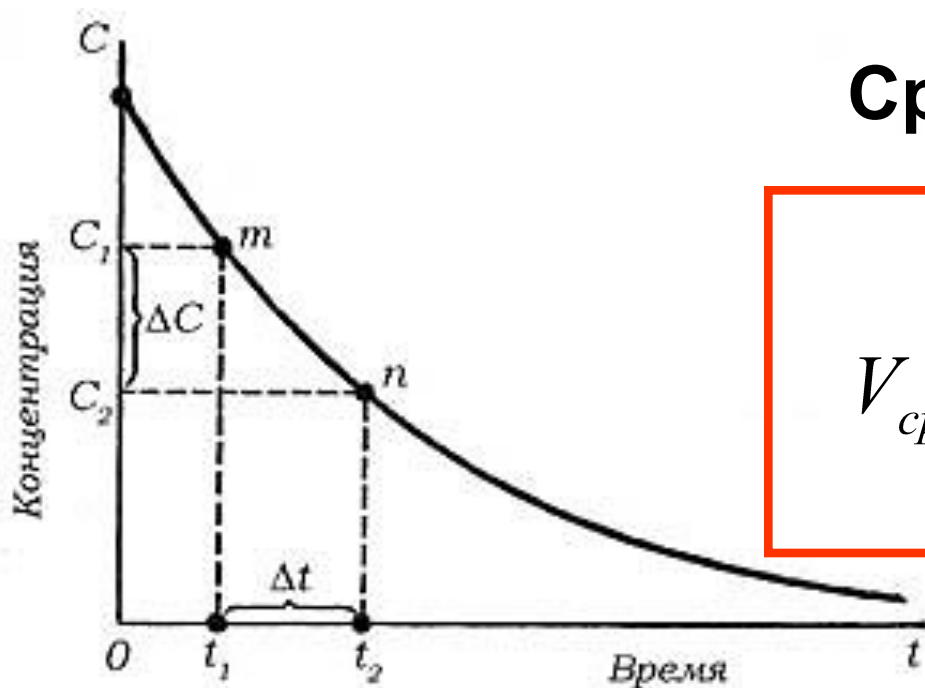


# Химическая кинетика и химическое равновесие

**Химическая кинетика** - учение о скорости химических реакций и зависимости ее от различных факторов - природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, катализаторов.

**Скорость реакции** - изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени .

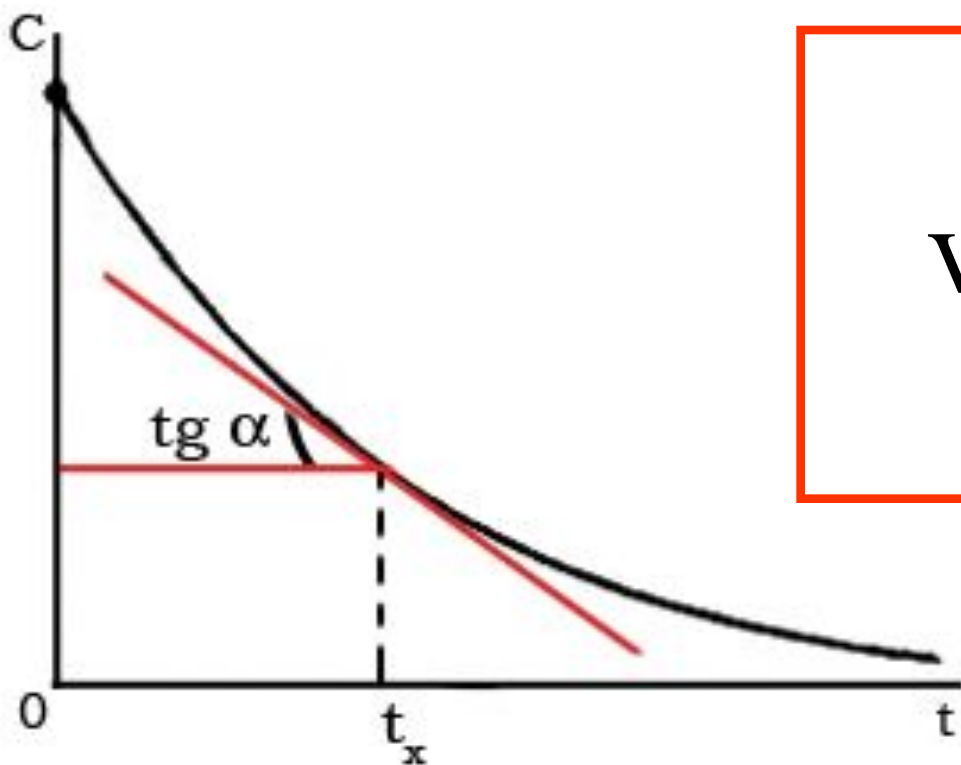


**Средняя скорость:**

$$V_{cp} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{Моль/л·сек}$$

За промежуток времени  $\Delta t = t_2 - t_1$  концентрация реагирующих веществ уменьшается на  $-\Delta C = C_1 - C_2$

**Мгновенная ( истинная ) скорость** реакции в данный момент принято выразить отношением бесконечно малого изменения концентрации  $dC$  к бесконечно малому отрезку времени  $dt$ , в течение которого произошло изменение концентрации:

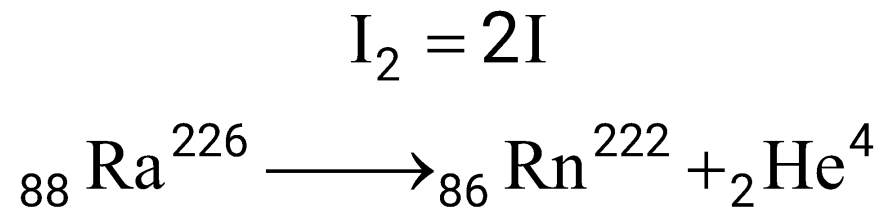


$$v = \pm \frac{dC}{dt} \quad \text{Моль/л·сек}$$

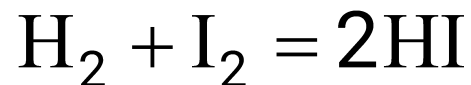
# Классификация химических реакций

## 1. Молекулярность:

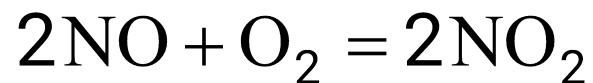
**Мономолекулярные** - в элементарном акте взаимодействия участвует одна молекула



**Бимолекулярные** - в элементарном акте взаимодействия встречаются две молекулы.



**Тримолекулярные –**  
в элементарном акте взаимодействия участвуют  
три молекулы.



Одновременная встреча в элементарном акте  
трех молекул случается довольно редко.

# Классификация химических реакций по механизму

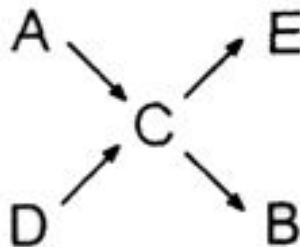
**Последовательные** - идущие через несколько различных промежуточных стадий



✓ фотосинтез

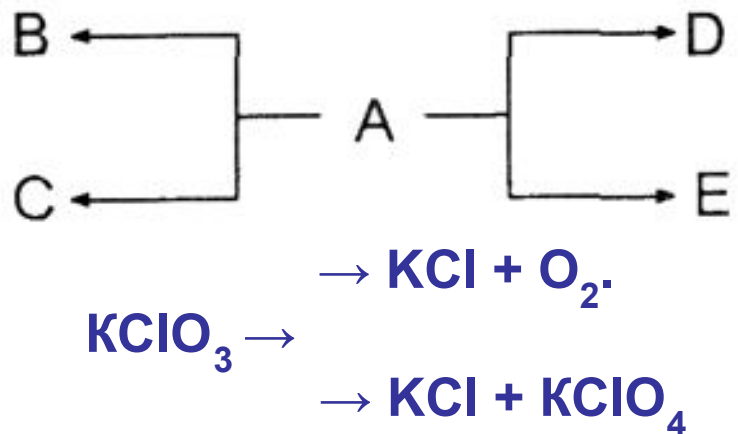
✓ биологическое окисление глюкозы

**Сопряженные** - идущие через общую промежуточную стадию:



- окисление углеводов и липидов вызывает синтез аденозинфосфорной кислоты (С), которая индуцирует биосинтез белков и нуклеиновых кислот

**Параллельные** – идущие одновременно в нескольких направлениях:

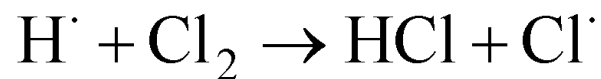


- крекинг углеводородов

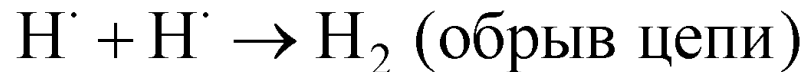
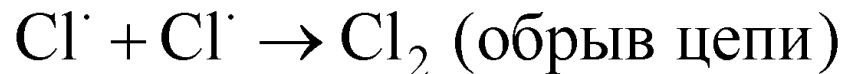
- брожение глюкозы



**Цепные** - стадии превращения  
исходных соединений в продукты  
многократно повторяются:

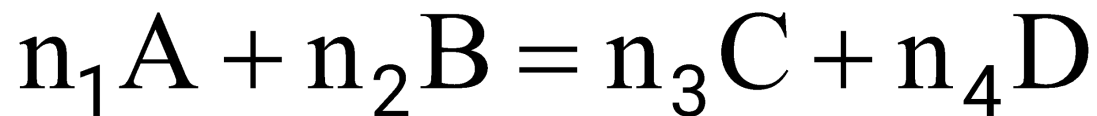


-----



## 2. Порядок реакции

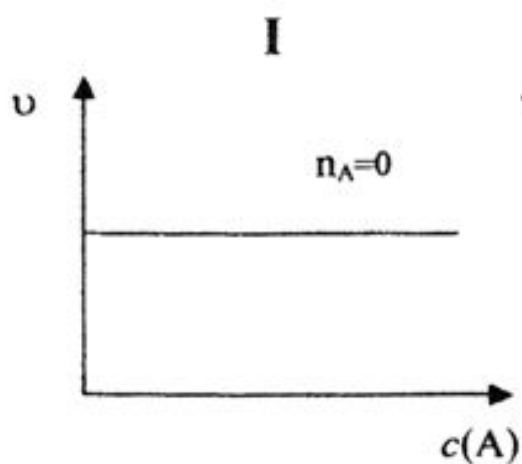
**Порядок реакции** - сумма показателей степеней, с которыми концентрации реагентов входят в экспериментально найденное кинетическое уравнение



$$n = n_1 + n_2$$

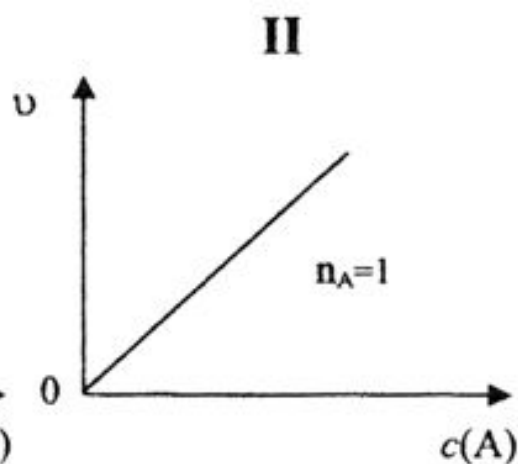
- ✓ Если скорости стадий сопоставимы, порядок сложной реакции может быть дробным.

