

Теоретическая кинетика.

Влияние температуры на скорость реакции.

Правило Вант-Гоффа.

Для большинства химических реакций скорость реакции увеличивается с ростом температуры. Экспериментально установлено, что при увеличении температуры на десять градусов скорость гомогенной реакции возрастает в 2÷4 раза. Эта закономерность называется **правилом Вант-Гоффа**. Число, показывающее, во сколько раз возрастает константа скорости при повышении температуры на десять градусов, называется **температурным коэффициентом константы скорости**, обозначается γ .

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4$$

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

Правило Вант-Гоффа - приближенное, так как температурный коэффициент сохраняет постоянное значение только в узкой температурной области.



**Якоб Хендрик
Вант-Гофф
(1852 –1911)**

Энергия активации. Теория Аррениуса.

Более точную зависимость скорости химической реакции от температуры экспериментально установил Аррениус, предложивший уравнение:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

где E - энергия активации; K - константа скорости.

$$E_{\text{акт}} = \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$$

$E_{\text{акт}}$ - некоторое избыточное количество энергии (по сравнению со средней), необходимое для вступления молекул в реакцию.

$E_{\text{акт}} = 80 - 240$ кДж/моль - для элементарных химических реакций $E_{\text{акт}} < 60$ кДж/моль - для реакций с участием атомов и радикалов

$E_{\text{акт}}$ зависит от природы реагирующих веществ и служит характеристикой каждой реакции

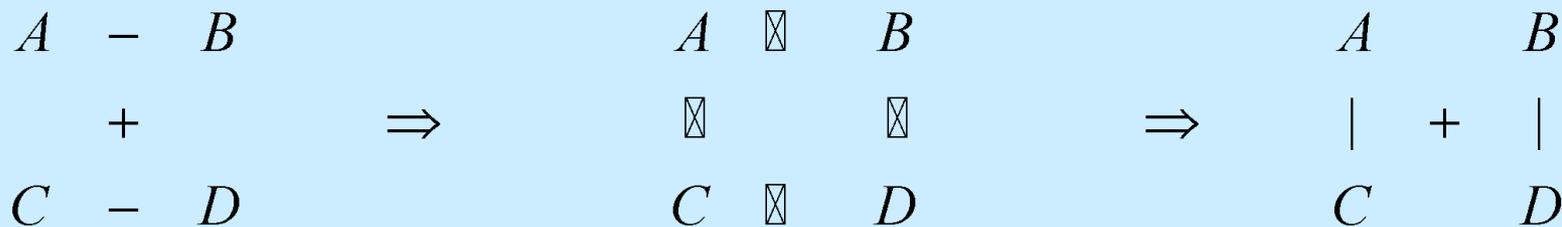


Сванте-Август
Аррениус
19.02.1859

Понятие «энергия активации» было введено Аррениусом в **теории активных столкновений (ТАС)**, сущность которой состоит в следующем: химическое взаимодействие осуществляется только при взаимодействии активных частиц, которые обладают достаточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции и ориентированы в пространстве относительно друг друга. В **ТАС** считается, что акт превращения начальных веществ в конечные продукты совершается в момент столкновения активных молекул и протекает мгновенно. Источники активации молекул могут быть различными: температура, наличие катализатора, действие электрических разрядов, удары электронов, α -частиц, нейтронов и т.д.

Введение стерического множителя в ТАС не позволяет полностью раскрыть его физический смысл, не дает путей расчета, ограничиваясь лишь приближенным значением величины .

Поэтому на основе теории ТАС была выдвинута **теория активированного комплекса (ТАК)**. **Основное положение ТАК** химических реакций заключается в том, что всякий элементарный химический акт протекает через переходное состояние (активированный комплекс), когда в реагирующей системе исчезают отдельные связи в исходных молекулах и возникают новые связи, характерные для продуктов реакции. То есть начальная конфигурация атомов в исходных молекулах переходит в конечную у продуктов реакции при непрерывном изменении межатомных расстояний:



Исходные вещества Активированный комплекс Продукты реакции

Рассматривая путь реакции через активированный комплекс, ТАК дает уравнение:

$$K = \alpha \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

или, зная, что

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

$$K = \alpha \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

где α - трансмиссионный множитель, учитывающий долю активных молекул, превращающихся в конечный продукт реакции, для большинства реакций он равен единице, и в приближенных расчетах его можно не учитывать;

k - постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$;

h - постоянная Планка, $6,626 \cdot 10^{-34}$;

ΔG^* - изменение изобарно-изотермического потенциала активации;

ΔS^* - изменение энтропии в процессе образования активированного комплекса;

ΔH^* - изменение энтальпии активации.

