
Химическая кинетика. Молекулярность и порядок реакции. Факторы, влияющие на скорость

Химия

для специальности 31.05.01 Лечебное дело

Институт фундаментальных основ и информационных технологий в
медицине

Автор: кандидат химических наук, доцент

Иванова Надежда Семёновна



ПЛАН

1. Кинетика как наука. Основные понятия.
2. Факторы, влияющие на скорость:
 - природа реагирующих веществ;
 - концентрация, ЗДМ;
 - температура, правило Вант-Гоффа, энергия активации, уравнение Аррениуса.
3. Кинетическая классификация реакций: по молекулярности, по порядку.
4. Кинетические уравнения реакций 0, 1, 2 порядков. Период полупревращения. Методы определения порядка.
5. Катализ. Катализатор. Условия, определяющие использование вещества в качестве катализатора.
6. Виды катализа: гомогенный, гетерогенный, ферментативный.
7. Селективность и каталитическая активность ферментов. Модель Фишера «ключ-замок».
8. Индуцированная приспособляемость субстрата к ферменту. Неселективные ферменты.
9. Кинетическая работа фермента. Уравнение Михаэлиса-Ментен, его анализ.
10. Ингибирование ферментов. Виды ингибирования



Основные понятия кинетики

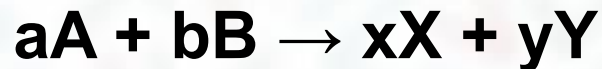
Кинетика – раздел химии, изучающий механизмы химических реакций и скорости их протекания.

Скорость – изменение концентрации (моль/л) реагирующих веществ в единицу времени (сек., мин., час).



Основные понятия кинетики

Для реакции в общем виде



скорость описывается кинетическим уравнением:

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c(A)}{\Delta t} = \frac{\Delta c(X)}{\Delta t}$$

Выражение для
средней скорости

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

Выражение для истинной
скорости



Факторы, влияющие на скорость

1. **Природа** реагирующих веществ: определяется видом частиц (атомы, молекулы, ионы).
2. **Концентрация** реагирующих веществ: описывается законом действующих масс (ЗДМ)

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b$$

где k – const скорости реакции



Факторы, влияющие на скорость

3. **Температура**: описывается правилом Вант-Гоффа

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

Для химических реакций

$\gamma = 2-4$, для ферментативных

$\gamma = 7-9$.



Якоб Хендрик Вант-Гофф
(1852-1911)



Основные положения теории активных соударений

Для эффективного взаимодействия частицы должны:

1. столкнуться;
2. иметь благоприятную ориентацию;
3. обладать достаточной энергией.



СВАНТЕ АВГУСТ АРРЕНИУС
(1859-1927)



Энергия активации

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

где E_a (кДж/моль) – энергия активации.

E_a – минимальная энергия частиц,

достаточная для того, чтобы частицы вступили

в реакцию.

