

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:**

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

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

τ - 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:

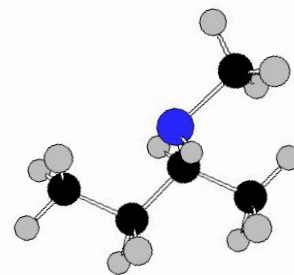
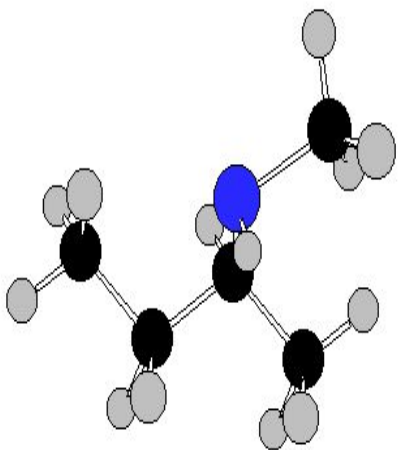
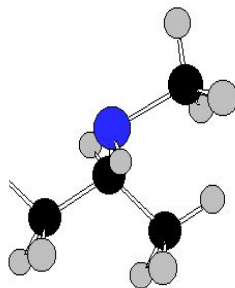
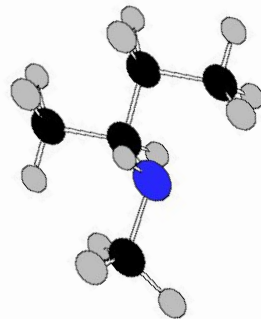
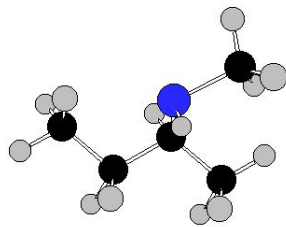
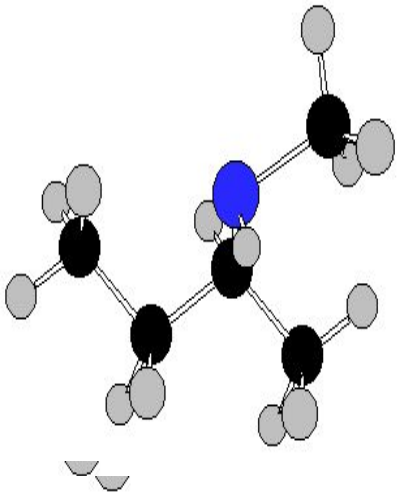
$$v = \pm \frac{v - v_0}{S \times \tau}$$

**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

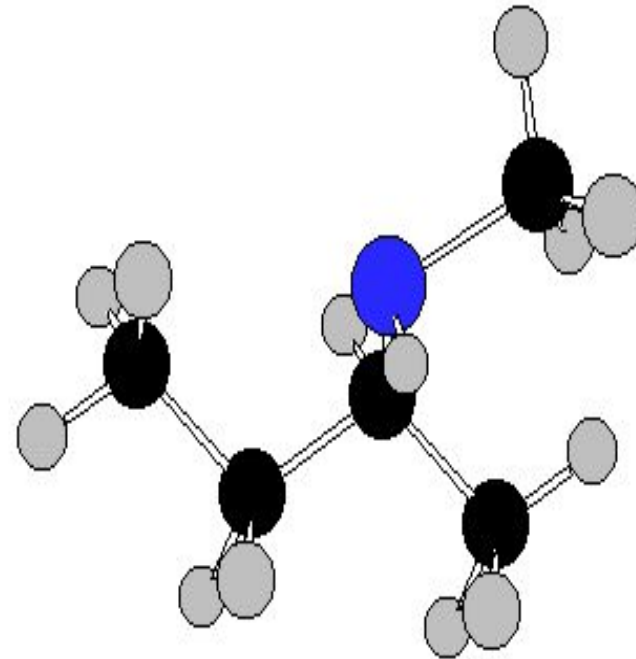
**Чтобы произошла
химическая реакция,
необходимо взаимодействие
между молекулами
реагирующих веществ.**

**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 $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$
- тримолекулярными $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

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**

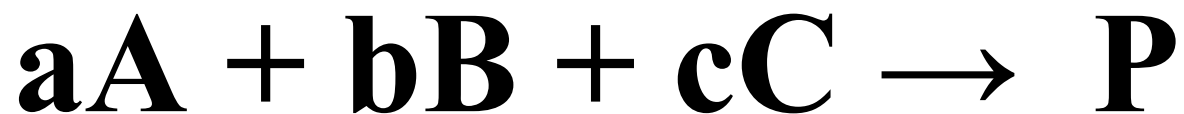
**протекают в
несколько
элементарных
стадий**

**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:



$$\mathbf{v = k [A]^x [B]^y [C]^z}$$

**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;

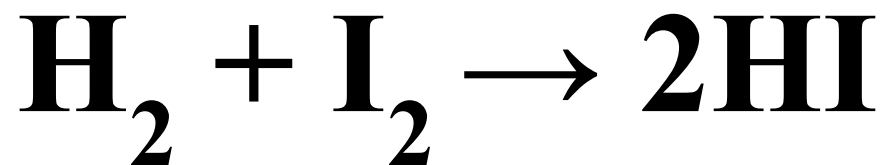
x, y и **z** – порядок реакции по веществам.

