

Химическая кинетика

- “Химическая кинетика – это наука о механизме и скорости реакции, а так же о зависимости скорости от различных факторов (Т, Р, С(х), Сt).”

- Термодинамическая возможность протекания реакции определяется энергией Гиббса, (ΔG должно быть < 0), но наряду с этим важна скорость её протекания при данной температуре.
- Например: ржавление железа – реакция длящаяся годы, тогда как горение бутана в пламени горелки занимает доли секунды.



Ржавление железа – медленная реакция.



Горение леса – быстрая реакция.

Определение скорости реакции

“Скорость реакции – это число элементарных взаимодействий за единицу времени в единице объёма.” Или это изменение концентрации какого либо реагента или продукта в единицу времени при постоянном объёме.

Средняя скорость :

$$v_{\text{сред.}} = \pm (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \Delta C / \Delta t \quad (\text{МОЛЬ/Л'С})$$

МГНОВЕННАЯ :

$$v_{\text{МГНОВ.}} = \pm dC/dt$$

‘ + ‘ для концентрации продуктов , ‘ – ‘ для реагентов

■ Для реакции в общем виде:



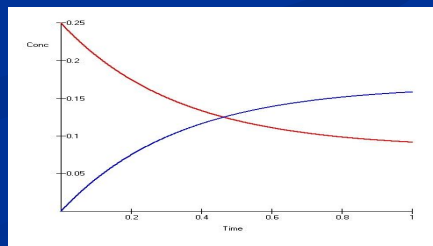
Происходящей в одну стадию в закрытой системе при постоянном объёме можно записать:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt}$$

■ Экспериментально скорость реакции определяется с помощью

кинетических кривых

$v_{\text{МГНОВ.}} = \text{tg}$ угла наклона касательной в данный момент времени



Концентрация А ($A_0 = 0.25$ моль/л) и В (продукта) относительно времени

Кинетическое уравнение.

❖ Это выражение зависимости скорости реакции от давления или концентрации реагентов.

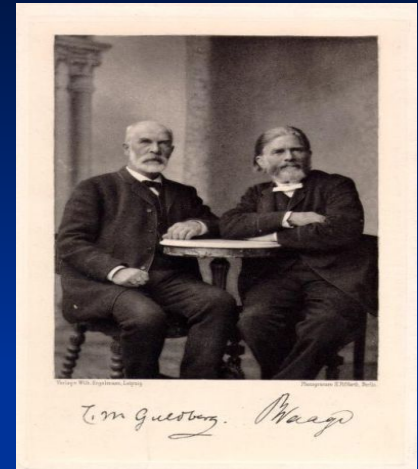
Это уравнение соответствует **закону действующих масс**,

который имеет два аспекта:

1) равновесный

2) кинетический

Оба аспекта разработаны норвежскими учёными **Гульбергом и Вааге (1864-1879)**



❖ в общем виде:



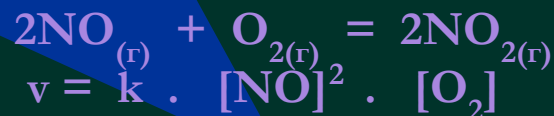
$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

“Скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов возведённых в степень, равную стехиометрическим коэффициентам “

k - константа скорости, зависящая от природы реагентов, катализатора, t^0 .

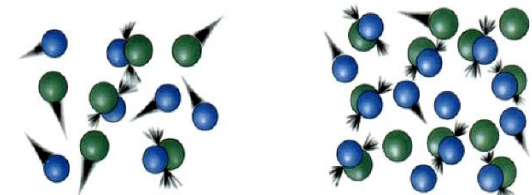
Для гетерогенных реакций: концентрации твёрдых и жидких веществ, реагирующих с газообразными не включаются в кинетическое уравнение.

e.g.:



Реакция имеет второй порядок по отношению к NO и первый по отношению к O₂, общий порядок = 3.

Порядок реакции зависит от механизма. Стехиометрические коэффициенты и порядок реакции часто совпадают, но только для одностадийных реакций



Low concentration = Few collisions High concentration = More collisions

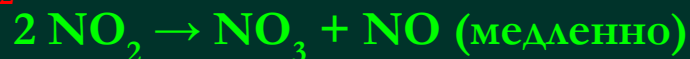
Механизм реакции

- «это последовательность элементарных стадий через которые осуществляется превращение».