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Уравнение Аррениуса

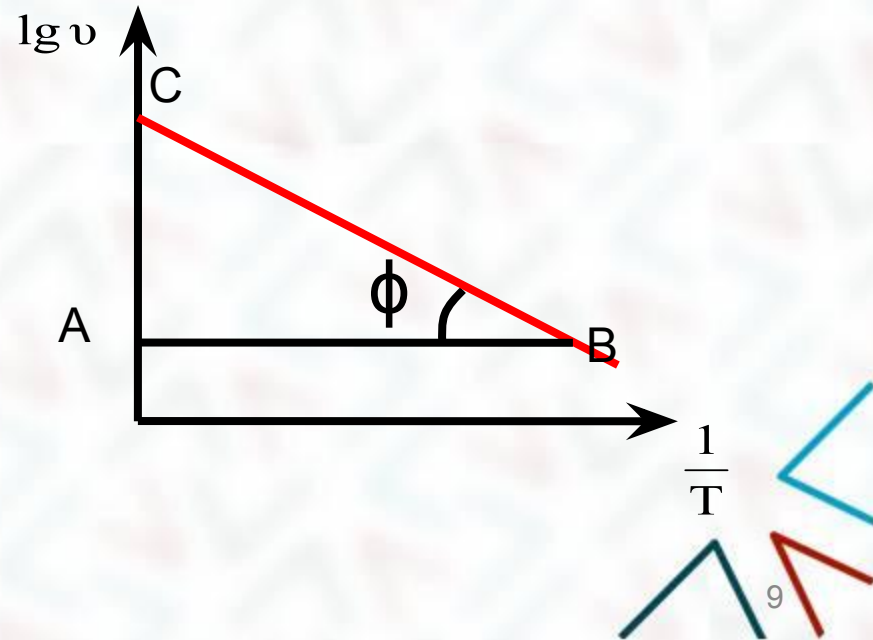


Способы расчёта E_a

1. По уравнению Аррениуса.

2. Графический

$$\operatorname{tg} \phi = -\frac{E_a}{2,3R}$$



Молекулярность реакции

Число молекул реагентов, участвующих в простой одностадийной реакции, состоящей из одного элементарного акта, называется

МОЛЕКУЛЯРНОСТЬЮ реакции.

Мономолекулярная реакция: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3\cdot$

Бимолекулярная реакция: $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

Пример относительно редкой тримолекулярной реакции:



Молекулярность связана с механизмом реакции!



Порядок реакции – ...

... \sum всех показателей степеней концентраций реагирующих веществ в ЗДМ.

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b ; \quad \Pi = a + b$$

Порядок реакции по веществу А равен а.

Порядок реакции отражает общую зависимость скорости от концентрации и часто не совпадает с молекулярностью.



Кинетические уравнения для элементарных реакций 0, I и II порядка

П	Кинетическое уравнение в интегральной форме	Единицы измерения k	Период полупревращения
0	$k = \frac{c_0 - c}{t}$	моль · л ⁻¹ · с ⁻¹	$\tau = \frac{c_0}{2k}$
I	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$	с ⁻¹	$\tau = \frac{\ln 2}{k}$
II	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$	моль ⁻¹ · с ⁻¹ · л	$\tau = \frac{1}{c_0 \cdot k}$

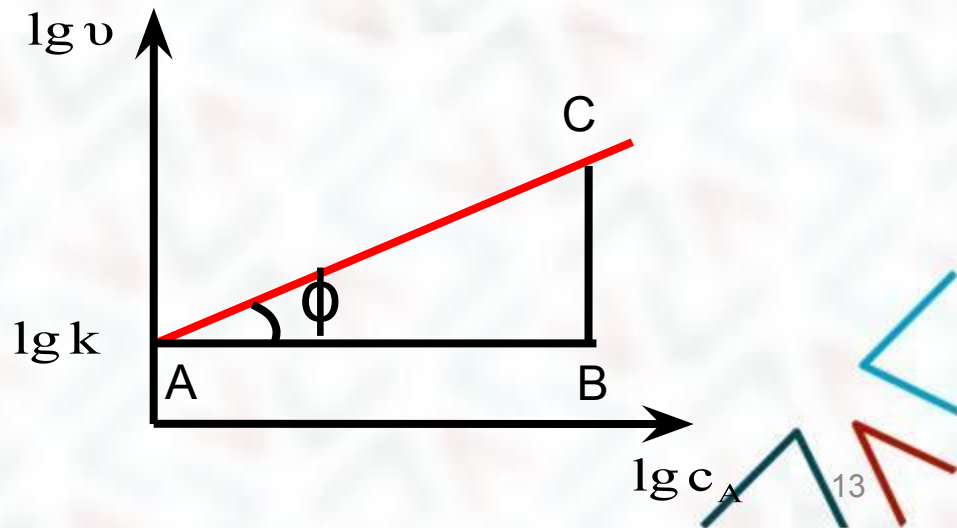
Методы определения П

1. Метод изолирования Оствальда.