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: $A \rightarrow P$

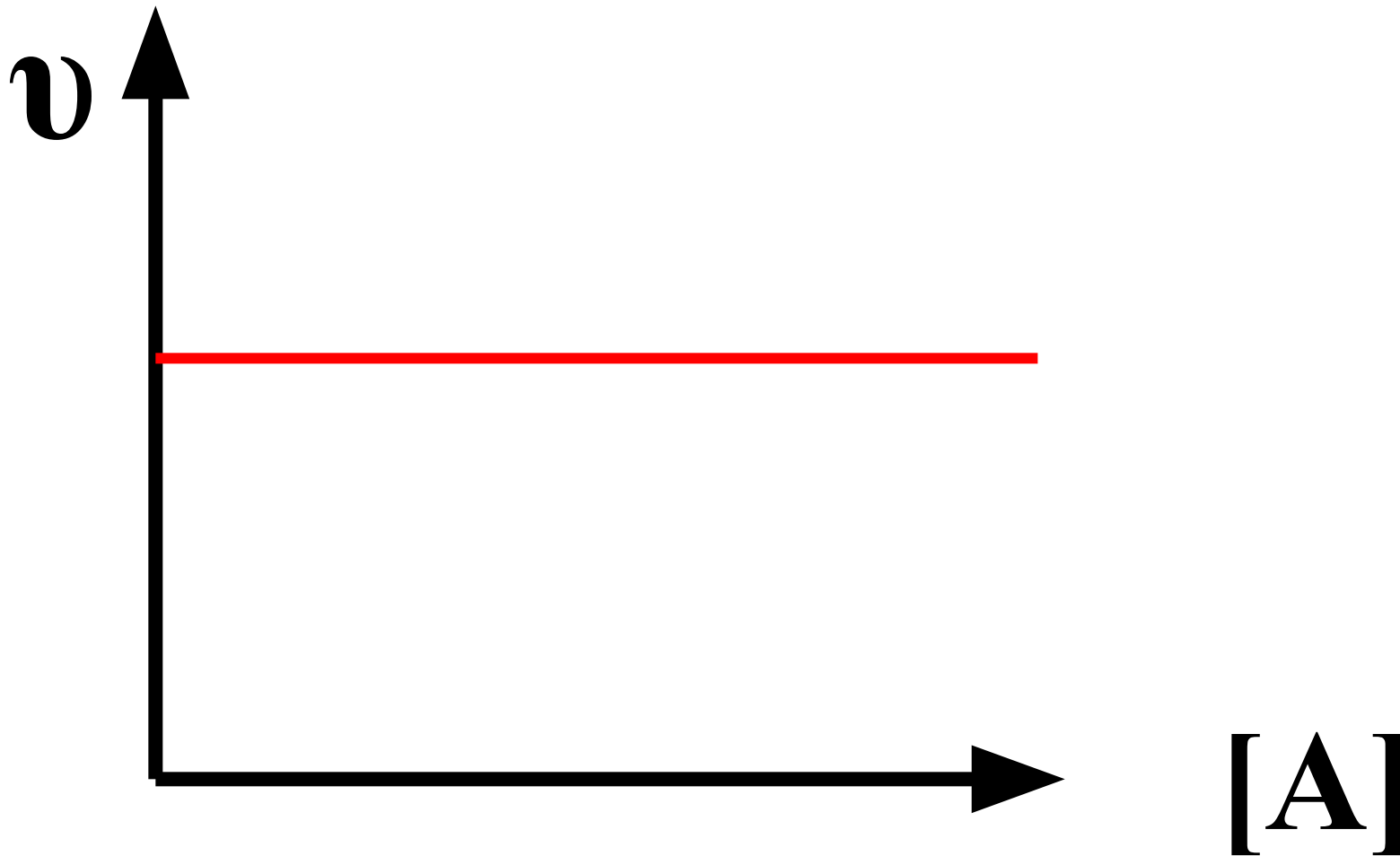
**Кинетическое
уравнение:**

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

**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: $A \rightarrow P$

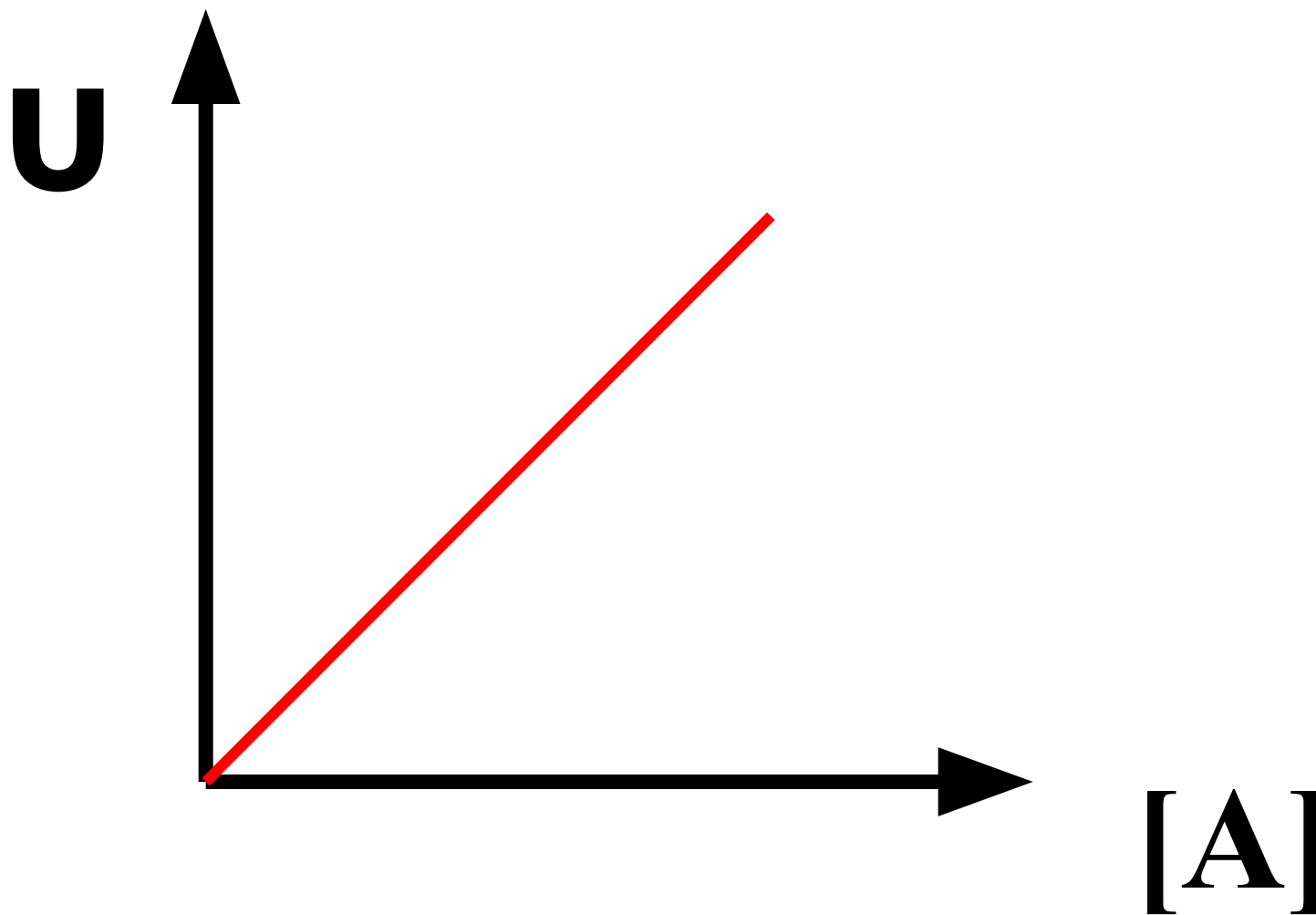
**Кинетическое
уравнение:**

$$v = k [A]$$

**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**

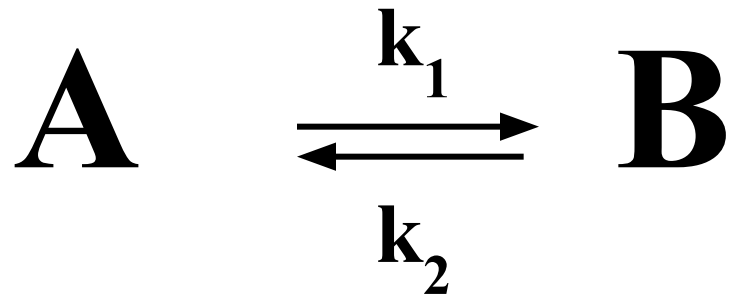
I^{131} = 8 дней

Sr^{90} = 27 лет

Cs^{137} = 26,6 года

Кинетика сложных реакций

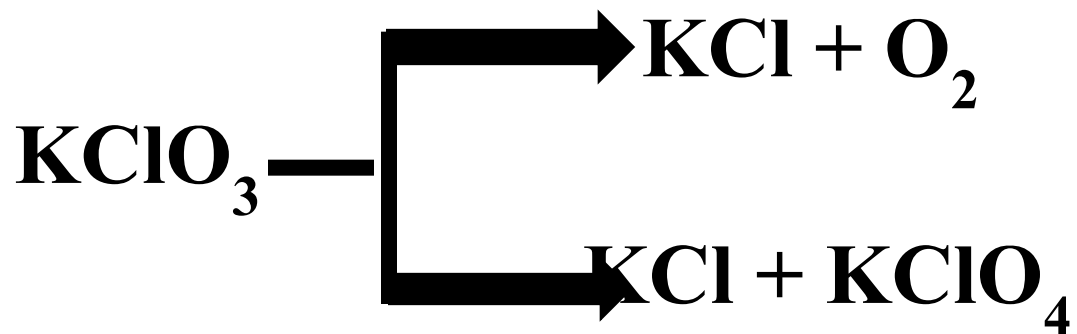