Экспериментально подтверждено, что реакция идёт согласно кинетическому уравнению: v

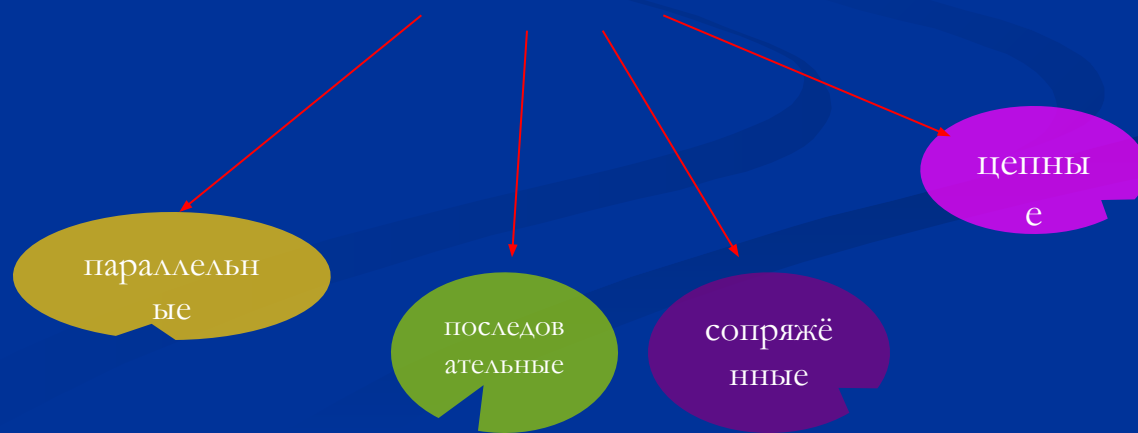
$= k[\text{NO}_2]^2$. Т.е. возможный механизм:



Медленная стадия определяет скорость реакции. Это бимолекулярная реакция второго порядка, $v = k[\text{NO}_2]^2$

Различают реакции **простые** (одностадийные) и **сложные** (процесс клеточного дыхания содержит 22 стадии)

Сложные реакции

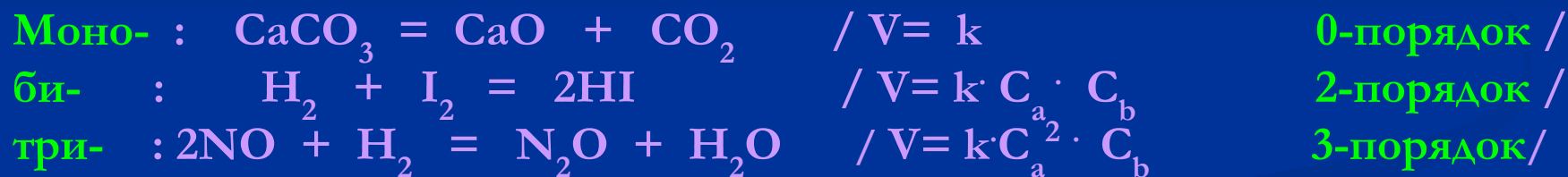


Молекулярность и порядок реакции

Это число молекул, реагирующих одновременно.

Существуют моно-, би-, и тримолекулярные (редко) реакции (столкновение более чем трёх молекул маловероятно).

Большие коэффициенты в уравнении говорят о сложном механизме, скорость в данном случае определяется наиболее медленной стадией



Порядок реакции определяется экспериментально, не всегда = сумме коэффициентов, данная величина применяется для исследования механизма реакции.

Eg.: Гидролиз сл. эфира:



Избыточная конц. воды не влияет на скорость реакции. Эта реакция бимолекулярная, первого порядка :

$$V = k \cdot [\text{эфир}]^1 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^0$$

Время полупревращения

- **Нулевой порядок** : скорость – величина постоянная, не зависящая от концентраций (эфир слабо растворим в воде) :

$$V_{0\text{-пор.}} = k_{0\text{-пор.}} = (C_0 - C_t) / t$$

Подставим вместо C_t половину C_0 - получим время полупревращения:

$$t_{1/2} = 0,5C_0 / k$$

- **Первый порядок**: $V = k \cdot C_a^1$

Проинтегрируем кинетическое уравнение: $dC/dt = -k \cdot C_a$:

$$\begin{aligned} k_{1\text{-порядок}} &= 1/t \cdot \ln C_0/C_t && \text{или} \\ k &= 2,3/t \cdot \lg C_0/C_t \end{aligned}$$

Для реакций первого порядка:

$$t_{1/2} = 0,69 / k_{1\text{-ого порядка}}$$

не зависит от C_0

Зависимость скорости реакции от температуры

Правило Вант Гоффа :

“При повышении температуры на 10°C скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза”

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{(t_2 - t_1) / 10}$$

γ - температурный коэффициент реакции, $\gamma = 2 - 4$.