2. Метод подбора кинетических уравнений.

3. Графический

$$\operatorname{tg} \phi = \Pi$$

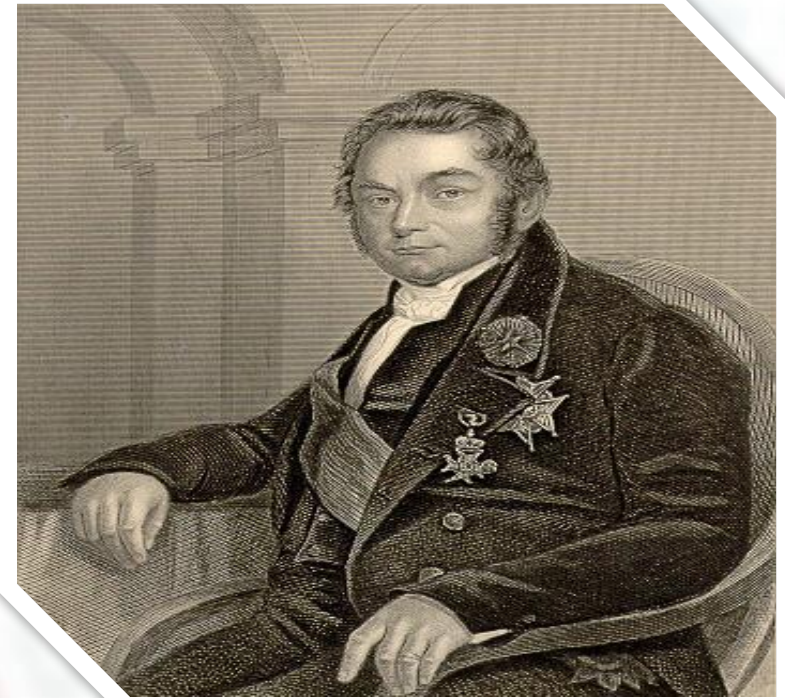


Методы определения П

- 4. По периоду полупревращения
- а) реакция I порядка: $C_0 \uparrow, T \text{ const}$
- б) реакция II порядка: $C_0 \uparrow, T \downarrow$
- в) реакция 0 порядка: $C_0 \uparrow, T \uparrow$



4. Катализ (от греч. κατάλυσις, восходит к καταλύειν — разрушение) — явление изменения скорости химической или биохимической реакции в присутствии веществ, количество и состояние которых в ходе реакции не изменяются. Термин «катализ» был введён в 1835 году шведским учёным Берцелиусом.



Йёнс Якоб Берцелиус
(1779–1848)

Катализатор — ...

...вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции.

В отношении катализатора выполняются 2 условия:

1. катализатор ускоряет реакцию, для которой $\Delta G < 0$.
2. Катализатор не смещает химического равновесия, т.е. не влияет на K_p .



Виды катализа

1. **Гомогенный катализ** – катализатор находится в одной фазе с субстратом. Характерным примером является кислотно-основной катализ, который реализуется в организме при гидролизе жиров, спиртовом и молочном брожении, окислении $C_6H_{12}O_6$ и т. п.

Скорость определяется по формуле:

$$k_{Kt} = A_k \cdot c_{Kt}$$



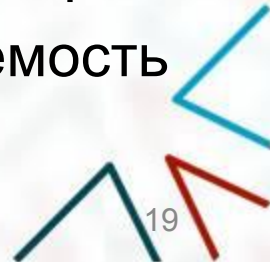


Виды катализа

2. Гетерогенный катализ – катализатор и субстрат находятся в разных фазах. Особенность таких катализаторов – наличие активных и аллостерических центров.

Активный центр – центр, обладающий каталитической активностью.

Аллостерический центр участвует в явлении, которое носит название индуцированная приспособляемость фермента к субстрату и наоборот.