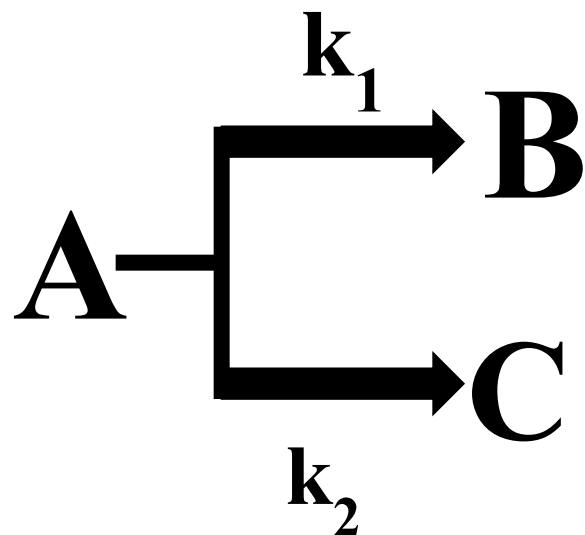
1) обратимые реакции



Кинетическое уравнение:

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

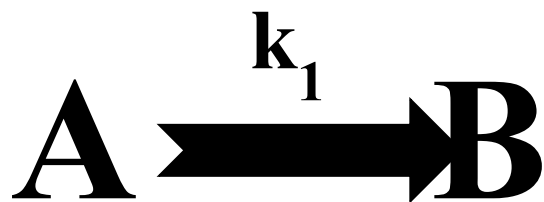
2) Параллельные реакции



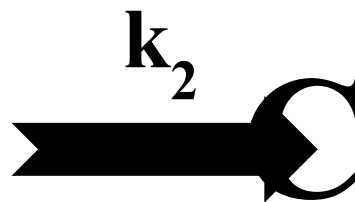
Кинетическое уравнение:

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

3) Последовательные реакции



быстрая



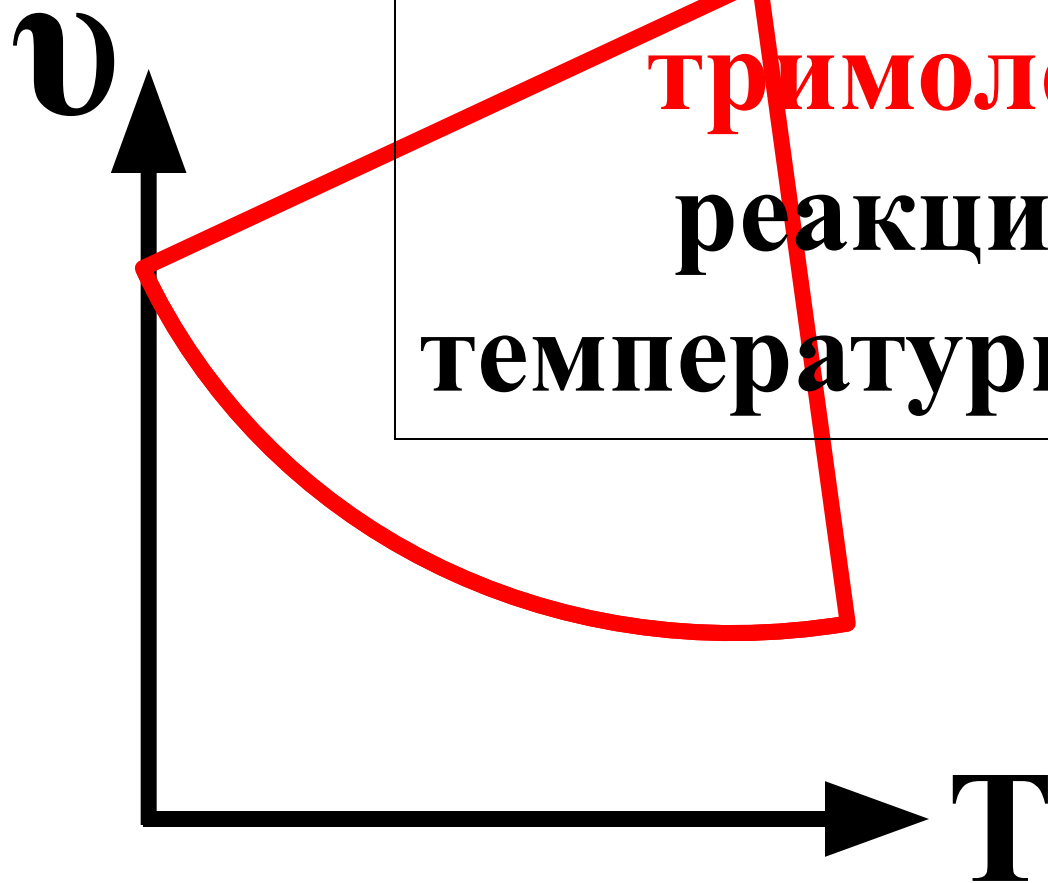
медленная

(лимитирующая)

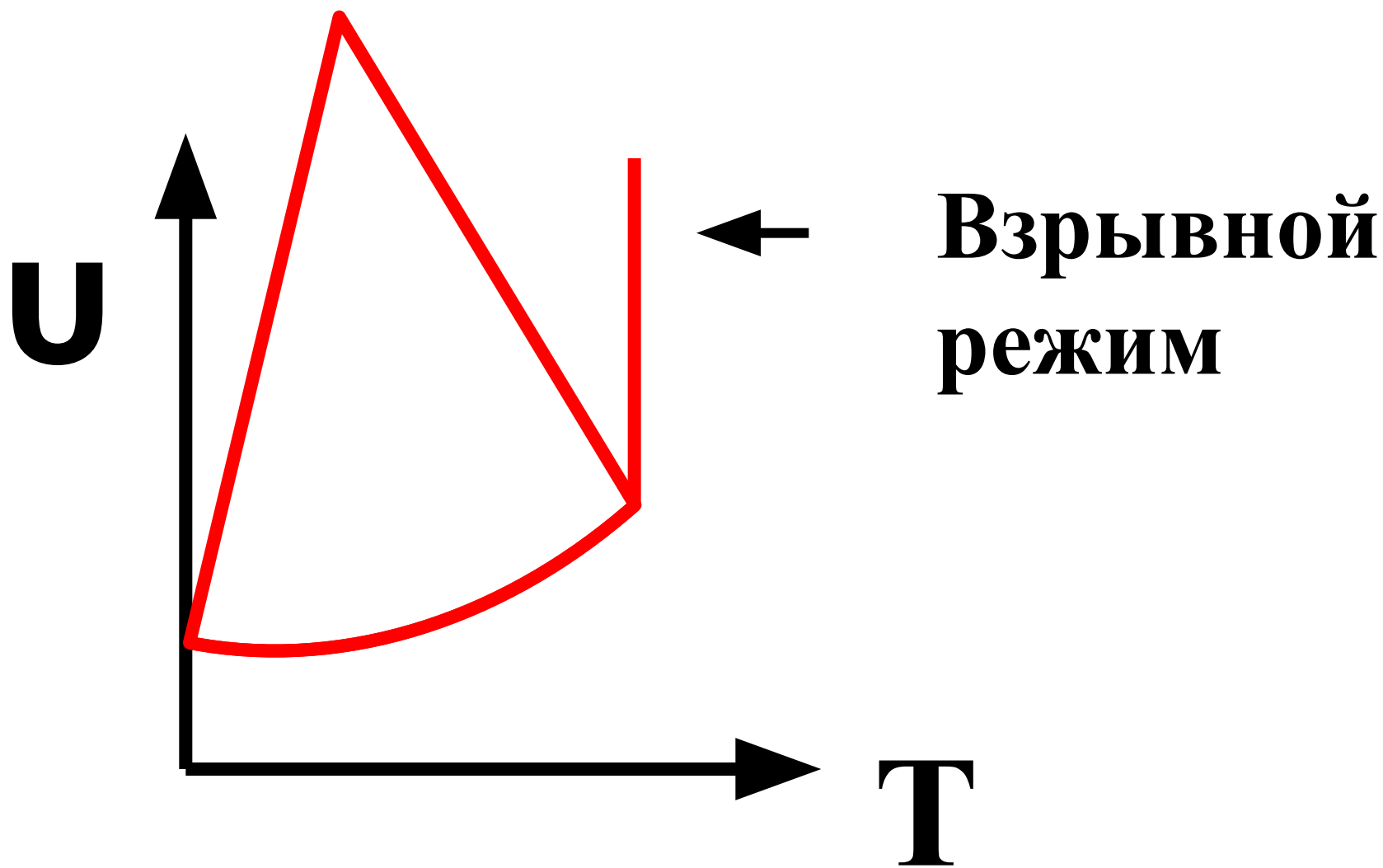
Скорость реакции равна скорости ее лимитирующей стадии: $v = k_2 [B]$