Энергия активации с изменением энтальпии реакции связана уравнением:

$$E = \Delta H^* + \nu RT,$$

где ν - число реагирующих молекул.

Полагая, что $E \approx \Delta H^*$ получаем

$$P \cdot Z_0 = \alpha \cdot \frac{k \cdot T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}},$$

отсюда стерический фактор называют энтропийным множителем или вероятностным фактором, так как он определяет энтропию при образовании активированного комплекса.

Стерический фактор P

определяет эффективность химического взаимодействия частиц

$$A = Pz$$

$$k = Ae^{-\frac{E_{акт}}{RT}}$$

Уравнение Аррениуса

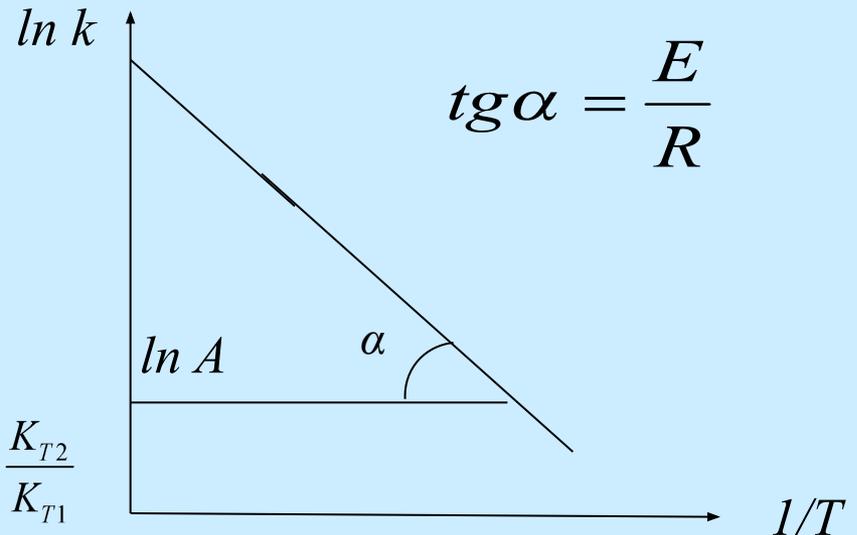
z - число эффективных столкновений между частицами

P - фактор вероятности (стерический множитель) $P \leq 1$

Логарифмическая форма уравнения Аррениуса

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}$$



Распределение частиц по энергиям.

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$$

Уравнение Больцмана

N^* - число активных частиц

N - общее число частиц

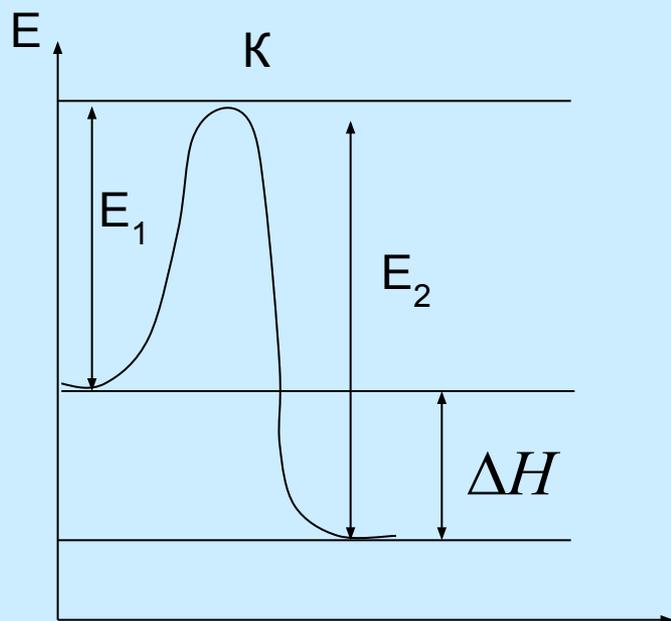
$$z = \frac{N^*}{N} = 10^{-10} \div 10^{-20}$$

если $\frac{N^*}{N} > 10^{-10}$ то реакция идет мгновенно



Людвиг Больцман
1844 –1906

Связь $E_{\text{акт}}$ с тепловым эффектом реакции.