Виды КАТАЛИЗА

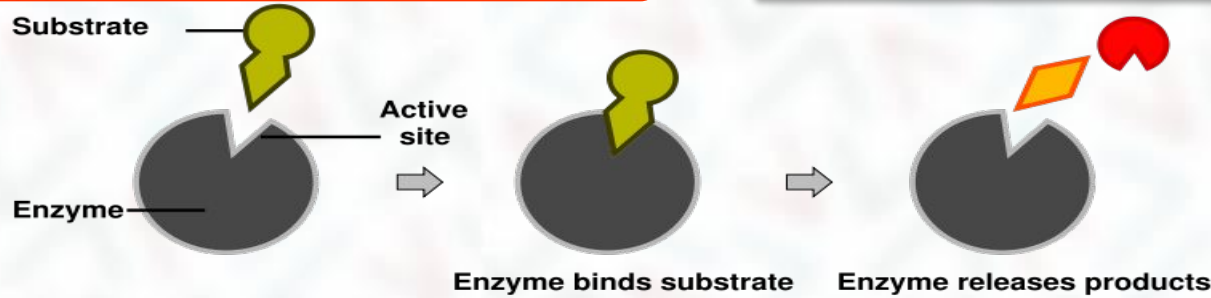
3. **Ферментативный катализ (биокатализ)** – ускорение биохимических реакций при участии белковых макромолекул, называемых ферментами (энзимами). Этот вид катализа относится к микрогетерогенному катализу, но имеет аналогии и с гомогенным катализом. Отличие ферментов от других катализаторов – высокая активность и селективность первых.



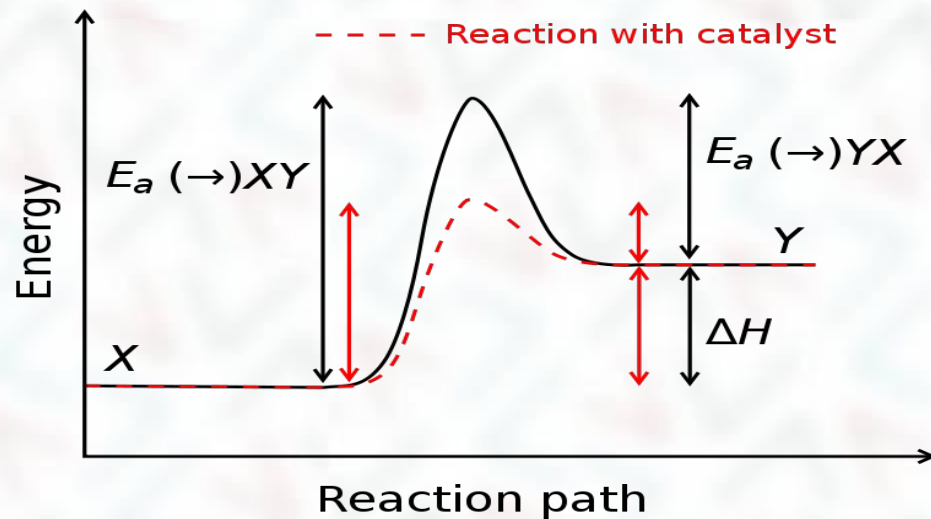
Эмиль Герман Фишер

(1852-1919)

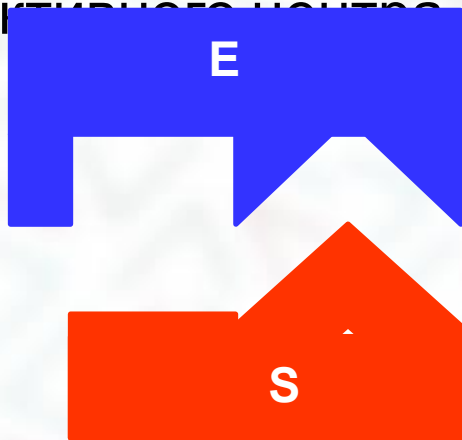
В 1890 г. предположил, что специфичность ферментов определяется точным соответствием формы активного центра фермента и структуры субстрата. Такая трактовка называется моделью «ключ-замок».