6.3 Влияние температуры на скорость может быть различным. Скорость

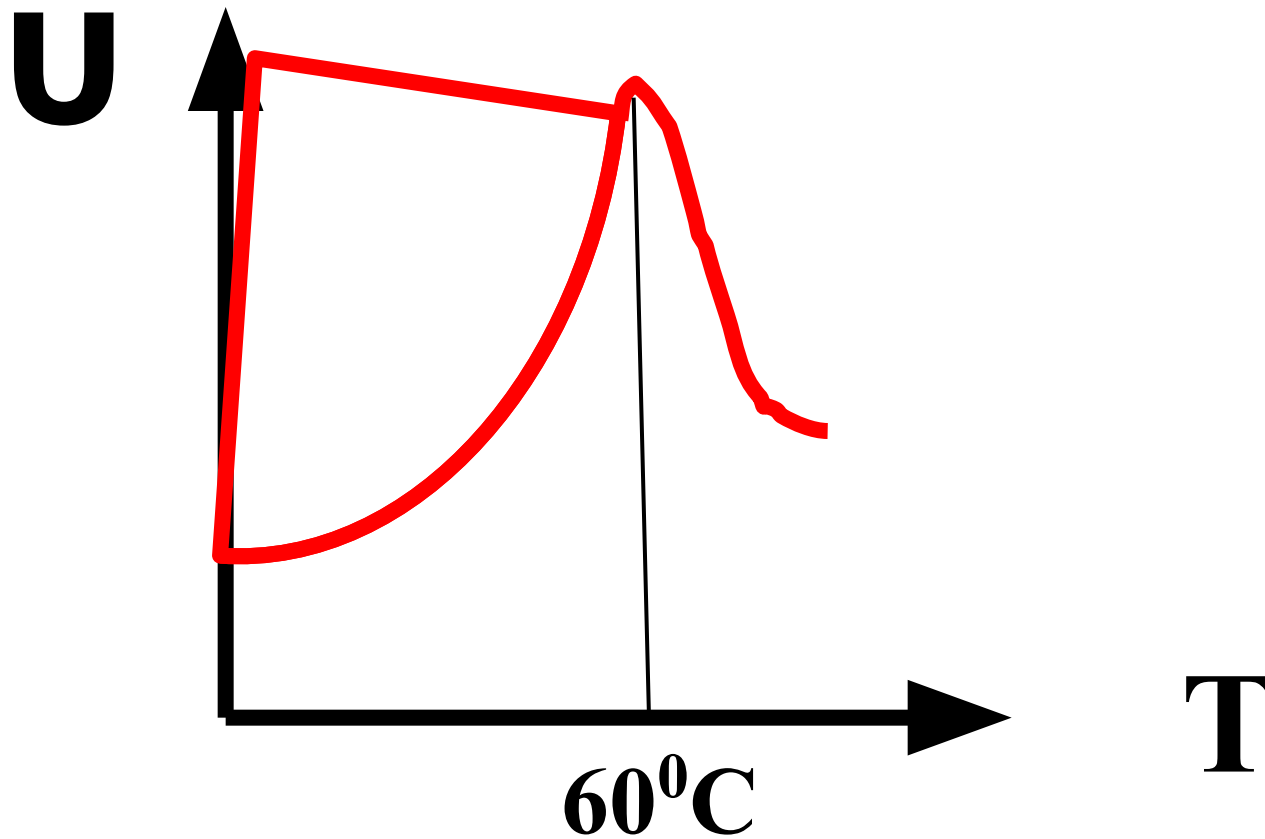
тримолекулярных
реакций с ростом температуры уменьшается