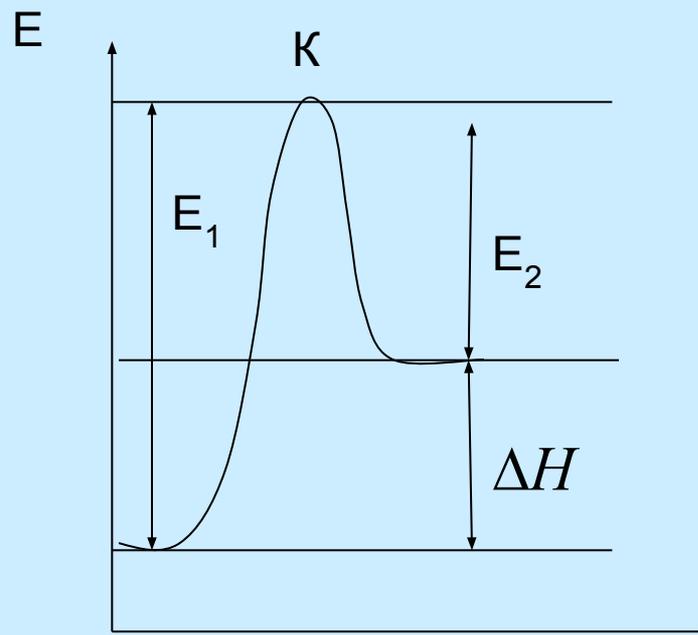


Ход реакции

$$\Delta H < 0$$

$$E_1 < E_2$$

реакция экзотермическая



Ход реакции

$$\Delta H > 0$$

$$E_1 < E_2$$

реакция эндотермическая

Точка K - активированный комплекс

Катализ

положительный

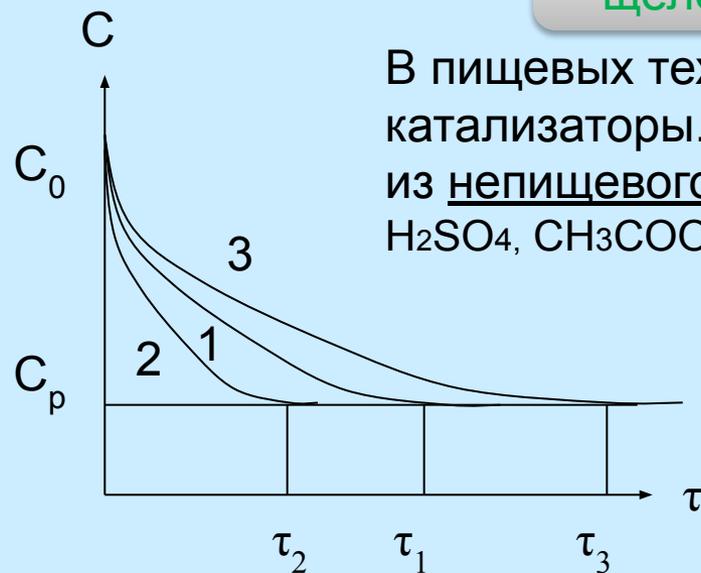
1. Гомогенный

2. гетерогенный

3. Кислотно-щелочной

4. Ферментативный

отрицательный
(ингибирование)



В пищевых технологиях широко применяются 1, 3 и 4 катализаторы. Это перспективное направление, при котором из непищевого сырья получают пищевое. Катализаторы: H_2SO_4 , CH_3COOH , HCl , фосфаты, сульфаты, алюмосиликаты

1 – реакция протекает без катализатора

2 – положительный катализ

3 – ингибирование реакции

В основе лежит гидролиз в водной среде в присутствии H^+ и OH^- субстрата (шкурки, ботва свеклы, подсолнечник, лапы, клювы)

$S + H^+ A^- \rightarrow SH^+ + A^-$, $SH^+ + H_2O \rightarrow П + H_3O^+$, где S - сульфат, а $П$ - продукт

Автокатализ – ускорение реакции за счет конечных или промежуточных продуктов

Требования к катализатору: -должен обладать каталитической активностью, которая зависит от pH и температуры.

-должен быть 1. специфичным

2. селективным

3. механически прочным

4. термостойким

5. способным к регенерации.

Промоторы(от лат *promoveo* – продвигаю) – вещества, добавление которых к катализаторам повышает их активность и избирательность, а иногда и устойчивость. Пример: реакция $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$, катализатор: Fe, промоторы: Al_2O_3 , K_2O

каталитические яды: Pb, Hg, H_2S , CO, H_2O

Ферментативный катализ.

