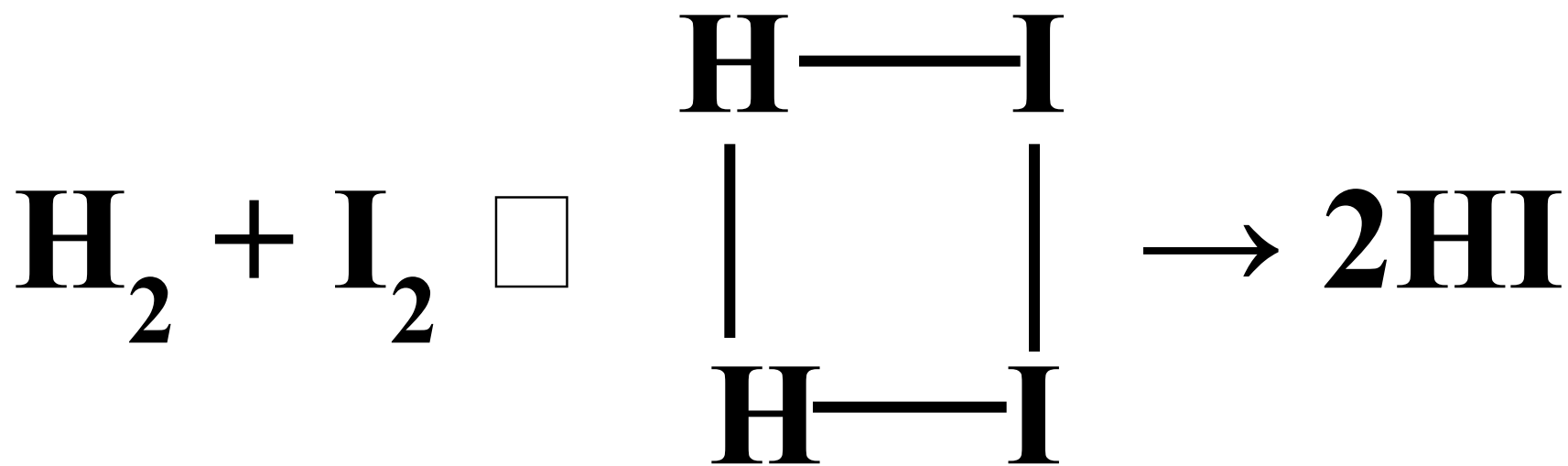
- промежуточная частица,  
в которой старые связи  
еще не полностью  
разорвались, а новые - не  
полностью образовались.**