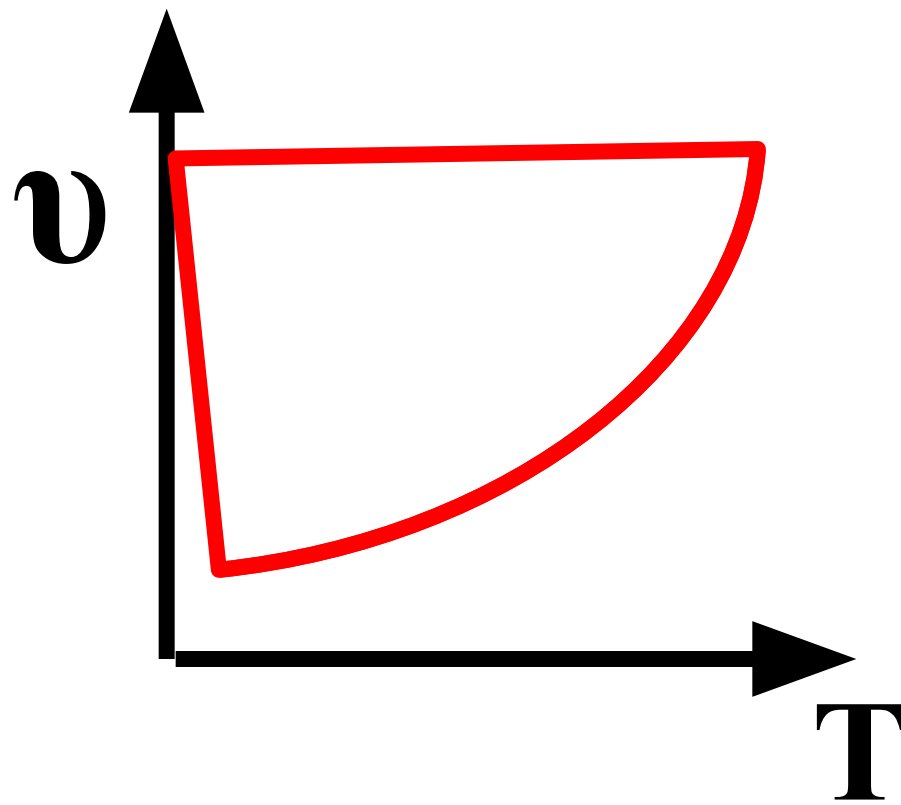
Радикальные реакции



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,

γ - 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.**

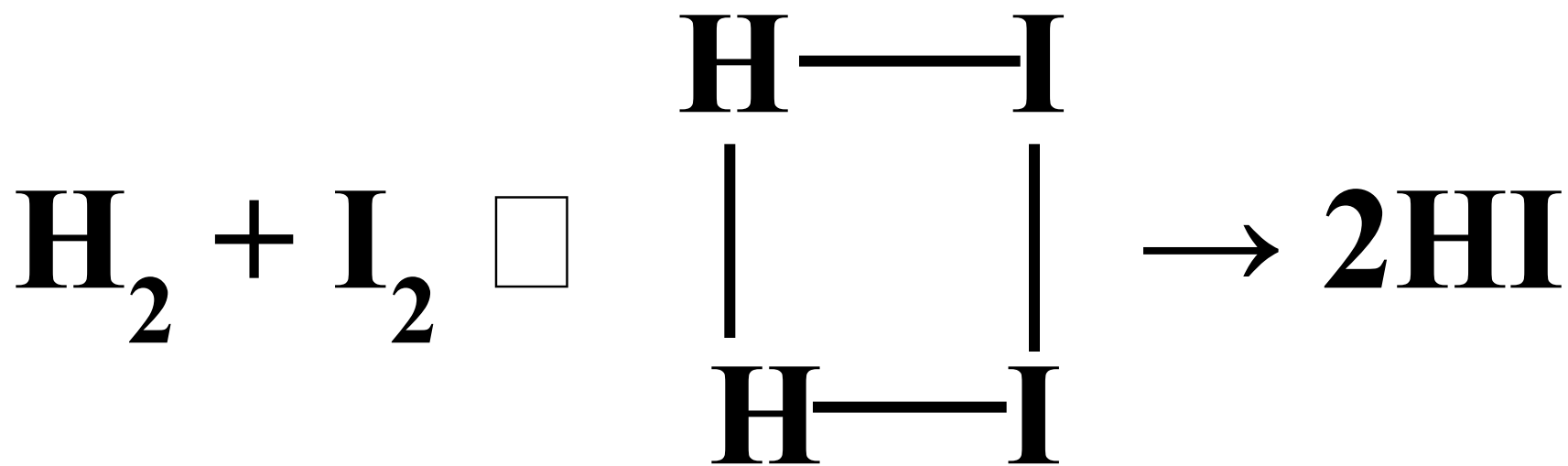
АКТИВНЫЙ КОМПЛЕКС

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

Схема химической реакции :

