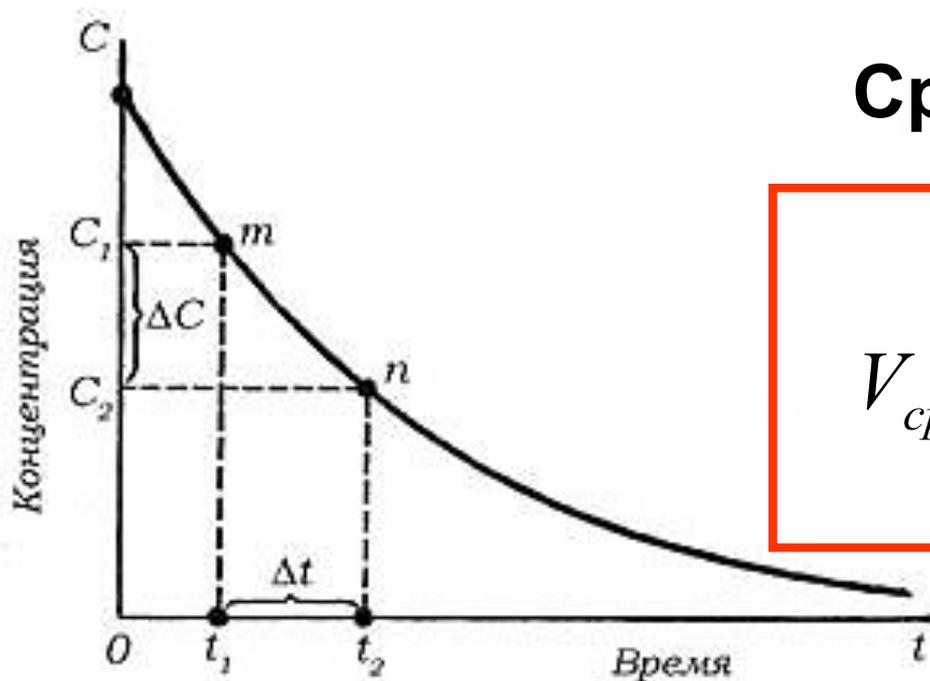


Химическая кинетика и химическое равновесие

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 .

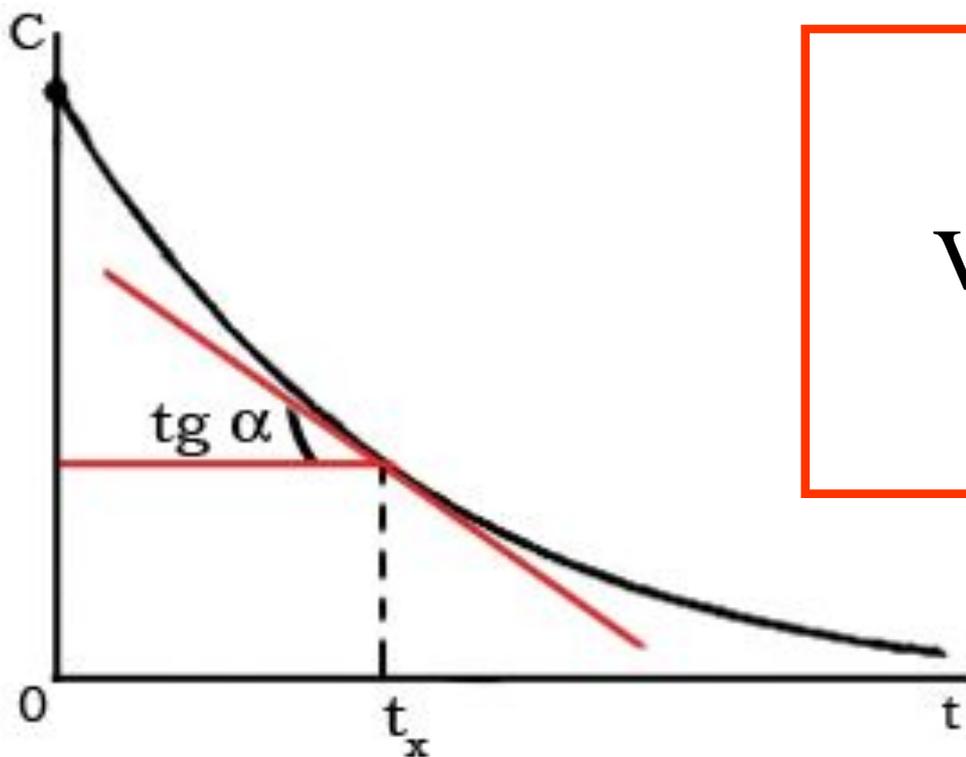


Средняя скорость:

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

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:



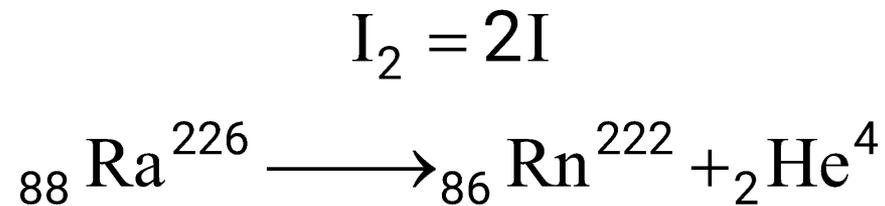
$$v = \pm \frac{dC}{dt}$$

Моль/л·сек

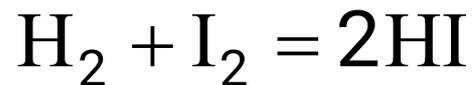
Классификация химических реакций

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

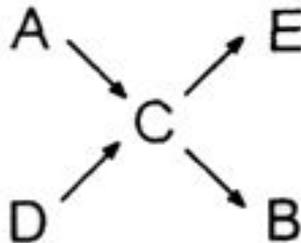
Последовательные - идущие через несколько различных промежуточных стадий



✓ фотосинтез

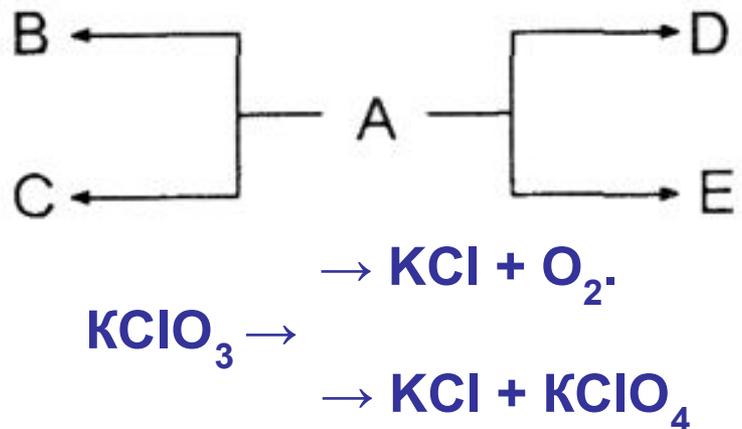
✓ биологическое окисление глюкозы

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:

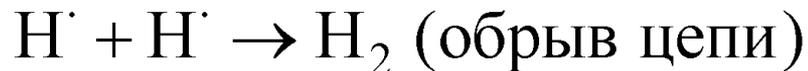
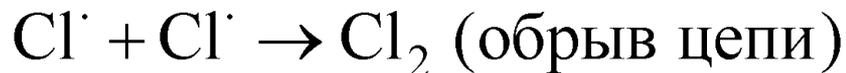


- крекинг углеводородов

- брожение глюкозы

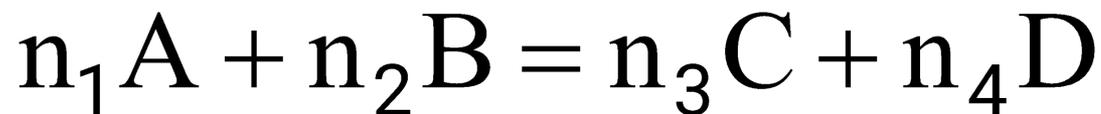
Цепные - стадии превращения
исходных соединений в продукты
многократно повторяются:





2. Порядок реакции

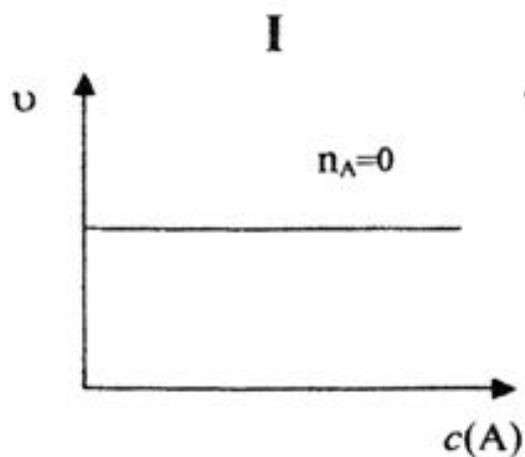
Порядок реакции - сумма показателей степеней, с которыми концентрации реагентов входят в экспериментально найденное кинетическое уравнение