# Схема химической реакции :

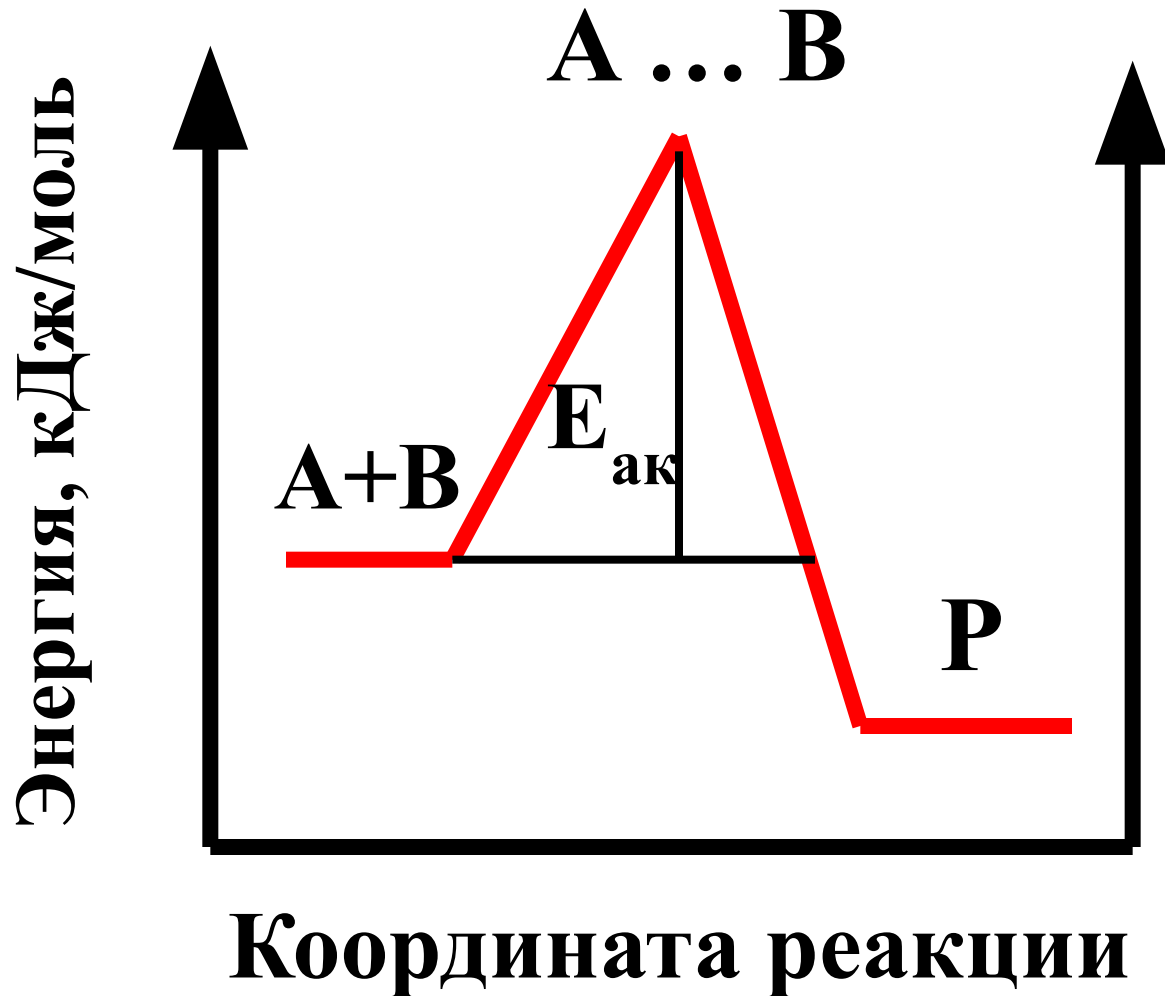


**A...B - АКТИВНЫЙ  
КОМПЛЕКС**

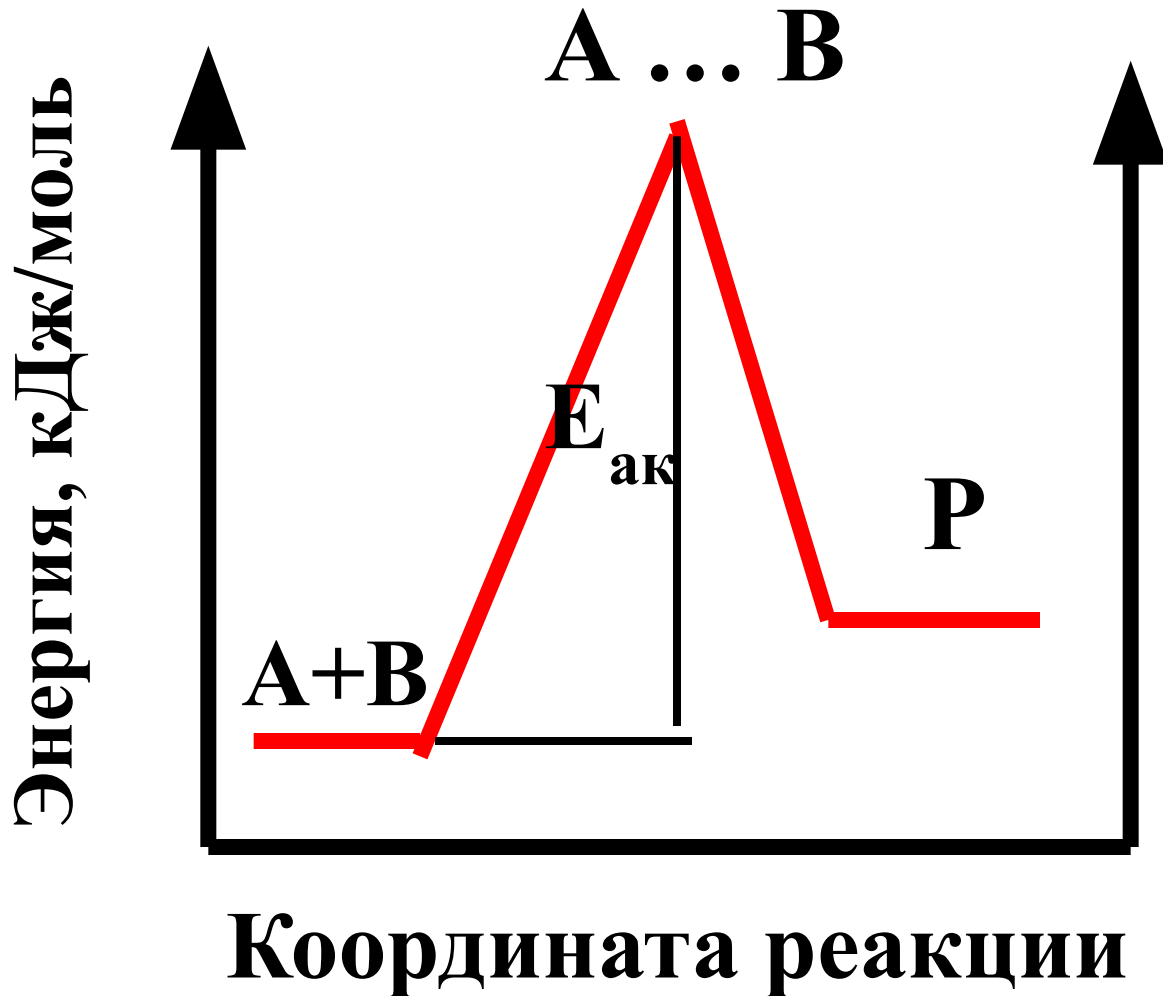


AK

# Энергетическая диаграмма экзотермической реакции



# Энергетическая диаграмма эндотермической реакции



# Энергия активации

$(E_{ак})$  зависит от

природы

реагирующих веществ

и не зависит от

температуры.

**С повышением температуры  
в реакционной смеси  
возрастает доля **активных  
молекул**, способных  
преодолеть энергетический  
барьер химической реакции,  
что приводит к увеличению  
ее скорости.**