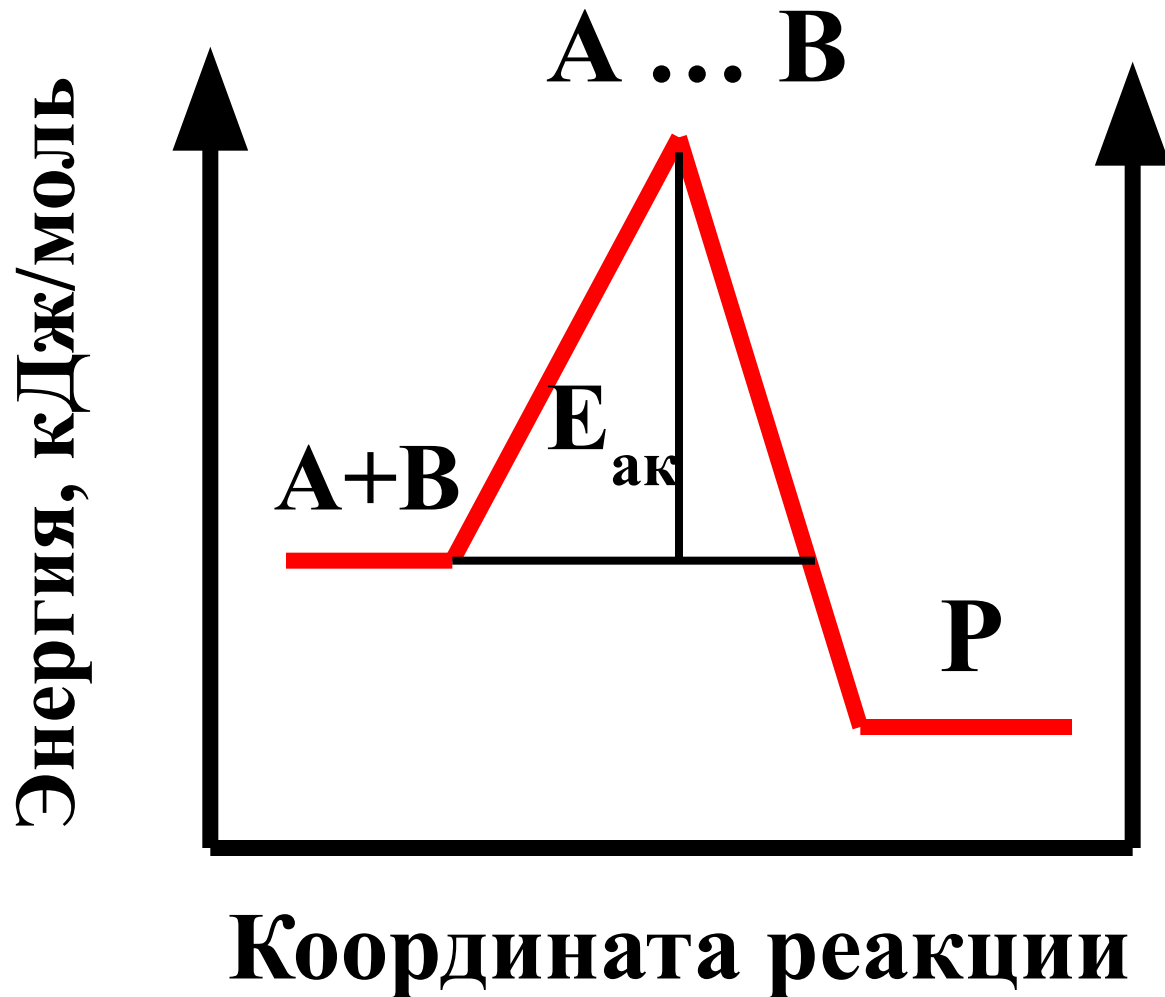


**A...B - АКТИВНЫЙ
КОМПЛЕКС**

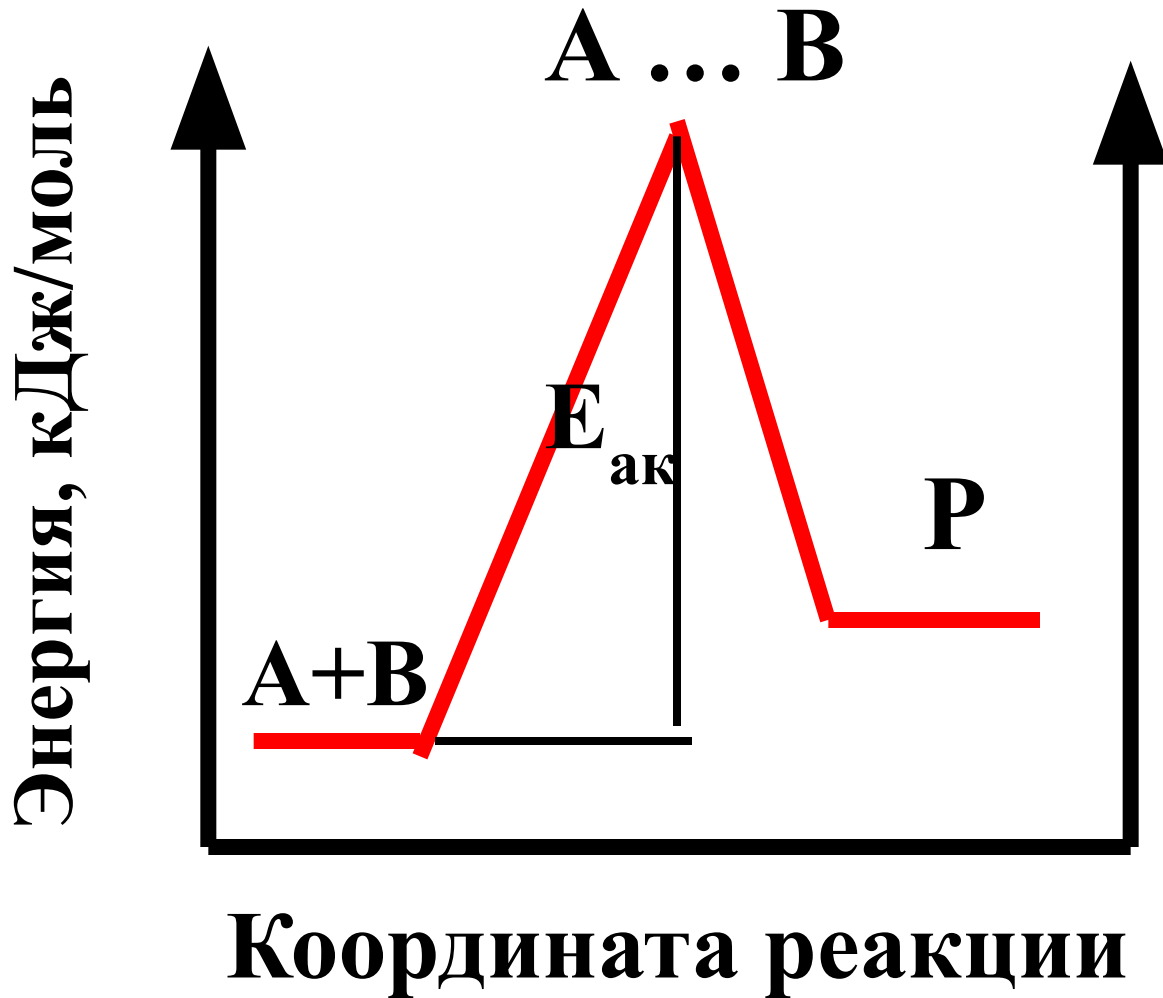


AK

Энергетическая диаграмма экзотермической реакции



Энергетическая диаграмма эндотермической реакции



Энергия активации

$(E_{ак})$ зависит от

природы

реагирующих веществ

и не зависит от

температуры.

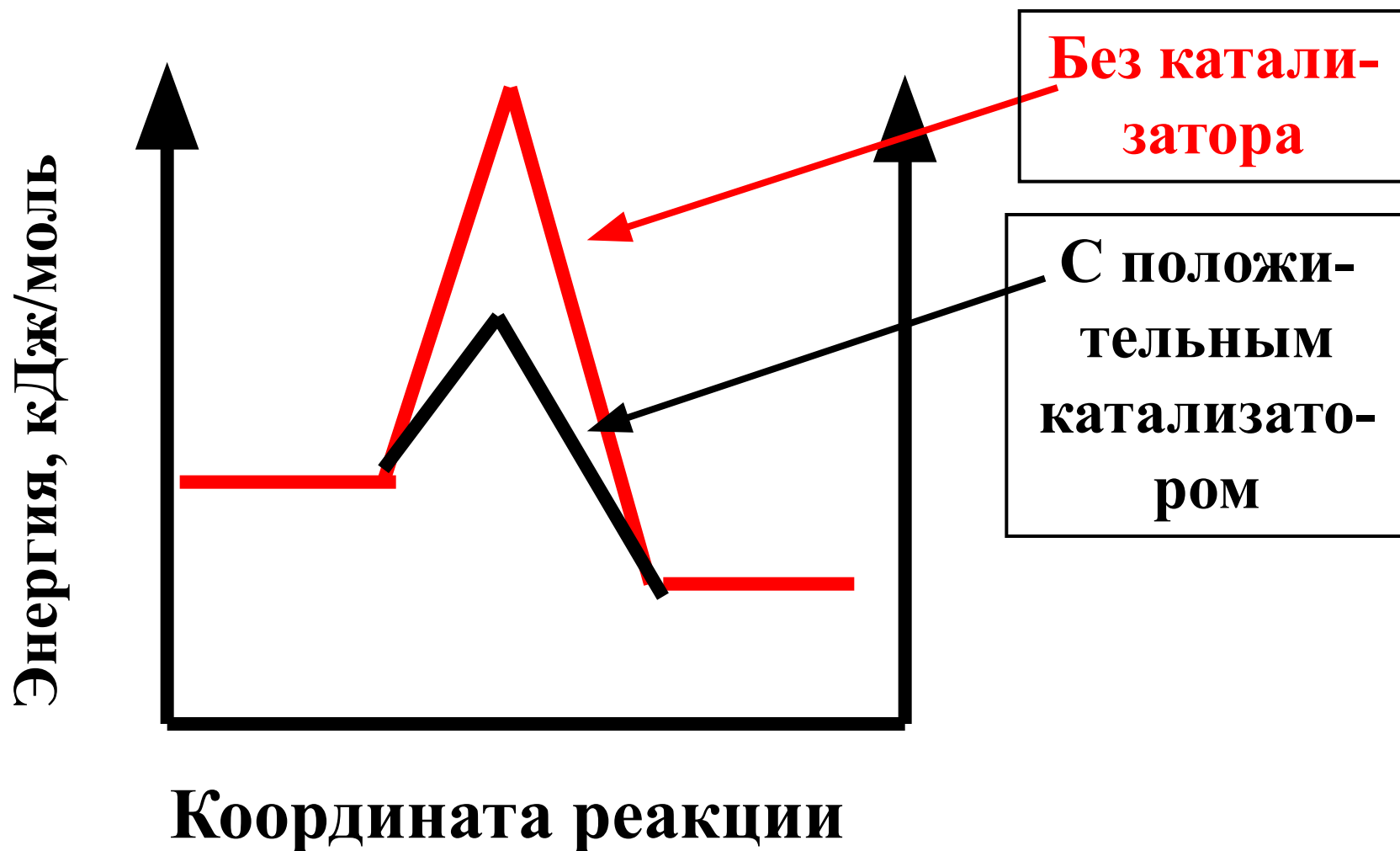
**С повышением температуры
в реакционной смеси
возрастает доля **активных
молекул**, способных
преодолеть энергетический
барьер химической реакции,
что приводит к увеличению
ее скорости.**