$$n = n_1 + n_2$$

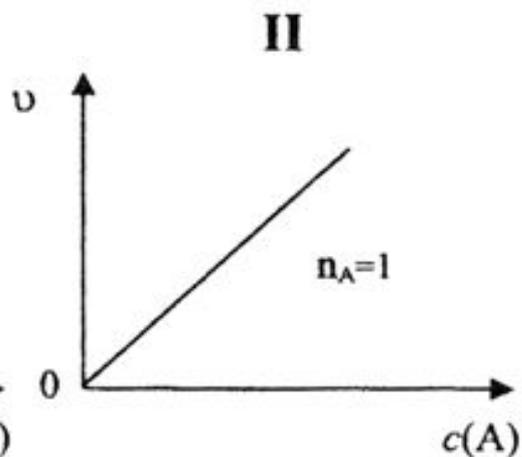
- ✓ Если скорости стадий сопоставимы, порядок сложной реакции может быть дробным.

n=0



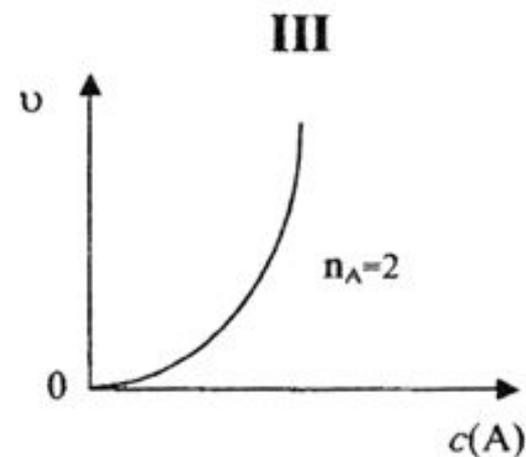
$$v = kc^0(A)$$

n=1



$$v = kc(A)$$

n=2



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

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

✓ природа реагирующих веществ

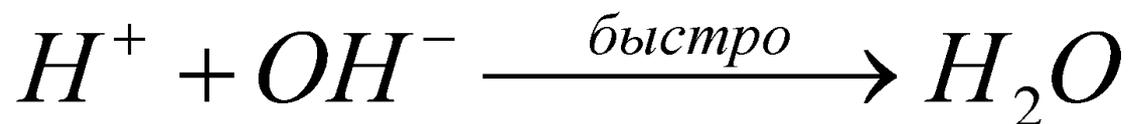
✓ концентрация реагентов

✓ температура

✓ катализатор

Влияние природы реагирующих веществ

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

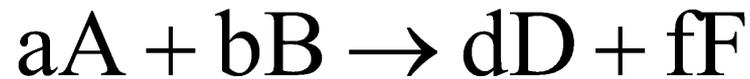


Влияние концентрации реагентов

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

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

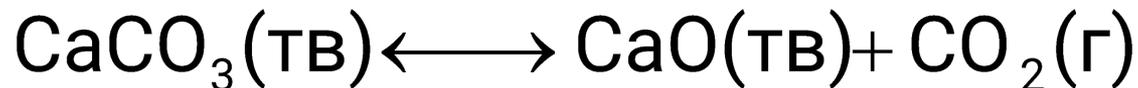
k - константа скорости химической реакции
(удельная скорость реакции) численно равна скорости химической реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л .

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 γ 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

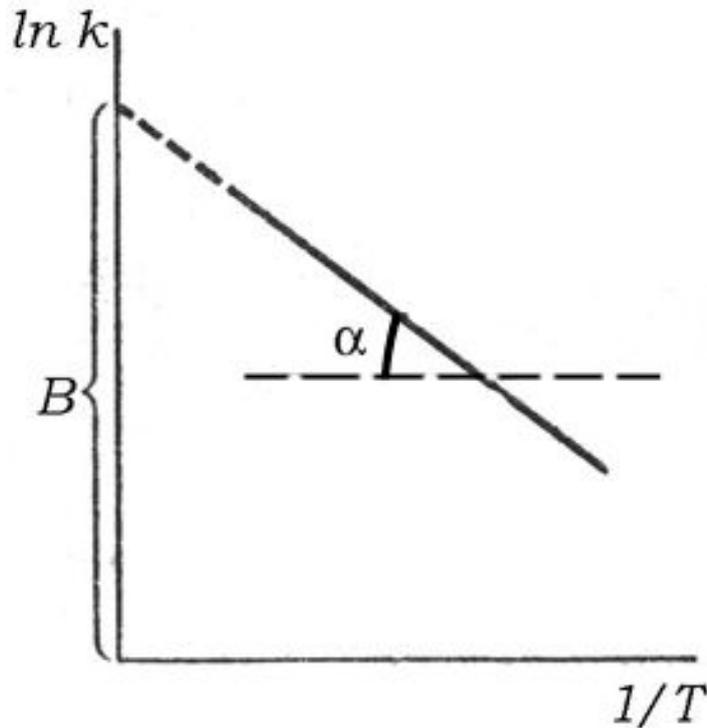
$$K = A_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