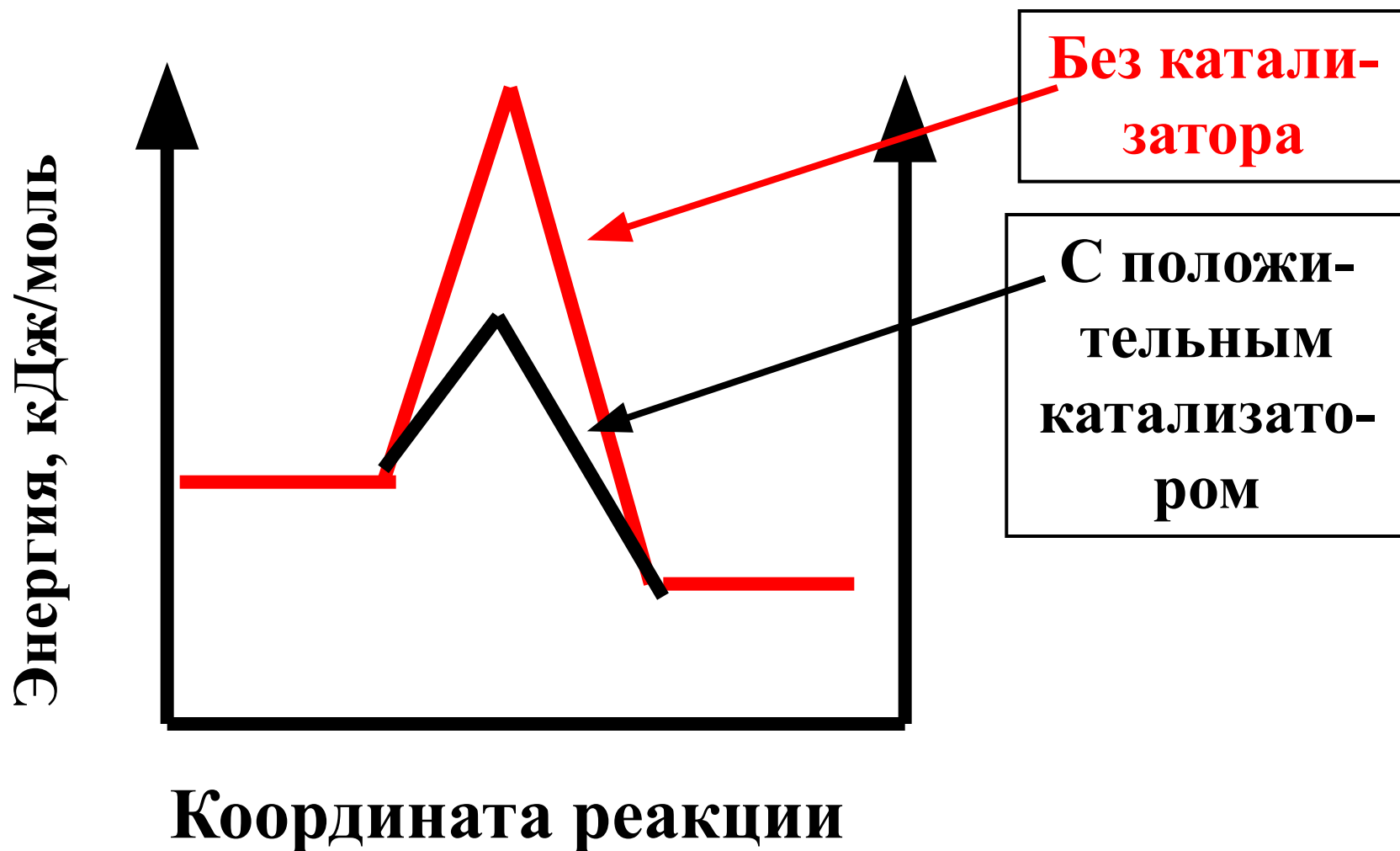
# 6.4 Катализаторы

– это вещества, изменяющие скорость химической реакции, но не изменяющиеся в ходе процесса ни качественно, ни количественно. Они не входят в состав продуктов реакции.

**С точки зрения теории  
активного комплекса  