Точная зависимость константы скорости от температуры выражается **уравнением Аррениуса**:

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

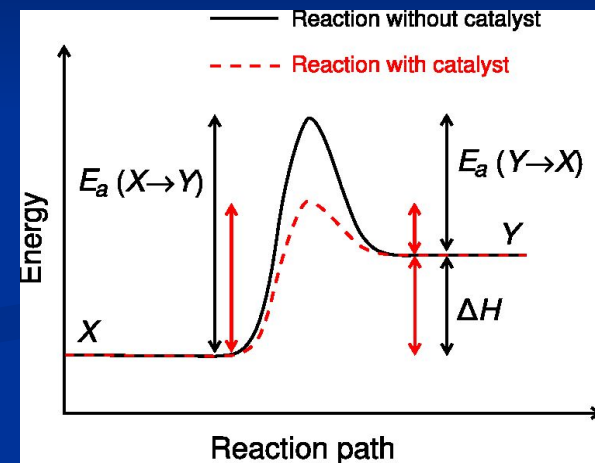
где A – предэкспонента, зависящая от стерического фактора

E_{act} - энергия активации, зависящая от природы реагентов

«Теория активных столкновений» :

для прохождения реакции необходимо:

- ❖ Столкновение реагирующих частиц
- ❖ Столкновения должны быть достаточно активны, чтобы преодолеть энергетический барьер
- ❖ Ориентация частиц должна быть правильной



Зависимость пот. энергии системы от пути реакции без катализатора и в его присутствии. Вершина энергетического барьера соответствует переходному состоянию.

Вершина энергетического барьера соответствует образованию активированного комплекса, в котором старые связи начинают разрываться, а новые - образовываться

Чем выше энергетический барьер тем сильнее растёт скорость реакции с повышением температуры.

Катализ. Ферментативный катализ.

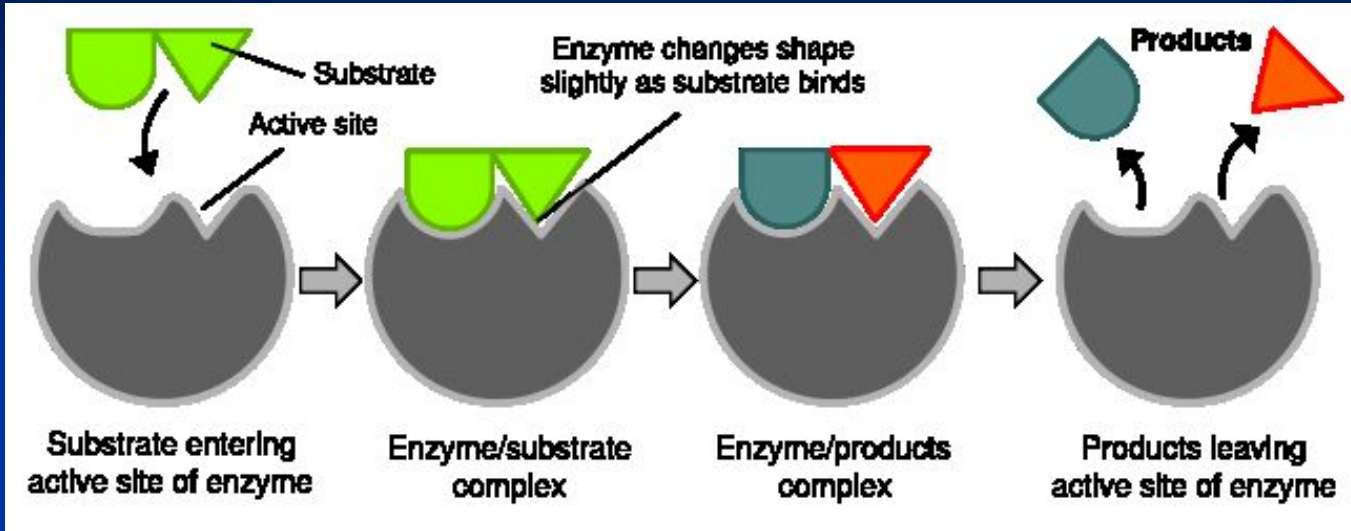
- Катализатор – это вещество, изменяющее переходное состояние, понижая тем самым энергетический барьер. В результате реакции катализатор не расходуется.
- Биологические катализаторы называются ферментами. Это вещества белковой природы, обладающие высокой **эффективностью и селективностью**.
- Многие лекарства имеют ферментативную природу. Их активность зависит от температуры организма, хим. Состав (рН) и концентрации субстрата

Ферменты бывают простые – белковой природы и сложные, содержащие **кофактор** - ион металла или сложную орг. Молекулу- **КОЭНЗИМ**.