**n=0**



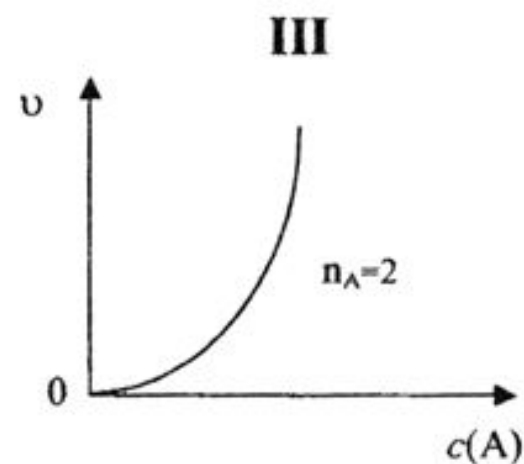
$$v = kc^0(A)$$

**n=1**



$$v = kc(A)$$

**n=2**



$$v = kc^2(A)$$

# ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

✓ природа реагирующих веществ

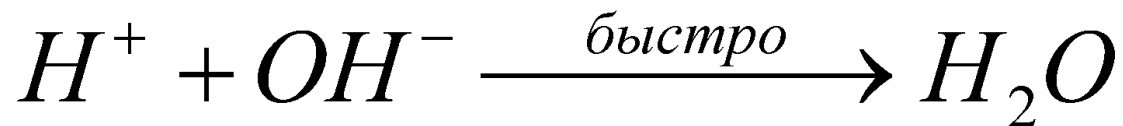
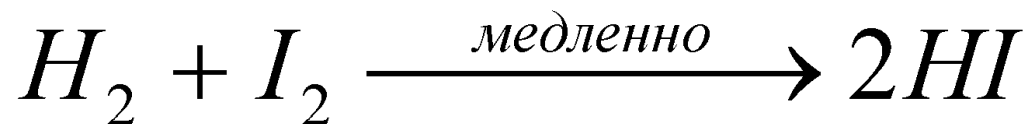
✓ концентрация реагентов

✓ температура

✓ катализатор

# Влияние природы реагирующих веществ

Реакции между молекулами протекают обычно медленно, между ионами и радикалами – быстро:

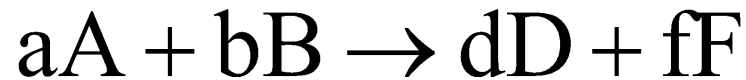


## **Влияние концентрации реагентов**

**Чем выше концентрация, тем больше скорость реакции, что связано с увеличением числа эффективных соударений молекул.**

# Закон действия масс (ЗДМ)

Скорость гомогенной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, численно равные их стехиометрическим коэффициентам.



$$v = k[A]^a[B]^b$$

**k** - константа скорости  
химической реакции

$$v = k[A]^a [B]^b$$

**k** - константа скорости химической реакции  
(удельная скорость реакции) численно равна скорости химической реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л .

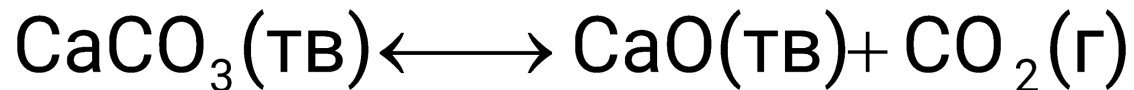
Она зависит от:

- ✓ природы реагирующих веществ
- ✓ температуры
- ✓ катализатора

**k** не зависит от концентрации реагирующих веществ!



Концентрации твердых веществ в гетерогенных системах **не входят** в выражение константы химического равновесия, так как они учитываются величинами константы скорости гетерогенной реакции:



$$\overset{\boxtimes}{v} = \overset{\boxtimes}{k} \quad \text{- реакция нулевого порядка}$$

$$\overset{\boxtimes}{v} = \overset{\boxtimes}{k} [\text{CO}_2] \quad \text{- реакция первого порядка}$$

## Закон Вант-Гоффа

При повышении температуры на 10° скорость химической реакции возрастает в два-четыре раза.

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Температурный коэффициент  $\gamma$  изменяется от 2 до 4.  
Для биохимических реакций  $\gamma = 7-9$ .