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.**

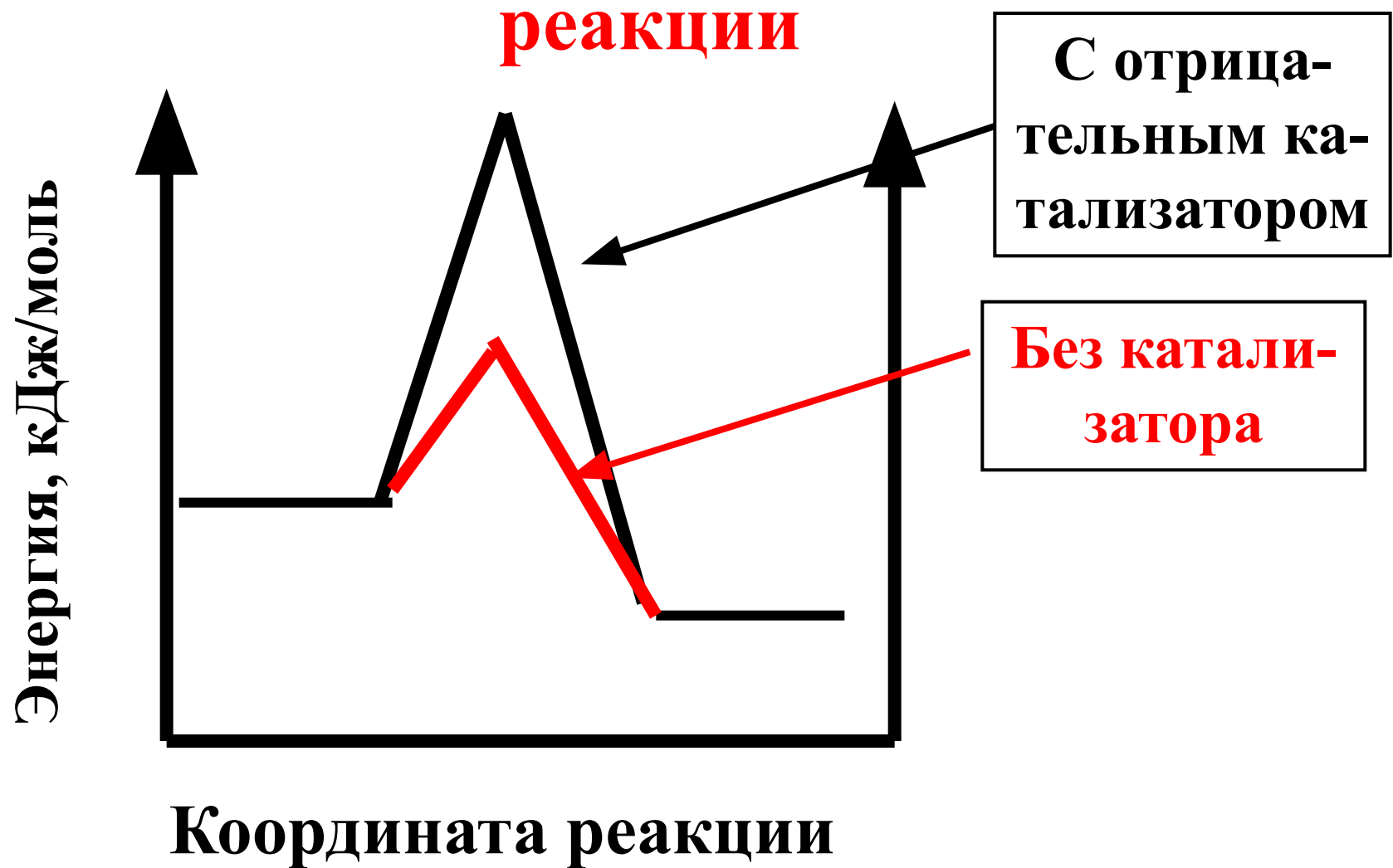
Положительный катализатор снижает энергетический барьер реакции



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

**Скорость реакции
увеличивается.**

Отрицательный катализатор повышает энергетический барьер



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**

E	–	фермент,
S	–	субстрат,
ES	–	фермент- субстратный комплекс,
P	–	продукт

**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°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_{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**