За счёт образования E-S комплекса, в котором перераспределены электроны в субстрате, уменьшается прочность разрываемых связей, значительно уменьшается E_a , а скорость реакции сильно возрастает.



Трактовка Фишера объясняет действие селективного фермента. Для неселективного фермента более реалистична индуцированная приспособляемость фермента к субстрату и наоборот. Неправильные субстраты — слишком большие или слишком маленькие — не подходят к активному центру, поэтому аллостерический центр «подгоняет» структуру субстрата под структуру активного центра.



Кинетическая работа фермента

Уравнение Михаэлиса – Ментен – описывает зависимость скорости реакции, катализируемой ферментом, от концентрации субстрата и фермента. Простейшая кинетическая схема, для которой справедливо уравнение Михаэлиса:



Уравнение имеет вид:

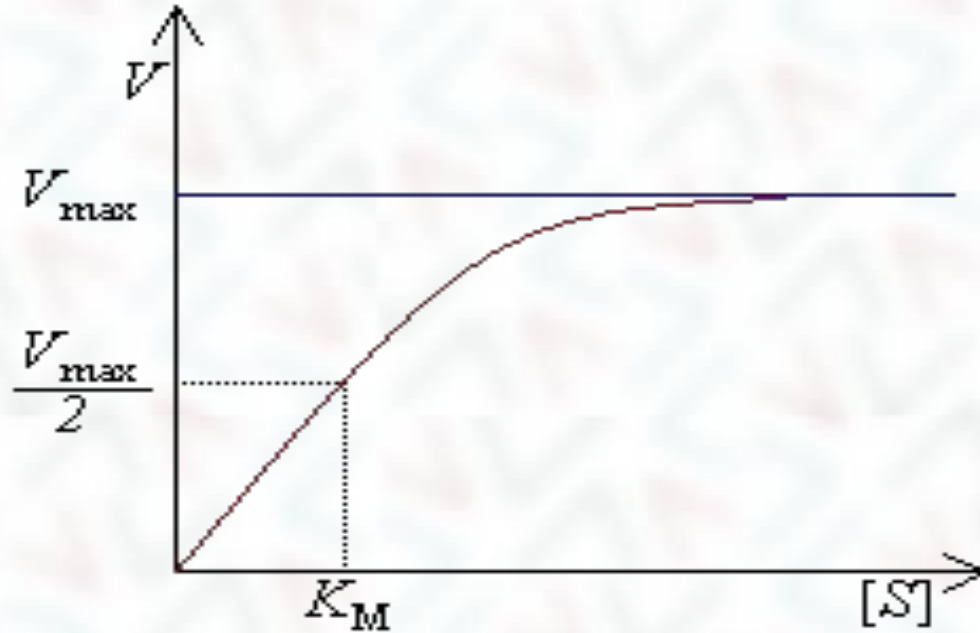
$$V_0 = \frac{V_m [S]}{[S] + K_m}$$

где V_m – максимальная скорость реакции, равная $k_{cat} E_0$;

K_m – константа Михаэлиса, равная концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину от максимальной;

$[S]$ – концентрация субстрата.