Если повысить температуру на 100°, то скорость реакции увеличится в 1024 раза:

$$V_2 = V_1 \cdot 2^{10} = 1024$$

# Уравнение Аррениуса

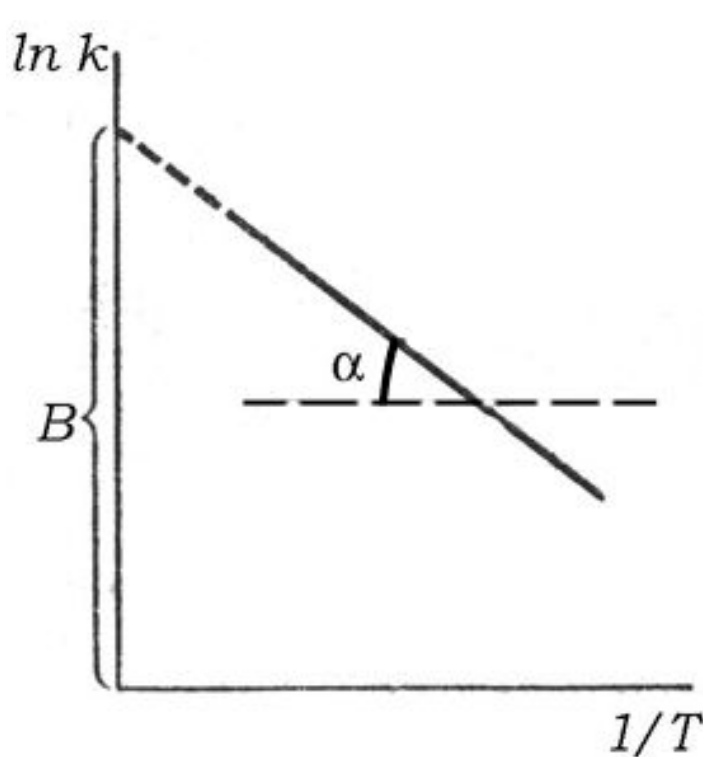
$$K = A_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

**E** — энергия активации

**K** — константа скорости  
реакции при обычных условиях

**A<sub>0</sub>** — число эффективных  
столкновений за 1 сек в единице  
объема

## Графический способ нахождения $E_a$ и $A_0$ из уравнения Аррениуса



$$K = A_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\ln K = \ln A_0 - \frac{E}{RT}$$

$$B = \ln A_0 \quad \operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}$$

## Математический способ нахождения $E_a$ из уравнения Аррениуса

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

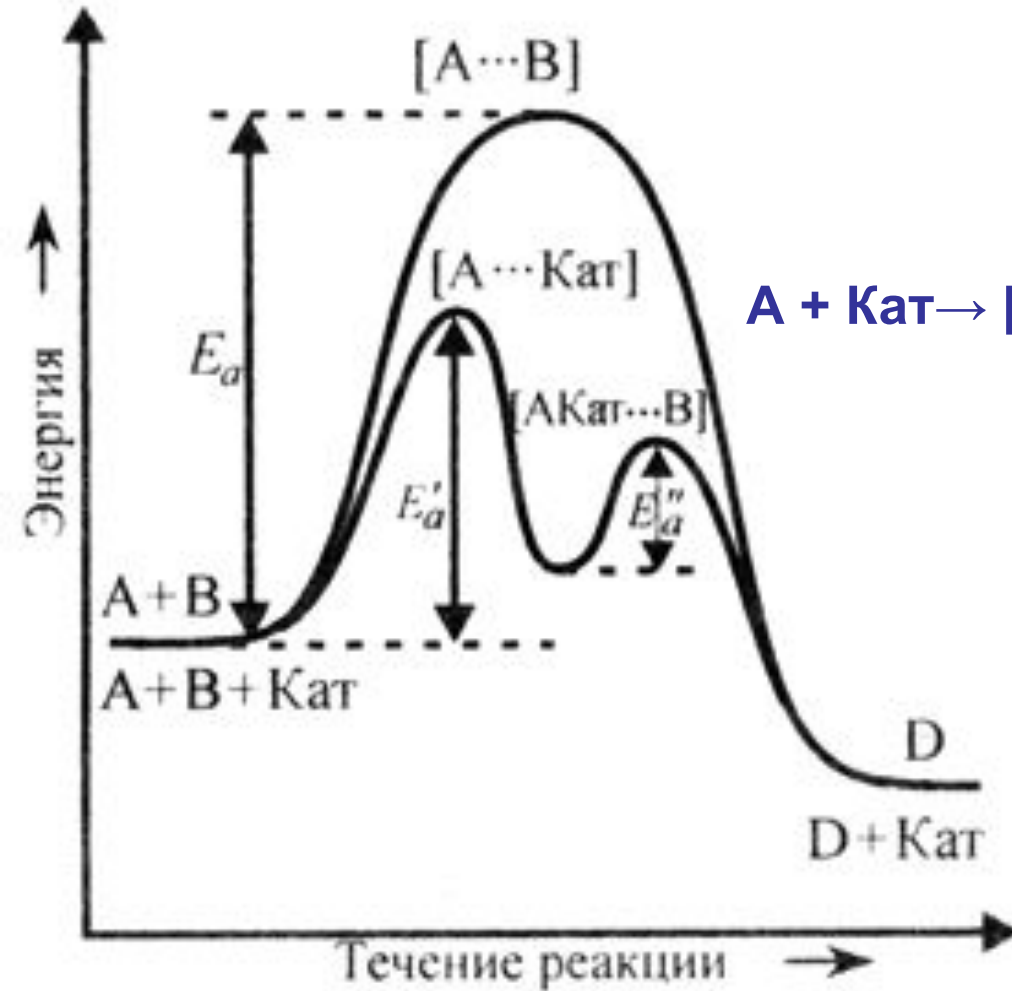
# Влияние катализатора

**Катализаторы** - вещества, увеличивающие скорость химических реакций

**Ингибиторы** - вещества, замедляющие скорость химических реакций

Положительный катализатор ускоряет реакцию, отрицательный замедляет ее.

## Механизм действия катализатора



Катализатор  
ВНОВЬ ГОТОВ К РАБОТЕ

# Ферментативный катализ

**Ферменты (энзимы) –**  
белковые молекулы, которые катализируют химические  
реакции в живых системах

## Отличия от химического катализа

1. Высокая каталитическая активность, в миллионы раз превосходящая активность химических катализаторов:

1 г пепсина расщепляет 50 кг яичного белка

1 г кристаллического ренина свертывает 72 т молока

1 г пероксидазы проявляет активность при разбавлении в 500 000 кг воды.