E — энергия активации

K — константа скорости
реакции при обычных условиях

A₀ — 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

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

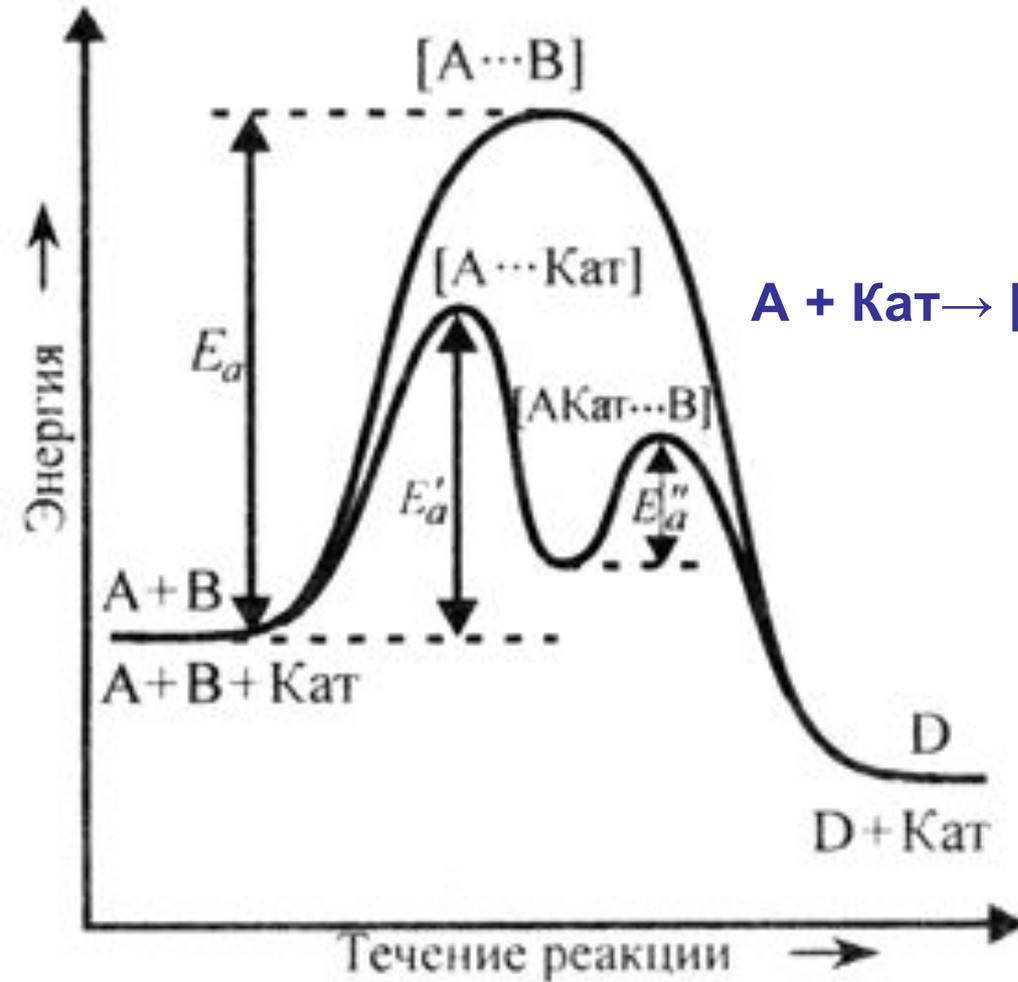
Влияние катализатора

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.