Ribbon-diagram showing **carbonic anhydrase II**. серый шар – это кофактор Zn

Для объяснения высокой селективности используют теорию Фишера «Ключа и замка»



Фермент и субстрат обладают **специфической комплементарностью**, позволяющей им точно подходить друг к другу.

В 1958 Даниэль Кошланд усовершенствовал данную теорию предложив подвижную **пластичную** структуру фермента постоянно изменяющего свою форму для более эффективного взаимодействия с субстратом.

Существует особый класс ферментов, способный сверхчувствительно улавливать метаболические сигналы и отвечать на них, изменяя соответственно каталитическую активность и поддерживать тем самым равновесие метаболических процессов, необходимое для жизни.

Скорость ферментативных реакций

В большинстве случаев зависит от концентрации фермента:

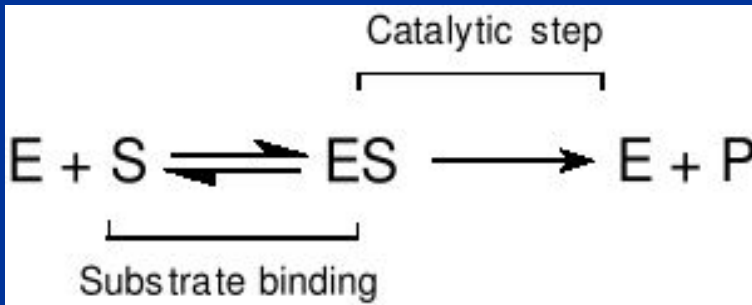
$V = k[E]$, но существует более важная зависимость от концентрации субстрата:

Уравнение **Михаэлиса - Ментена**

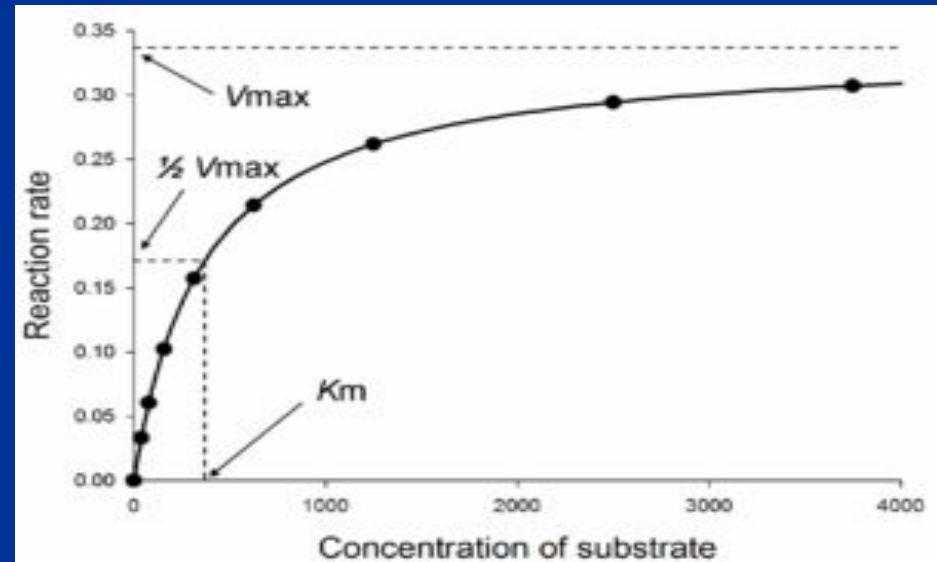
$$V = V_{\max} \cdot [S] / ([S] + K_m) \quad , \text{ где}$$

$[S]$ - концентрация субстрата

K_m - константа Михаэлиса , или конц .субстрата, при которой достигается $1/2V_{\max}$



Вторая стадия определяет скорость процесса



Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

Кривая выходит на максимум, когда все активные центры фермента насыщаются субстратом и количество ES комплексов становится равным общему количеству фермента.