## **2. Высокая химическая специфичность.**

Каждый из ферментов действует лишь на строго определенную реакцию или группу реакций, протекающих в организме:

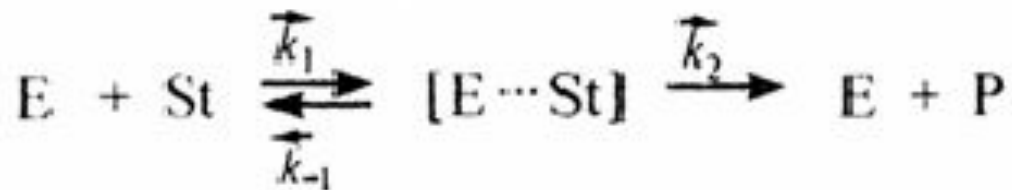
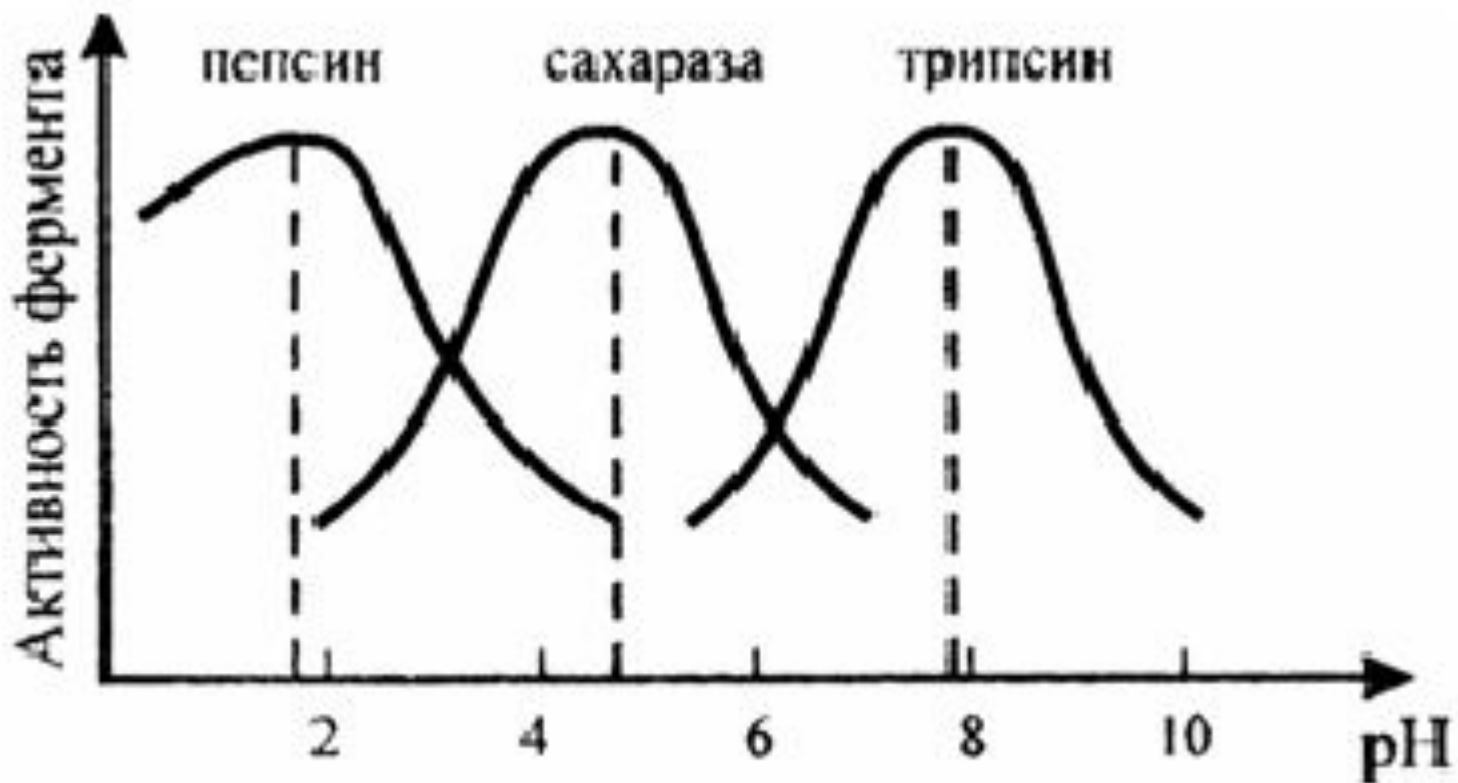
**уреаза** - катализирует только гидролиз мочевины