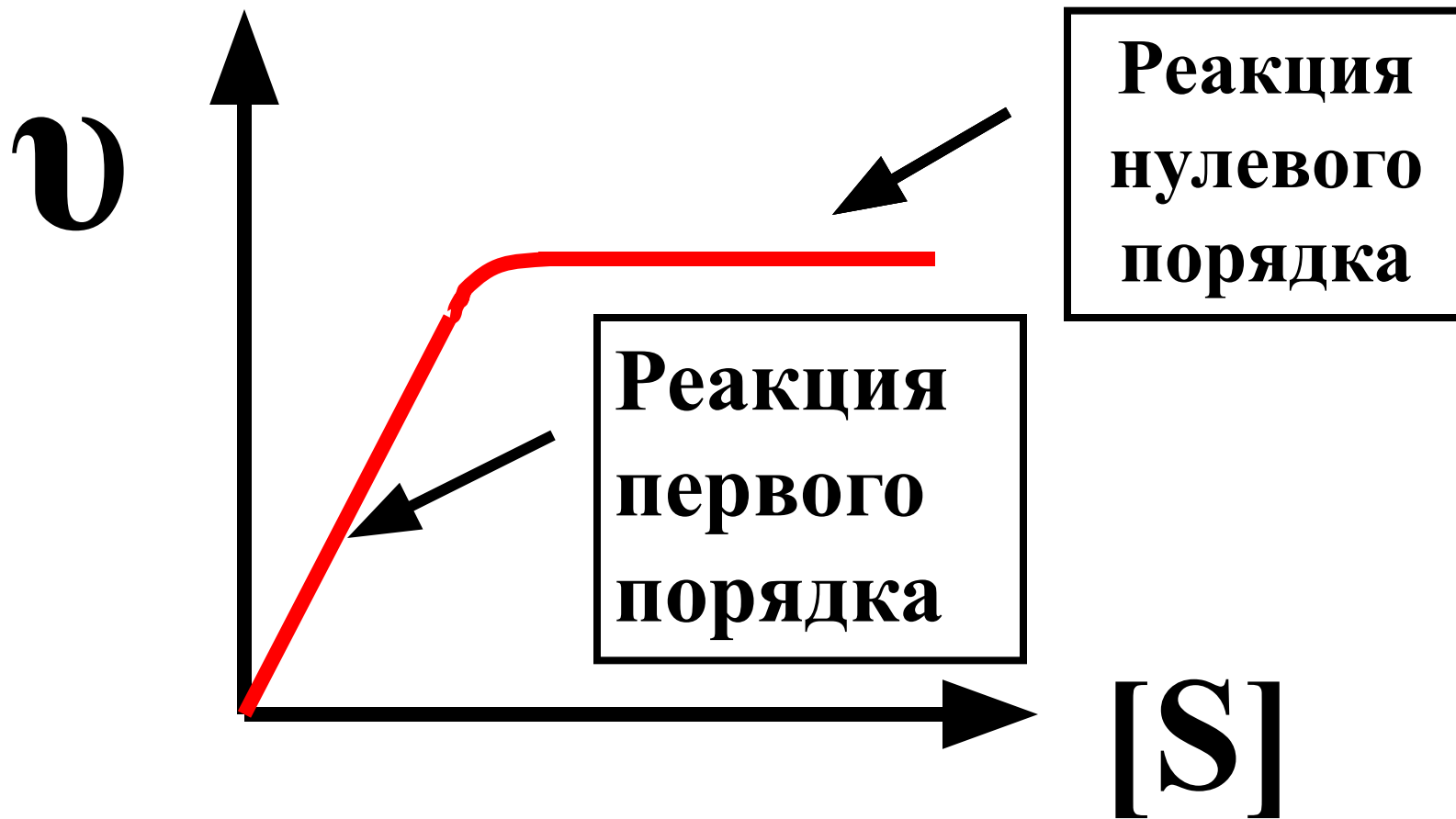
$K_M \ll [S]$, ПОЭТОМУ

$v = v_{max}$



**Кинетическое уравнение
реакции 0-го порядка**

Кинетическая кривая ферментативной реакции

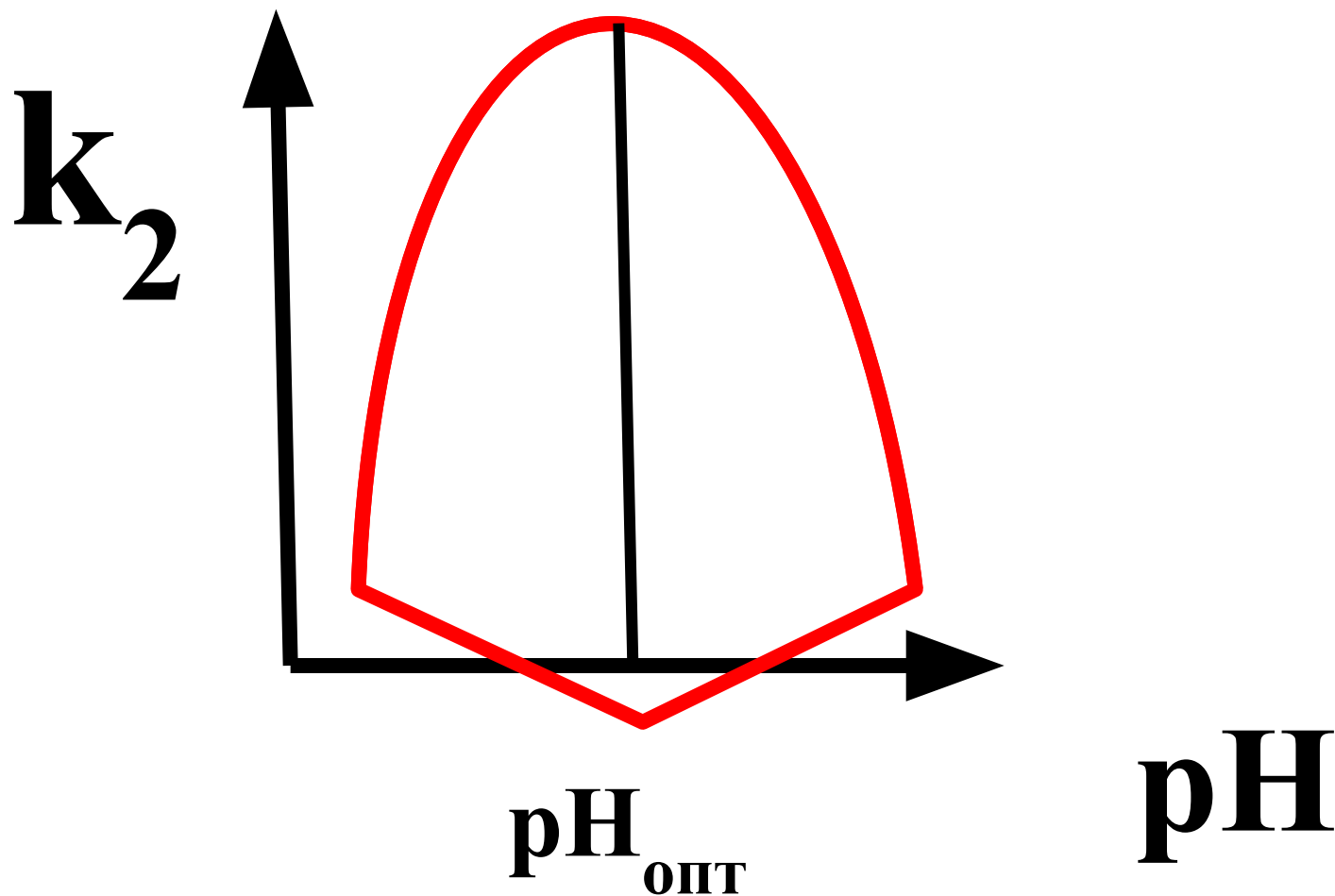


На активность ферментов

оказывают влияние:

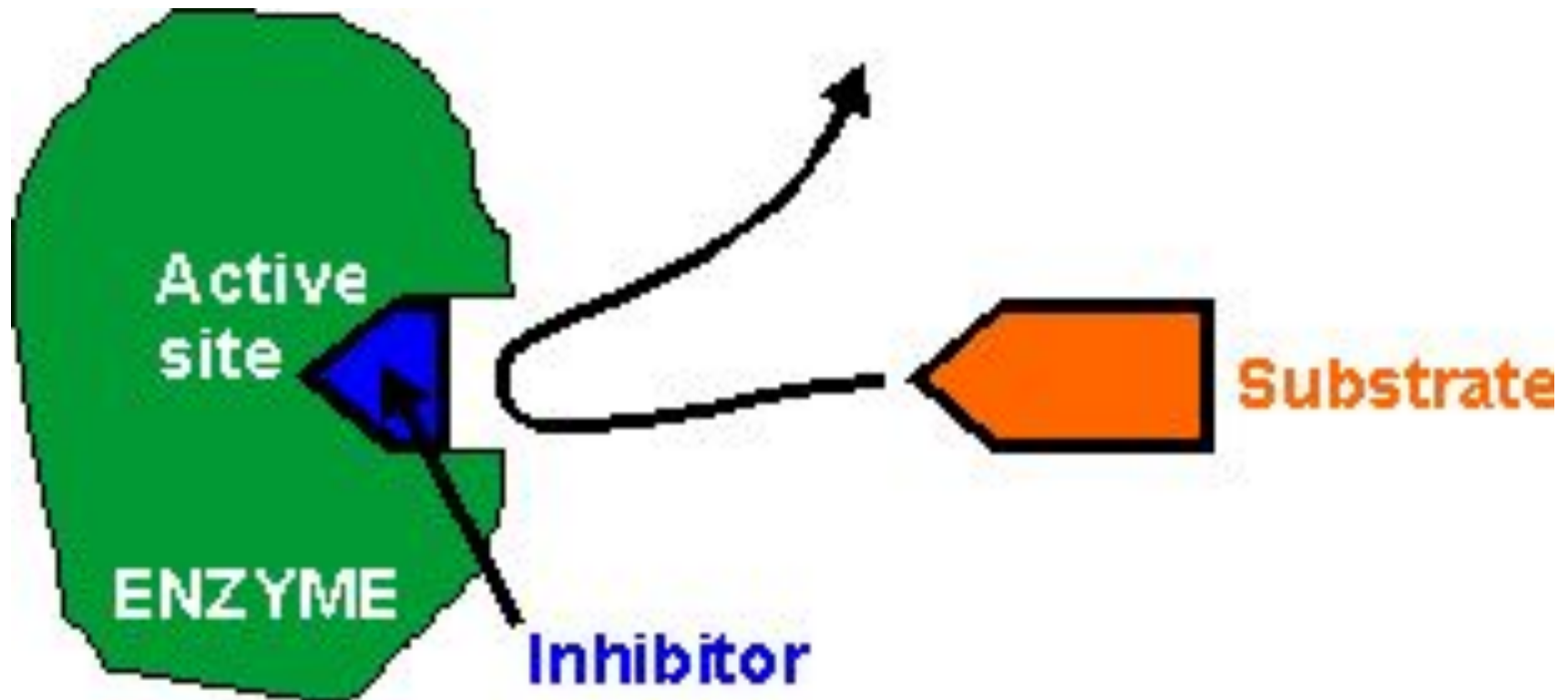
- а) температура,**
- б) кислотность среды,**
- в) наличие ингибиторов**

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 !!!