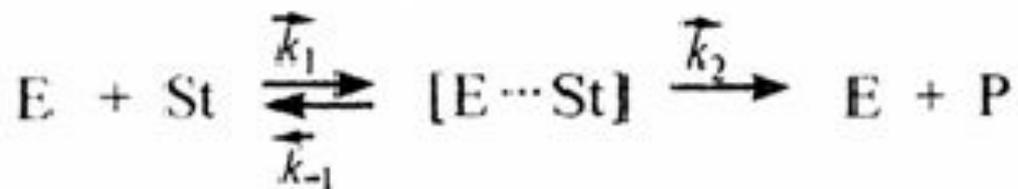
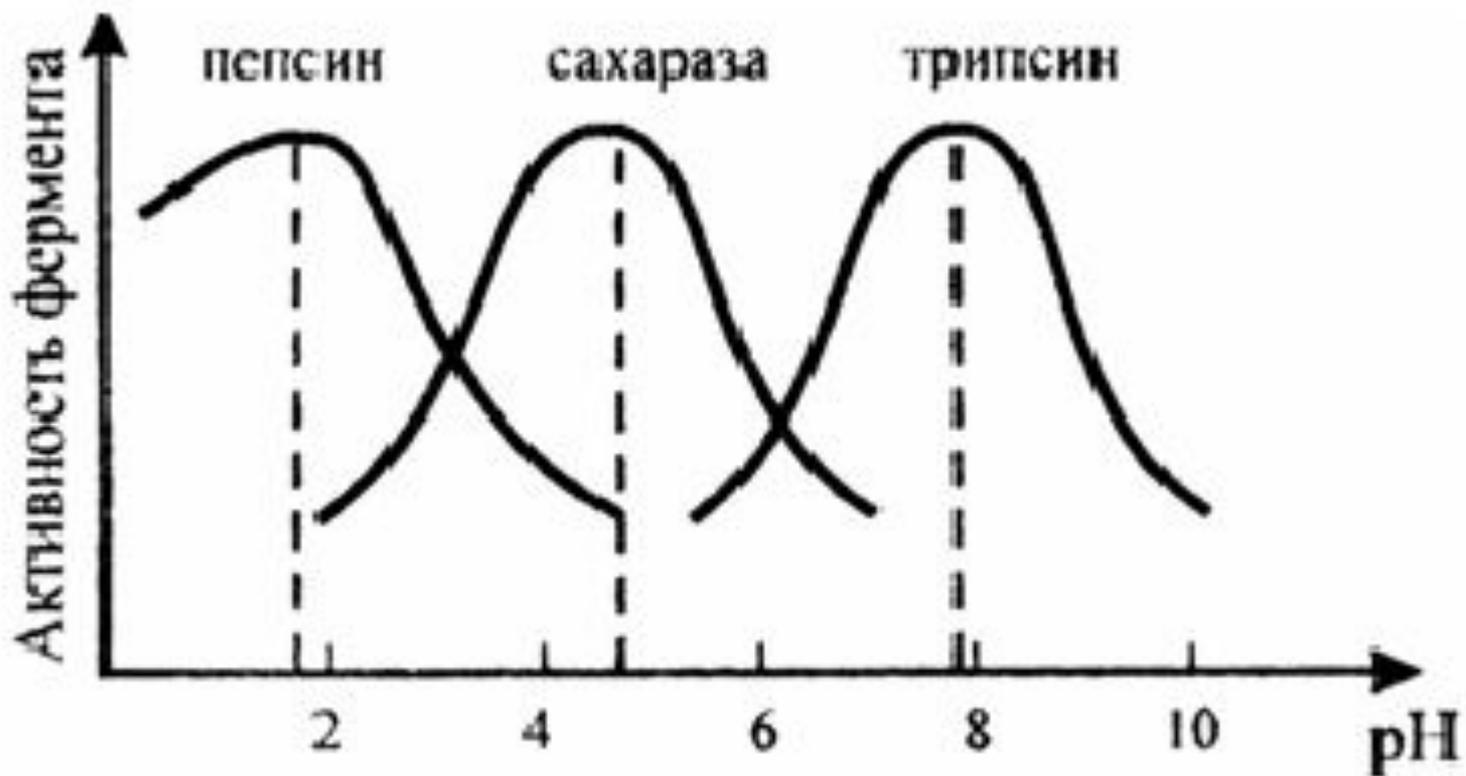
Каждый из ферментов действует лишь на строго определенную реакцию или группу реакций, протекающих в организме:

уреаза - катализирует только гидролиз мочевины

пепсин - расщепляет только белки

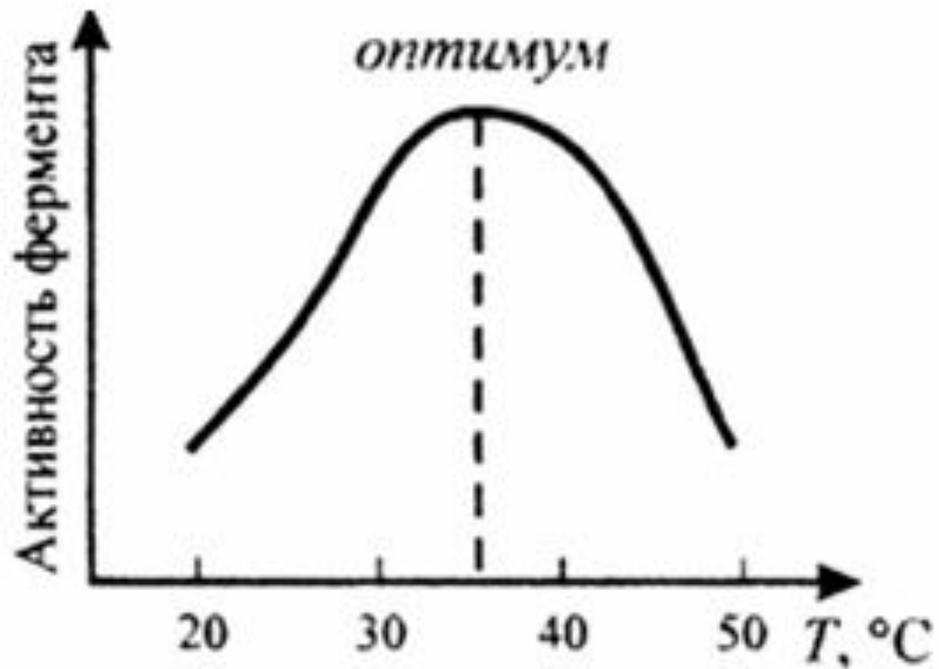
каталаза - действует только на перекись водорода

Влияние кислотности среды



Влияние температуры на скорость ферментативных реакций

Влияние температуры



Влияние концентрации фермента на скорость реакций

Схема ферментативного процесса



E – фермент (энзим)

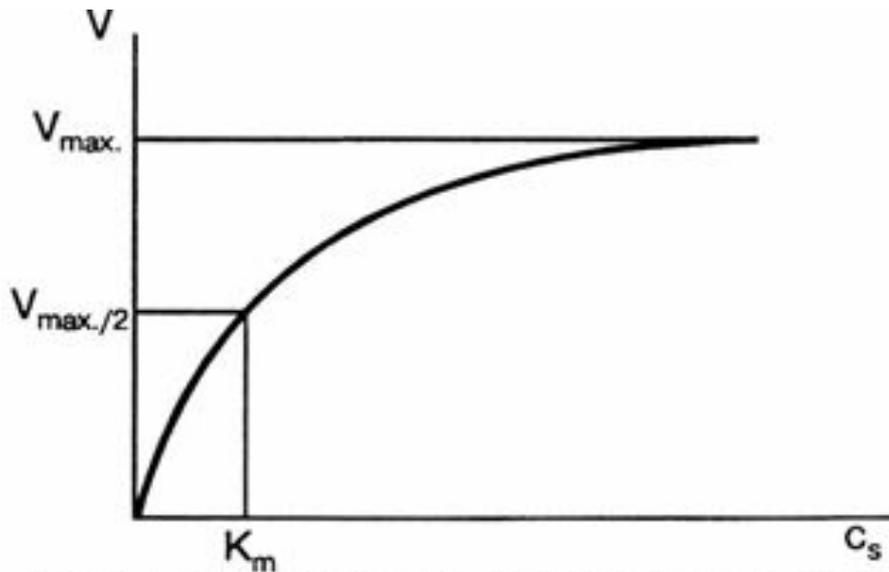
S – субстрат

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.

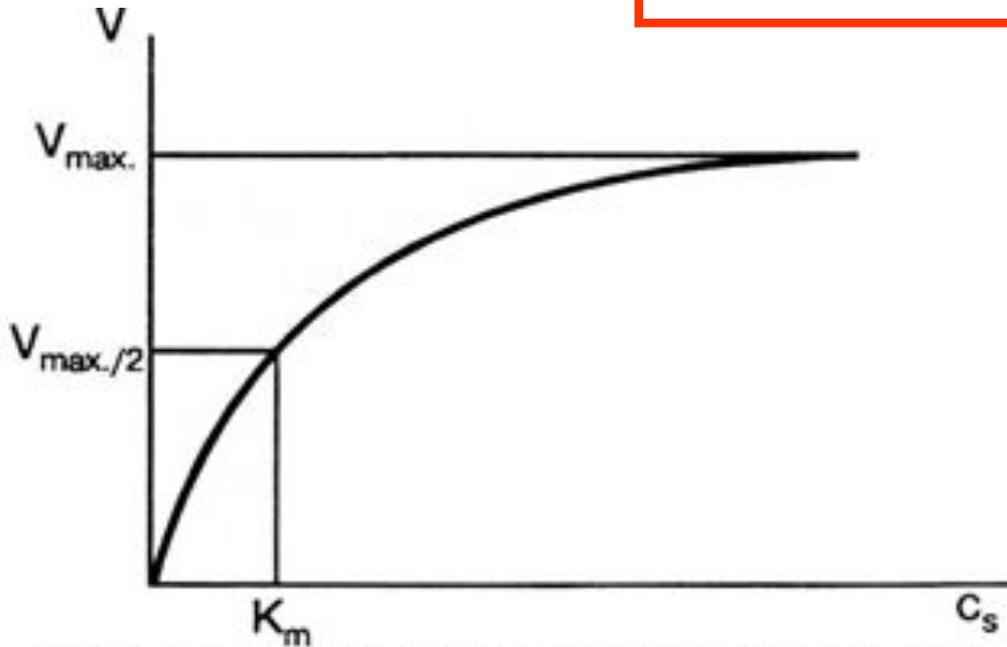
K_m - константа Михаэлиса

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

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

K_m - 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!