**пепсин** - расщепляет только белки

**каталаза** - действует только на перекись водорода

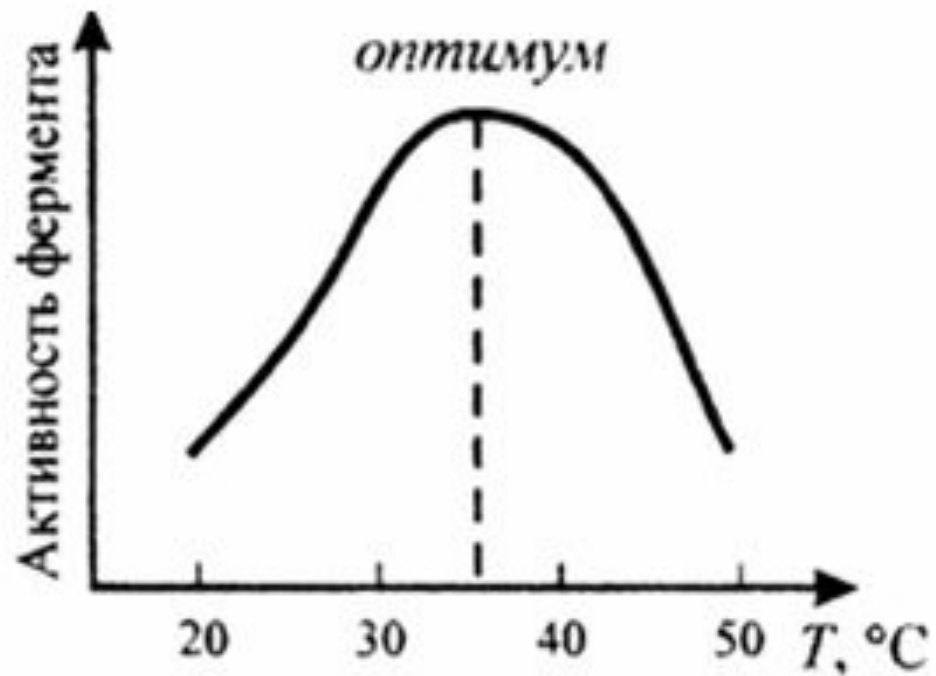


## Влияние кислотности среды



## Влияние температуры на скорость ферментативных реакций

### Влияние температуры



# Влияние концентрации фермента на скорость реакций

## Схема ферментативного процесса



**E** – фермент (энзим)

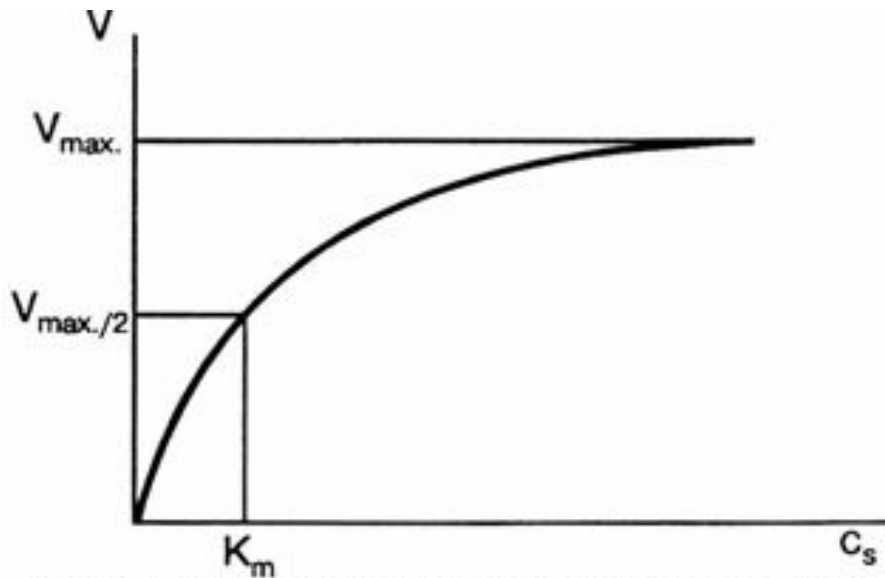
**S** – субстрат

**ES** – фермент-субстратный комплекс

**P** – продукт реакции

**$k_1$  ,  $k_2$  ,  $k_3$**  – константы скоростей реакций

## Уравнение Михаэлиса и Ментен



Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

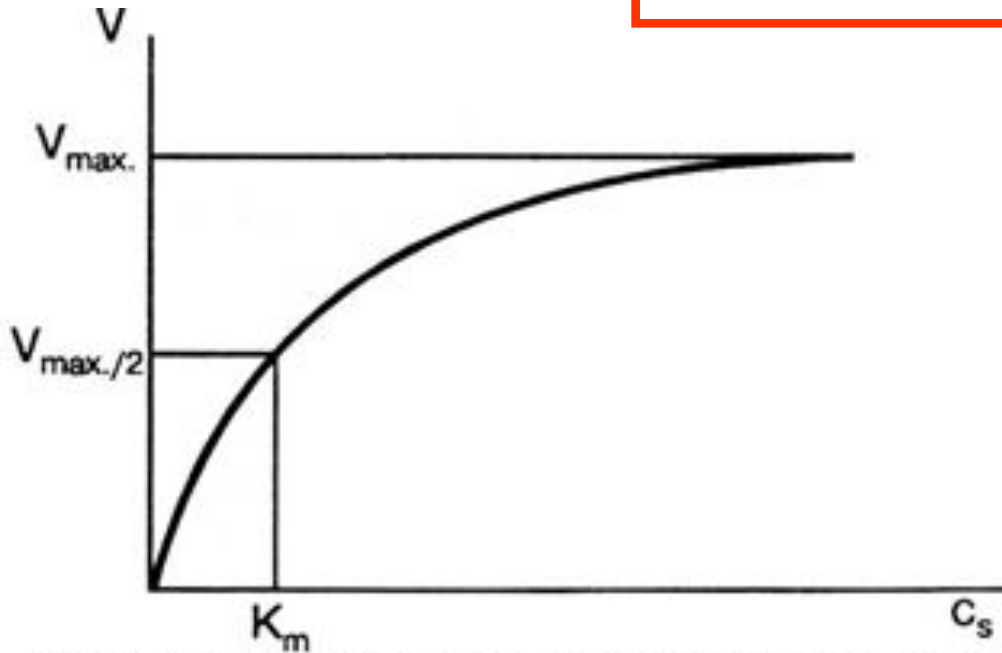
**K<sub>m</sub>** - константа Михаэлиса

- численно равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину от максимальной