Графическое отображение уравнения Михаэлиса–Ментен



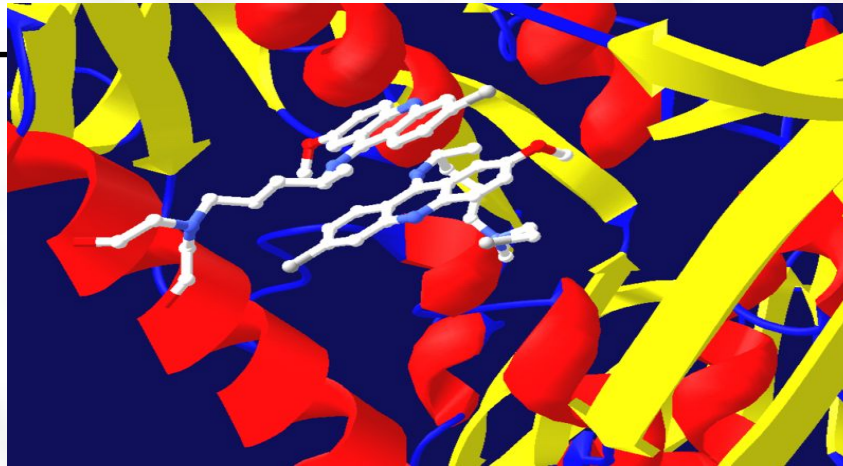
При низких $[S]$ – реакция I порядка; $V=k[S]$

При высоких $[S]$ – реакция 0 порядка; $V=k[E]$



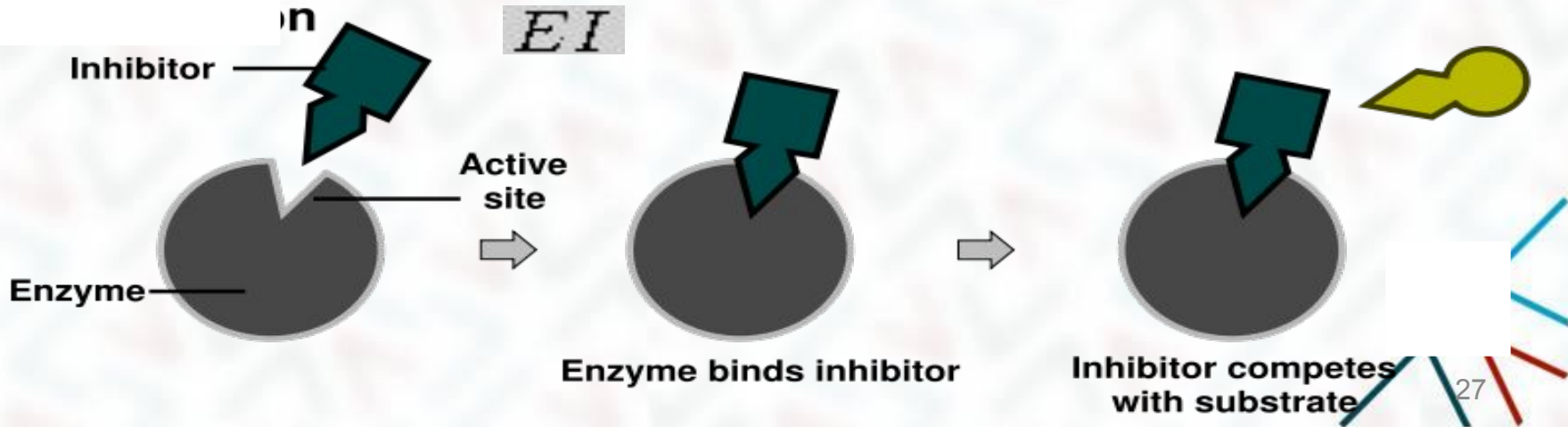
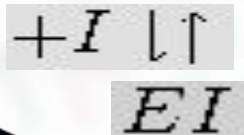
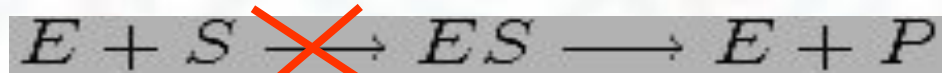
Ингибитор (лат. *inhibere* — задерживать) — вещество, замедляющее или предотвращающее течение различных химических реакций.

Ферментативный ингибитор — вещество, замедляющее ферментативной реакции.