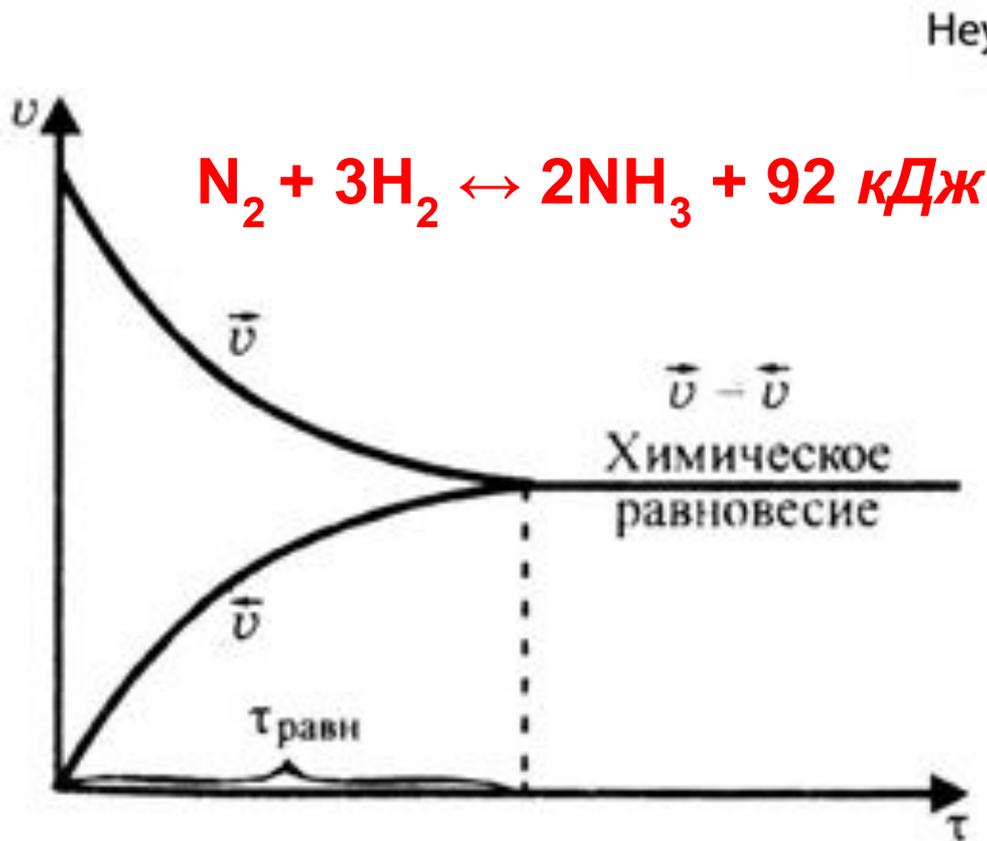
- ✓ **Высокое сродство достигается, когда $k_1 \gg k_2$, при этом K_m – минимальна, а скорость реакции наибольшая.**
- ✓ **Сравнивая значения K_m , можно определить, какой тип молекул наиболее прочно связывается с ферментом.**

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:

$$\overset{\Delta}{V} = \overset{\Delta}{V}$$

$$\overset{\Delta}{k}[A]^a [B]^b = \overset{\Delta}{k}[D]^d [F]^f$$

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

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

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.

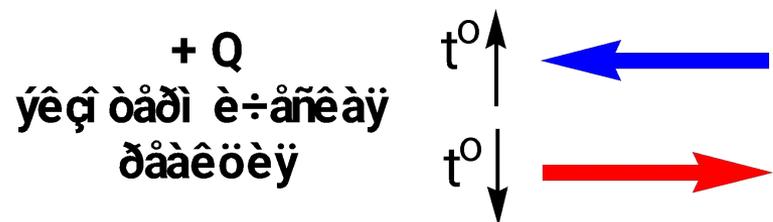
Принцип Ле Шателье

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



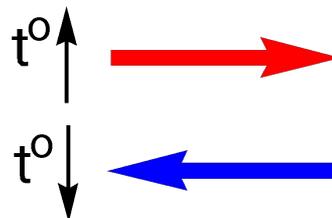
Эндотермическим реакциям благоприятствует
повышение температуры