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

**K<sub>m</sub>** - зависит от pH, температуры и природы субстрата.

$$V = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]}$$



Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

При  $[S] = K_m$   $V = \frac{V_{\max}}{2}$

При  $[S] \ll K_m$   $V = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m}$

При  $[S] \gg K_m$   $V_0 = V_{\max}$

$V_{\max}$  соответствует концентрации субстрата, когда активные центры всех молекул фермента насыщены молекулами субстрата. 29

## Физический смысл константы Михаэлиса

**Константа Михаэлиса** –  $K_m$  характеризует сродство фермента к субстрату!

- ✓ Высокое сродство достигается, когда  $k_1 \gg k_2$ , при этом  $K_m$  – минимальна, а скорость реакции наибольшая.
- ✓ Сравнивая значения  $K_m$ , можно определить, какой тип молекул наиболее прочно связывается с ферментом.

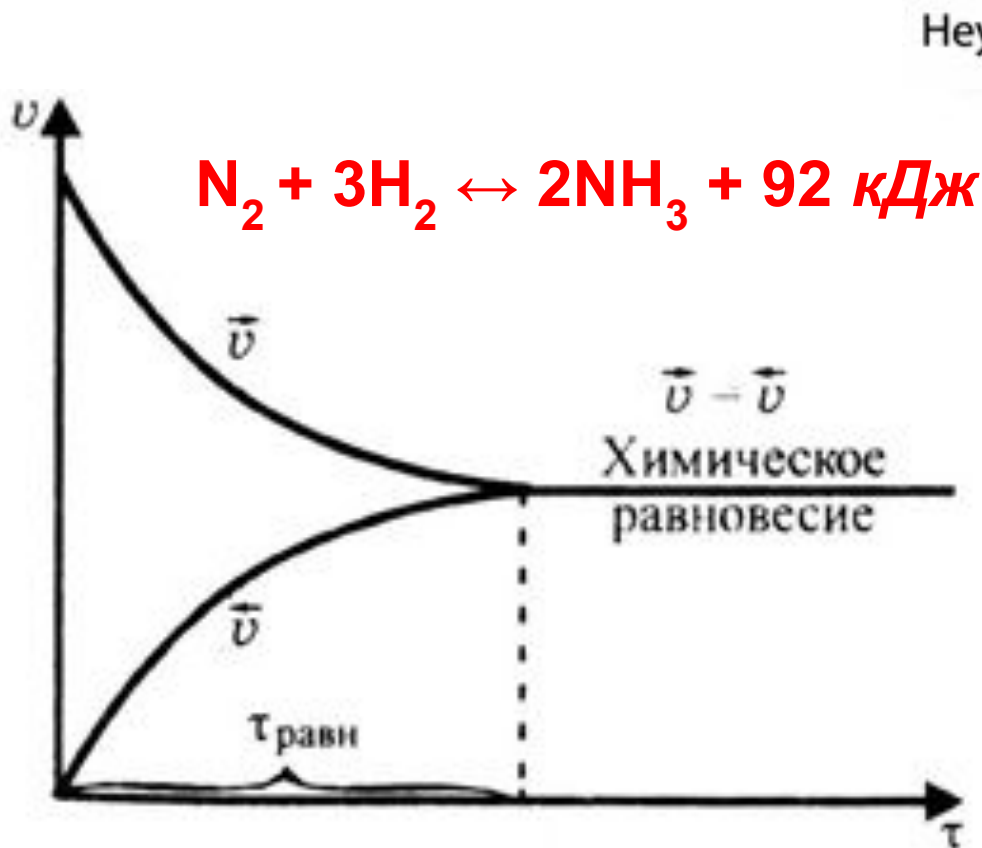
## Значение ферментативных реакций

- ✓ Применение ферментов в качестве лекарственных препаратов;
- ✓ Разработка методов диагностики с помощью ферментов;
- ✓ Производство антибиотиков;
- ✓ Синтез окси- и аминокислот, гидролиз крахмала;
- ✓ Изготовление кисломолочных продуктов, сыра, алкогольных напитков, обработка фруктов и овощей;

# Химическое равновесие



**Химическое равновесие** - состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.



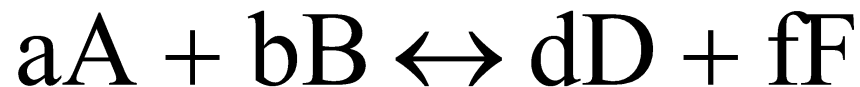
Неустойчивое равновесие



Устойчивое равновесие

**Равновесными** называются концентрации всех веществ системы, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния химического равновесия.

## Вывод константы химического равновесия



В состоянии химического равновесия:

$$\frac{v}{V} = \frac{v}{V}$$

$$k[A]^a [B]^b = k[D]^d [F]^f$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{k}{k} = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

**Константа химического равновесия -**  
отношение произведения равновесных концентраций конечных продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам.