механизм действия  
катализаторов в том, что  
они изменяют высоту  
энергетического барьера  
химической реакции.**



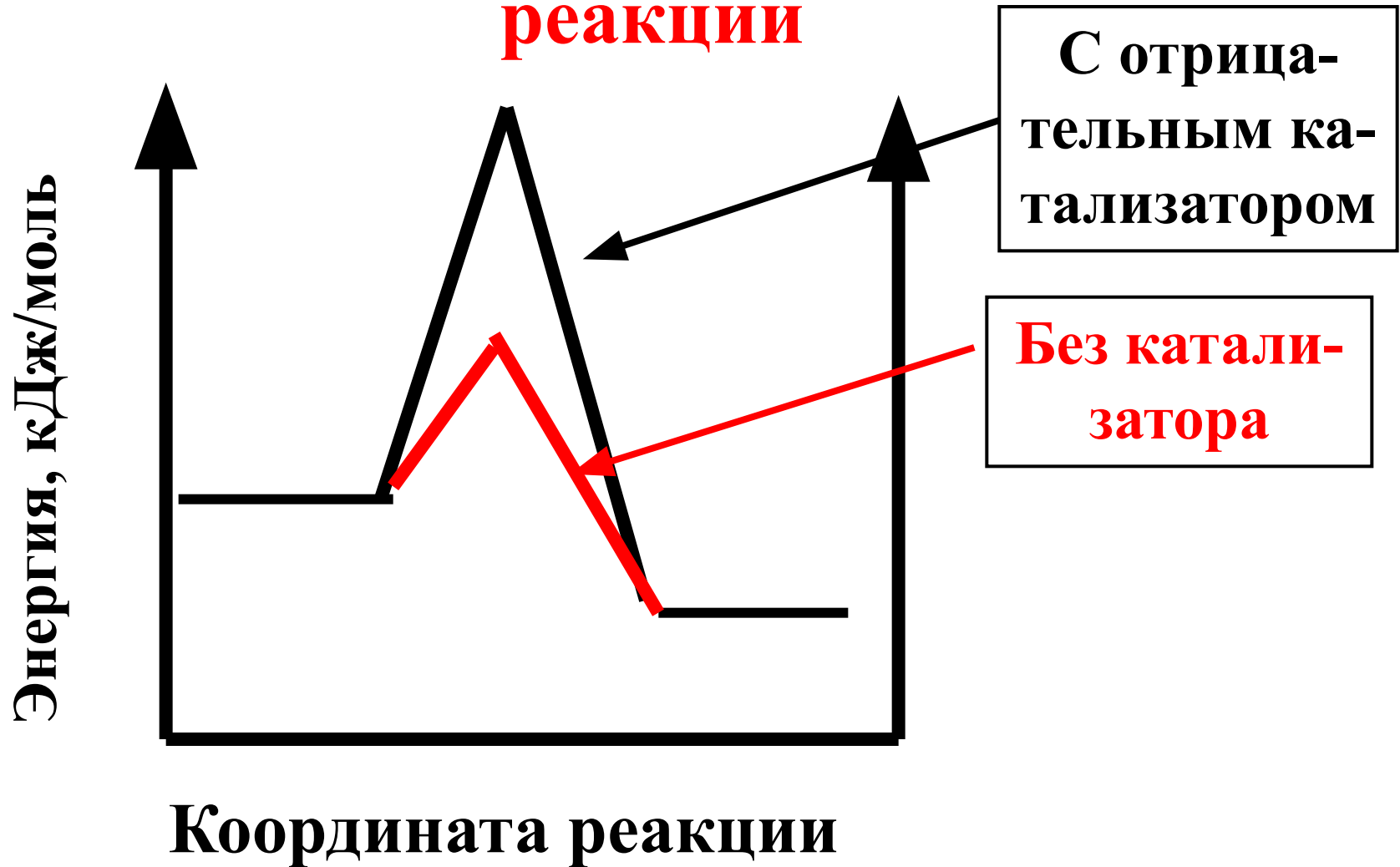
# Положительный катализатор снижает энергетический барьер реакции