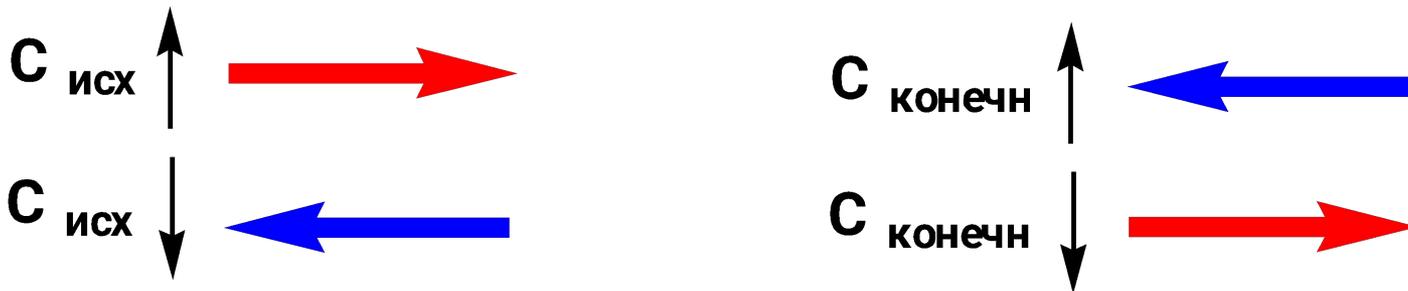
розовый

голубой

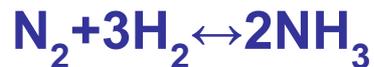
- Q
 ýí äî òãðì è÷ãñêàÿ
 ðããêëöèÿ



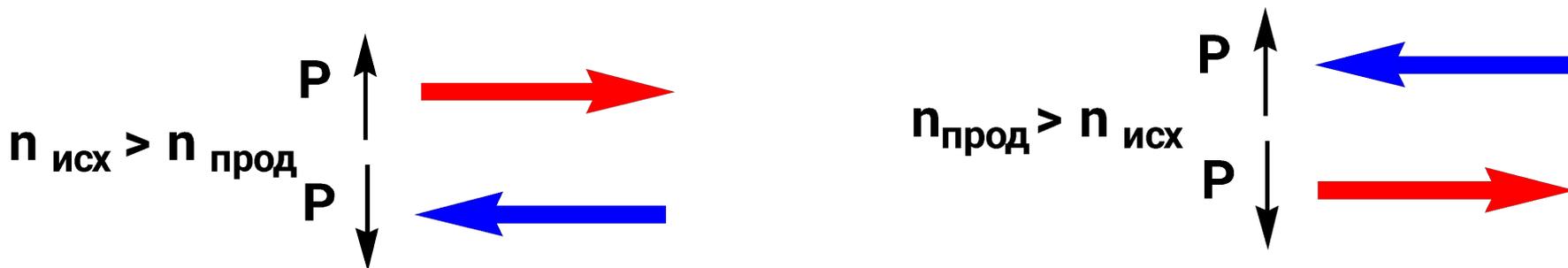
2. Влияние изменения концентрации.



3. Влияние изменения давления.

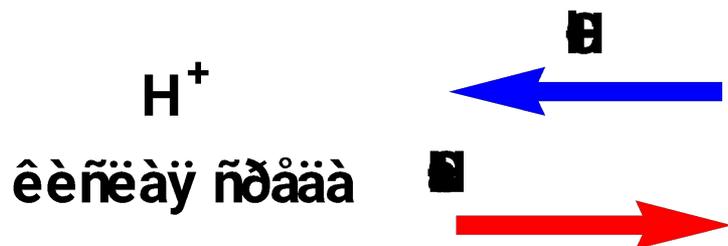
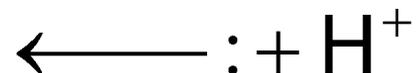
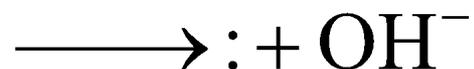
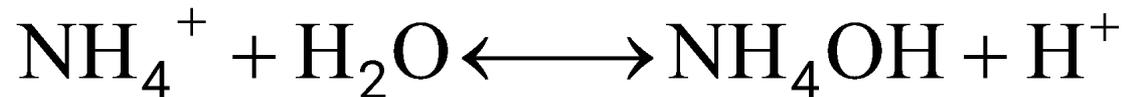


Влияние давления для равновесных газовых реакций определяется числом моль до и после реакции :



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

4. Влияние кислотности среды на примере гидролиза:



Спасибо за внимание!