Ферменты – биологические катализаторы – превосходят по активности химические катализаторы. Это продукты жизнедеятельности живых организмов. Известно 2 тысячи ферментов. Они бывают двух типов : протее (белки) и сложные(белок+небелковые вещества)

1 моль фермента сахарозы за 1 с способен расщепить 1 000 молей свекольного сахара

1 г кристаллов пепсина расщепляет 50 кг яичного белка, он разлагает белки, но не влияет на скорость окислительных процессов. Фермент катализа разлагает пероксид водорода, но не действует на белки

1 г кристаллов ренина свертывает 72 т молока

Название субстрата(вещества, подвергающиеся превращению под действием фермента) + «аза»

Ферменты **протеазы** расщепляют **протеины** (белки)

Ферменты **липазы** расщепляют **липиды** (жиры)

Количественно кинетика ферментативных реакций описывается уравнением Михаэлиса.

Каталитическая активность ферментов

Молекулярная активность фермента – число молекул данного субстрата, превращаемых за 1 минуту одной молекулой фермента при оптимальной концентрации субстрата

Ферменты обладают **специфичностью (избирательностью)**



абсолютная **специфичность**

стереохимическая
специфичность

Ферменты в ходе реакции **инактивируются**- утрачивают свою активность и разрушаются.

Состав ферментов

Ферменты в своем составе имеют **белковую** и **небелковую** часть



Однокомпонентные ферменты



Двухкомпонентные ферменты

Особенности работы ферментов:

- 1) Узкий температурный интервал
(313-333 К для растительных ферментов и
313-323 для животных)
- 2) Определенный диапазон pH

Направления ферментативного катализа:

Для хранения и переработки сырья

(овощей, фруктов, мяса, зерна. O_2 + жиры \longrightarrow прогоркание)

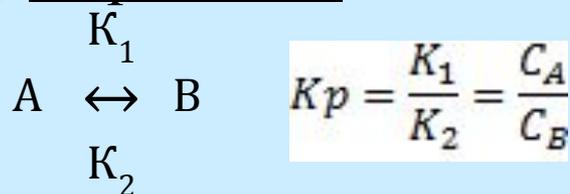
2. Для улучшения вкуса (появление специфических органолептических показателей)

3. Для производства технологических процессов в хлебопечении, сыроделании, виноделии, пивоварении, пастеризации молока.

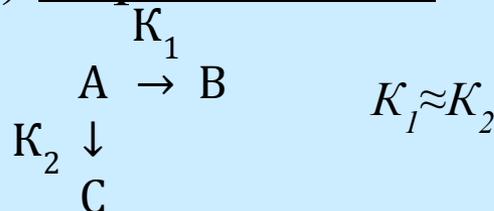
Механизмы химических реакций в биосистемах

Химические реакции в биосистемах – сложные реакции, состоящие из нескольких элементарных стадий, с лимитирующими стадиями, которые определяют скорость всего сложного процесса.

1) Обратимые



2) Параллельные

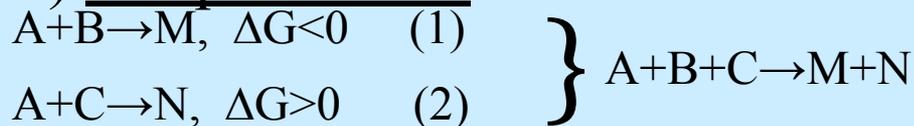


3) Последовательные



(гидролиз эфиров и полисахаридов,
крекинг углеводородов)

4) Сопряженные



B - индуктор реакции (2)

Реакция (2) термодинамически невыгодна, она может протекать только в присутствии [B], который участвует в реакции (1), термодинамически выгодной.

Пример сопряженной реакции:

Реакция метаболического окисления глюкозы:



С этой реакцией сопряжена реакция синтеза АТФ:



Реакция лежит в основе окисления продуктов питания в процессе переваривания пищи.

5) Цепные – характеризуются возникновением активной частицы, в каждом элементарном акте возникает цепь последовательных повторяющихся реакций (Н.Н.Семенов):

- а) зарождение цепи;
- б) рост цепи;
- в) обрыв цепи.

7) Радиационно-химические
В пищевой промышленности используются для пастеризации и обеззараживания продуктов.

6) Фотохимические ($h\nu$),
(плазмохимические) – загар кожи, фотосинтез → 2 закона фотохимии (люминисценция, фосфоросценция + сенсебилизаторы).

8) Цепные радикальные реакции – окислительная порча жиров, появление токсинов, изменение окраски вина.