**Под воздействием положи-  
тельного катализатора в  
реакционной смеси возрастает  
доля активных молекул при  
данной температуре.**

**Скорость реакции  
увеличивается.**

# Отрицательный катализатор повышает энергетический барьер реакции



**Под воздействием отрицательного катализатора в реакционной смеси снижается доля активных молекул при данной температуре. Скорость реакции уменьшается.**

**Практически все  
биохимические реакции  
являются**

**ферментативными. Ферменты (биокатализаторы) – это вещества белковой природы, активированные катионами металлов.**

# **Ферменты отличаются от обычных катализаторов:**

**а) более высокой каталитической активностью;**

**б) высокой специфичностью, т.е.**

**избирательностью действия.**

**Механизм односубстратной ферментативной реакции можно представить схемой:**



**Лимитирующая  
стадия**

<b>E</b>	–	<b>фермент,</b>
<b>S</b>	–	<b>субстрат,</b>
<b>ES</b>	–	<b>фермент- субстратный комплекс,</b>
<b>P</b>	–	<b>продукт</b>



**Характеристикой первой  
стадии ферментативной  
реакции является  $K_M$  –  
константа Михаэлиса.**

**$K_M$  является величиной,  
обратной константе  
равновесия.**

$$K_M = \frac{[S][E]}{[ES]}$$

$$K_M = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ моль/л}$$

**Чем меньше  $K_M$ , тем устойчивее комплекс .**

**Кинетическое уравнение  
ферментативной реакции:**

$$v = k_2 [ES], \quad (1)$$

**где  $k_2$  – константа скорости,**

**называемая **числом****

**оборотов **или****

**молекулярной активностью**

**фермента.**

$k_2$  равна числу молекул  
субстрата,

превращающихся в продукт  
под воздействием одной  
молекулы фермента за 1  
минуту при  $25^{\circ}\text{C}$

$$1 \times 10^4 < k_2 < 6 \times 10^6 \text{ мин}^{-1}$$

**Из-за невозможности  
экспериментального**

**определения [ES], уравнение**

**(1) преобразовали, выразив**

**[ES] через легко**

**измеряемые параметры**

**реакции.**

**Кинетическое уравнение  
ферментативных реакций (уравнение  
Михаэлиса-Ментен) 1913**

$$v = k_2 \frac{[E]_{\text{общ}} [S]}{K_M + [S]}$$

Произведение  $k_2 \times [E]_{\text{общ}}$  является величиной постоянной, которую обозначают  $v_{\text{max}}$  (максимальная скорость)