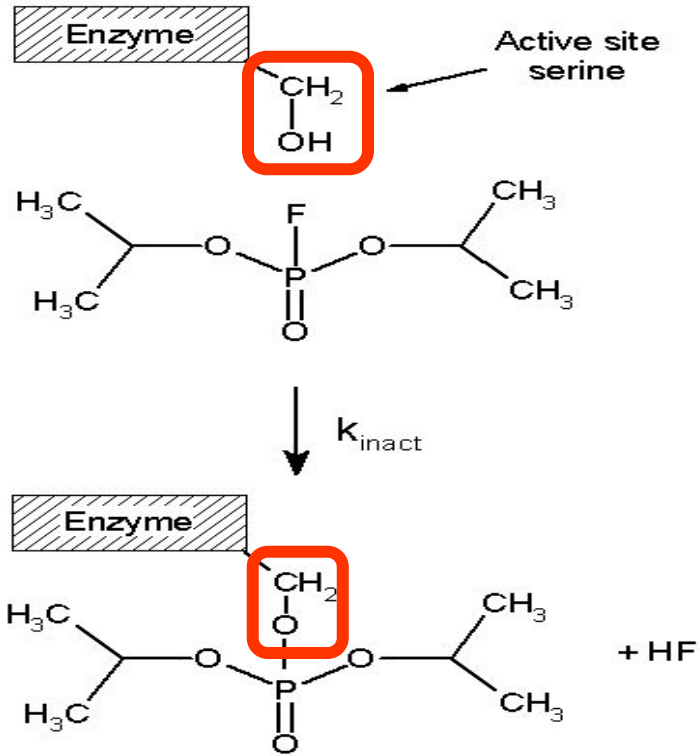
Конкурентное ингибирование

Ингибитор конкурирует с субстратом за активный центр фермента. В результате не образуется ES – комплекс и продукты реакции.

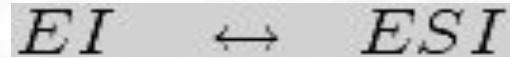
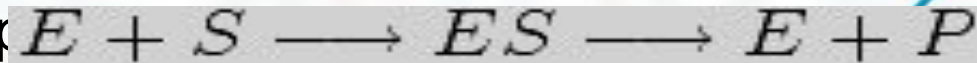


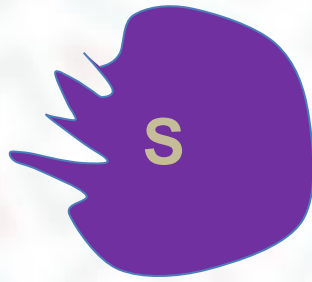
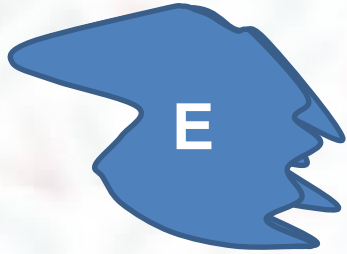
Неконкурентное

ингибирование



Ингибитор не мешает связыванию субстрата с ферментом. Он способен присоединяться как к свободному ферменту, так и к фермент-субстратному комплексу с одинаковой эффективностью. Ингибитор вызывает такие конформационные изменения, которые не позволяют ферменту превращать субстрат в продукт, но не влияют на сродство фермента к субстрату.





ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Скорость реакции всегда величина положительная и непостоянная во времени.
2. С ростом температуры увеличивается доля молекул, энергия которых превышает значения энергии активации.
3. Молекулярность и порядок реакции численно не всегда совпадают, так как связаны с разными кинетическими понятиями.
4. Модель Фишера «ключ-замок» используется для объяснения механизма действия селективного фермента.
5. Для неселективного фермента более реалистична индуцированная приспособляемость субстрата к ферменту с последующим образованием ES- комплекса и снижением энергии активации.
6. Скорость ферментативного процесса зависит от концентрации фермента и субстрата.
7. Ингибиторы, конкурентные и неконкурентные, различаются по механизму действия.



Спасибо за внимание