**Константа химического равновесия –**  
отношение констант скоростей прямой и обратной реакций

**$K_{\text{равн}}$  зависит от:**

- а) природы вещества**
- б) температуры**

## Смещение химического равновесия.

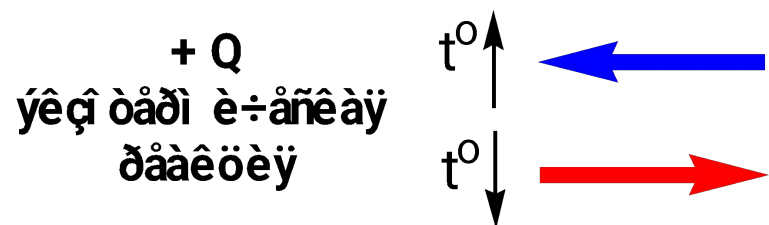
### Принцип Ле Шателье

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия оказывается внешнее воздействие, равновесие смещается в таком направлении, чтобы свести к минимуму влияние этого воздействия.

# 1. Влияние изменения температуры на смещение равновесия



**Экзотермическим** реакциям благоприятствует  
понижение температуры



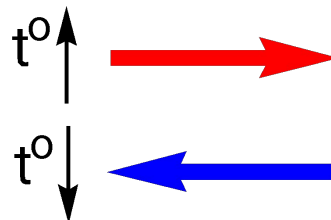
**Эндотермическим** реакциям благоприятствует  
повышение температуры



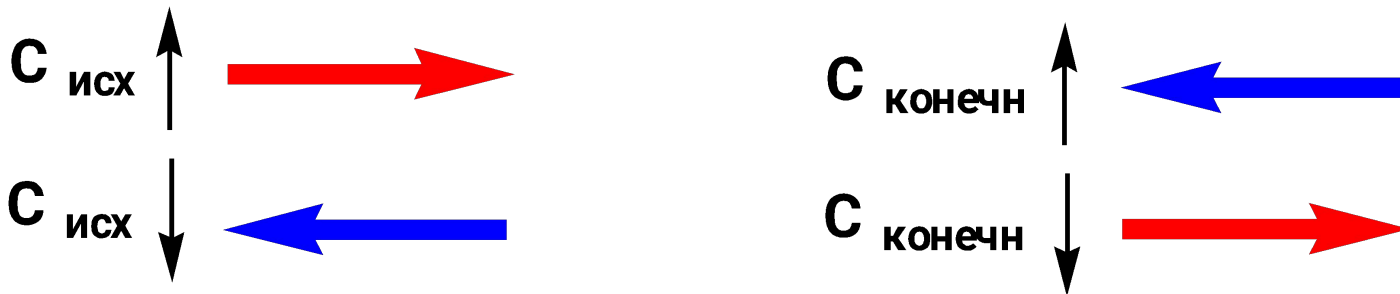
розовый

голубой

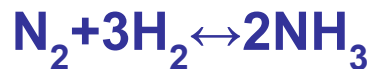
- Q  
↑  
↓



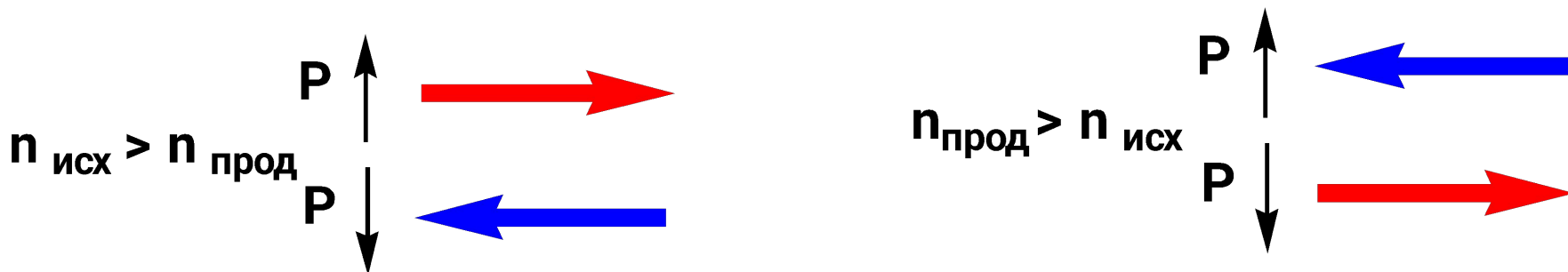
## 2. Влияние изменения концентрации.



### 3. Влияние изменения давления.



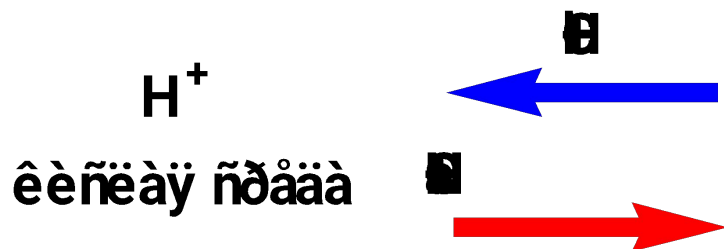
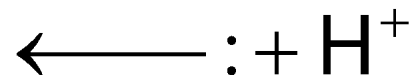
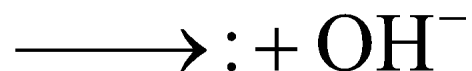
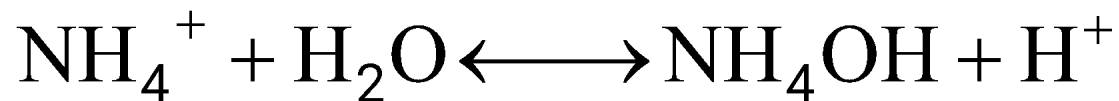
Влияние давления для равновесных газовых реакций определяется числом моль до и после реакции :



$$n_{\text{исх}} = n_{\text{прод}} - \Delta n$$



#### 4. Влияние кислотности среды на примере гидролиза:



**Спасибо за внимание!**