$$v = \frac{v_{\text{max}} [S]}{K_M + [S]}$$

1) При низкой концентрации субстрата  $K_M \gg [S]$ ,

ПОЭТОМУ

$$v = \frac{v_{\max}}{K_M} [S]$$



Кинетическое уравнение реакции 1-го порядка



**2) При высокой  
концентрации субстрата**

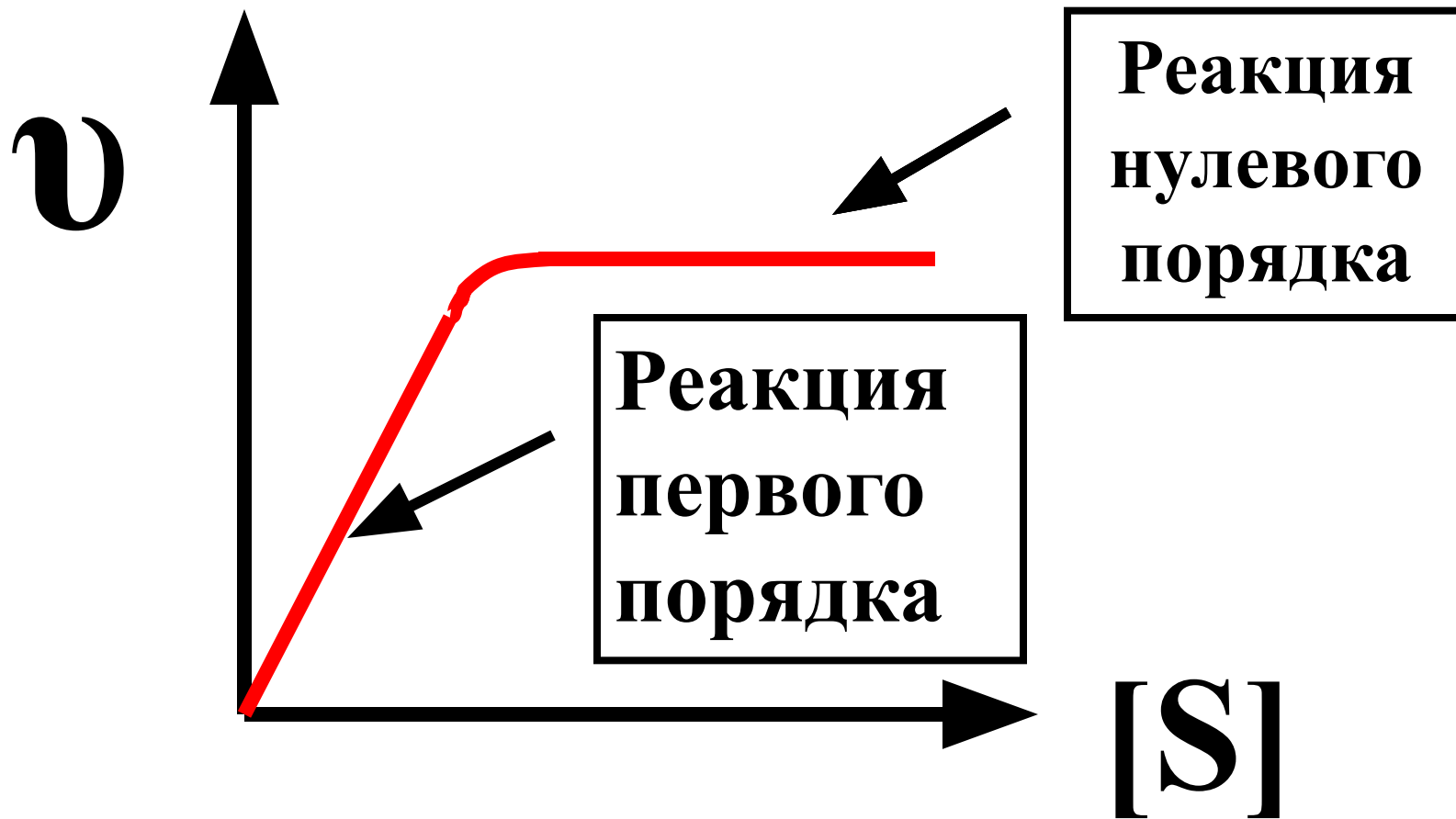
**$K_M \ll [S]$ , ПОЭТОМУ**

**$v = v_{max}$**



**Кинетическое уравнение  
реакции 0-го порядка**

# Кинетическая кривая ферментативной реакции

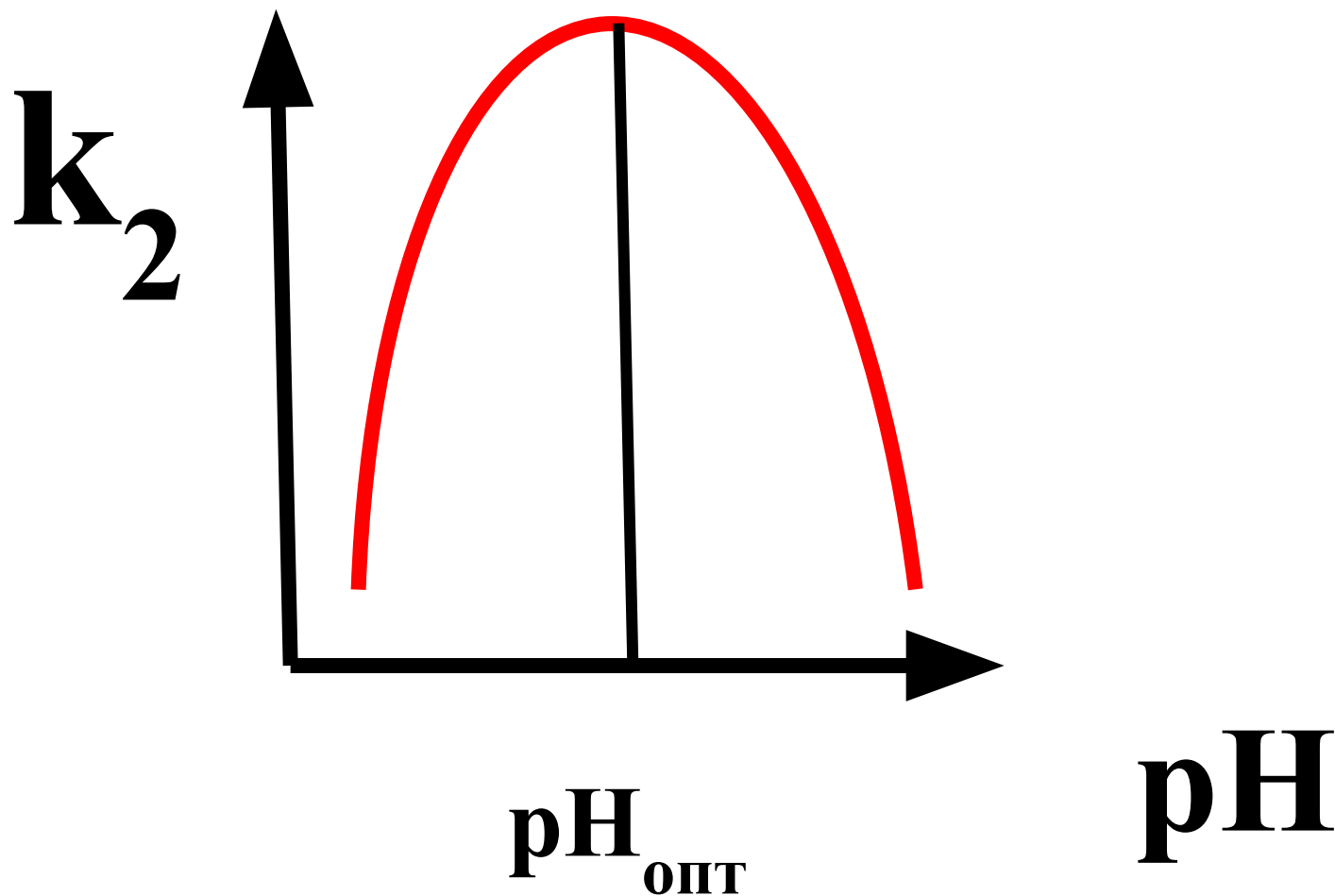


# **На активность ферментов**

**оказывают влияние:**

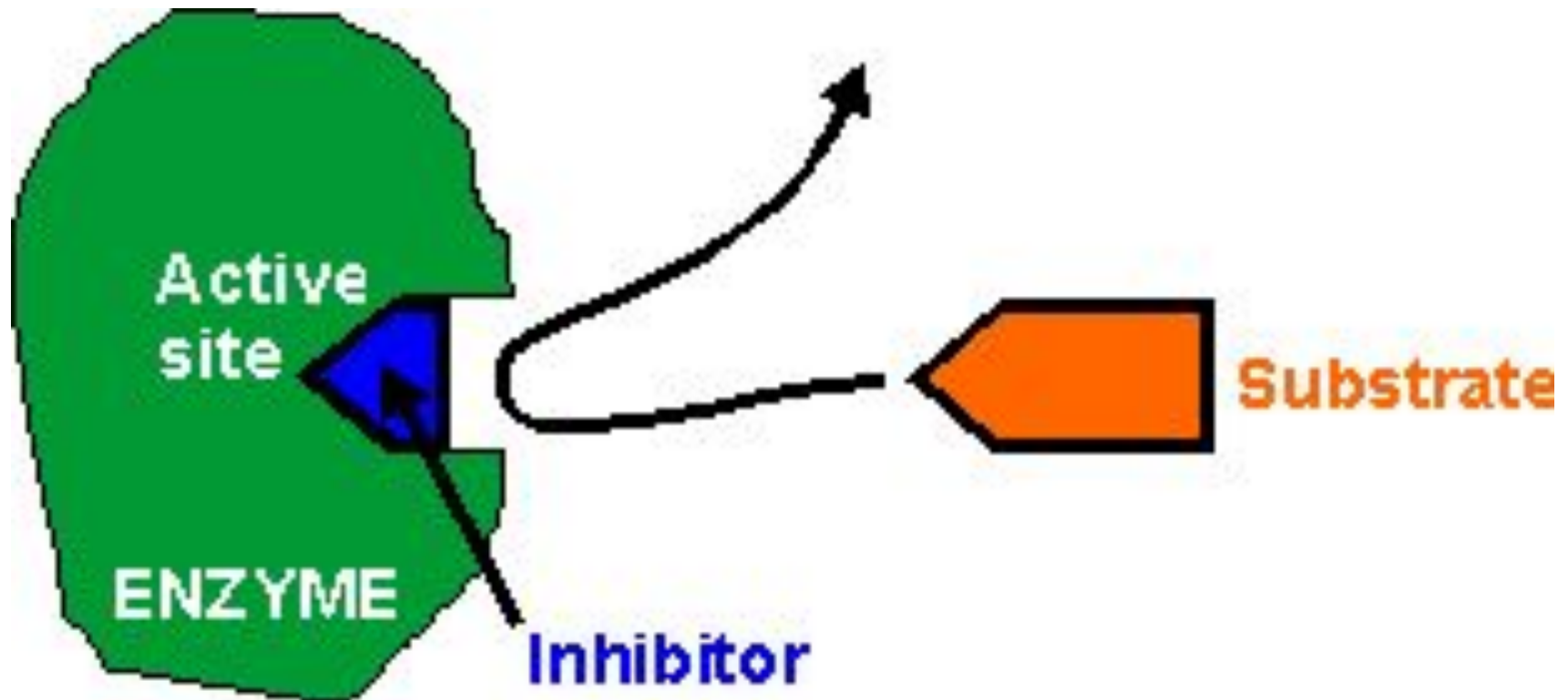
- а) температура,**
- б) кислотность среды,**
- в) наличие ингибиторов**

# Влияние кислотности растворов на активность ферментов



**Ингибиторы ферментов –**  
**это вещества,**  
**занимающие часть**  
**активных центров**  
**молекул фермента, в**  
**результате чего скорость**  
**ферментативной реакции**  
**уменьшается.**

**В роли ингибиторов выступают катионы тяжелых металлов, органические кислоты и другие соединения.**



**Благодарим**

**за**

**внимание !!!**