



КИНЕТИКА и КАТАЛИЗ

Химическая кинетика изучает скорость и механизмы химических реакций

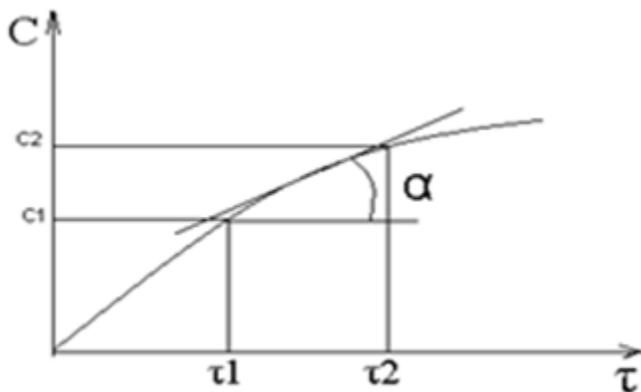
Скорость химической реакции - число элементарных актов реакции происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций)

Механизм реакции – совокупность элементарных стадий из которых складывается хим. реакция.

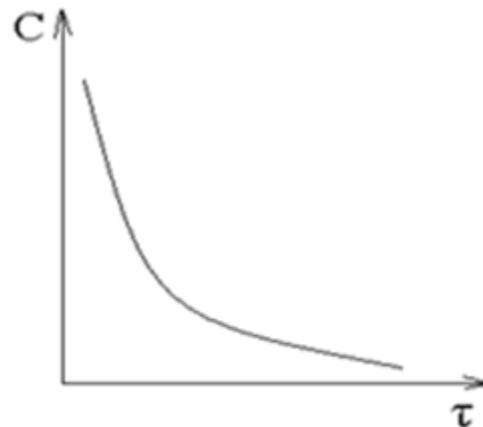
СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Средняя

$$V_{cp} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$$



Продукт В



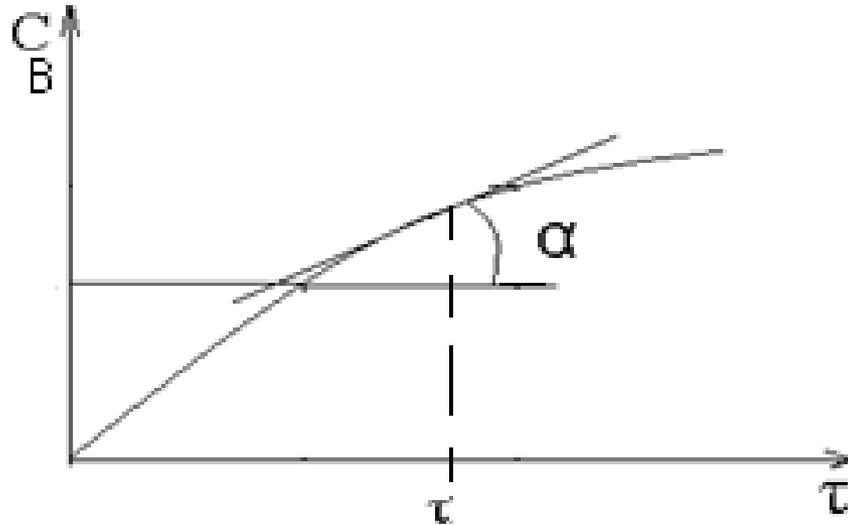
Реагент А

$$V_{cp} = + \frac{\Delta C_B}{\Delta \tau} = \frac{C_{B2} - C_{B1}}{\tau_2 - \tau_1}$$

$$V_{cp} = - \frac{\Delta C_A}{\Delta \tau} = - \frac{C_{A2} - C_{A1}}{\tau_2 - \tau_1}$$

- **Мгновенная скорость** – изменение количества вещества (концентрации) в минимальный промежуток времени

$$V_{\text{мгн}} = \operatorname{tg} \alpha$$



Математически,
$$V_{\text{мгн}} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{n_2 - n_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{dn}{d\tau}$$

- Предметом изучения хим. кинетики являются:
 1. Скорость хим. реакций;
 2. Факторы, влияющие на СХР;
 3. Пути и закономерности протекания процессов во времени.

Классификация реакций по механизму

- **Простые реакции** протекают в одну стадию в соответствии со стехиометрическим уравнением. Такие реакции довольно редки:



- **Сложные реакции** – это совокупность простых. Каждая стадия сложной реакции может быть описана простой реакцией. Самая длительная стадия называется лимитирующей.

Классификация сложных реакций:

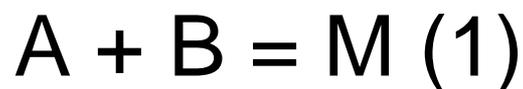
- **Параллельные** – протекают в нескольких направлениях. Преобладание той или иной реакции определяется соотношением скоростей:



- **Последовательные** – одна реакция идет за другой:



- **Сопряженные реакции** – протекание одной реакции обуславливает протекание другой:

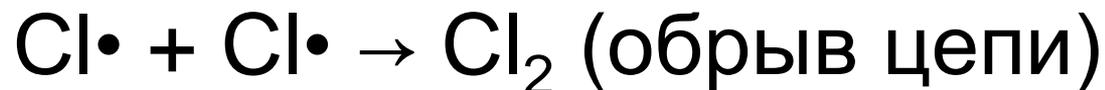
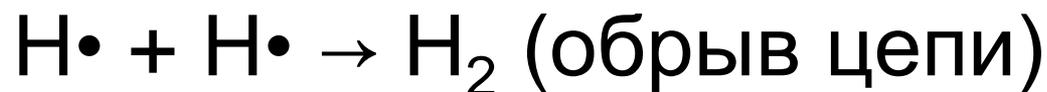


Вторая индуцируется первой (B – индуктор (побудитель), A и C – акцепторы)



Первая реакция идет сама, вторая только с первой (FeSO₄ – индуктор, HI – акцептор).

- **Цепные реакции** – вызываются свободными радикалами:



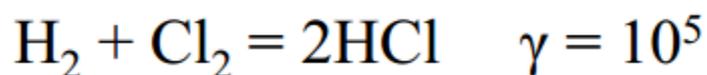
Фотохимические реакции



Реакции, протекающие под воздействием светового излучения, называются *фотохимическими*

По закону эквивалентности Эйнштейна-Штарка, каждый поглощенный фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы (основной закон фотохимии).

Квантовый выход $\gamma = \frac{\text{число фотохимических превращений}}{\text{число поглощенных квантов}}$



- разложение галогенида серебра (фотоматериалы, фотохромное стекло)
- озоновый слой в верхних слоях атмосферы ($\text{O}_2 = 2\text{O}$, $\text{O} + \text{O}_2 = \text{O}_3$)
- фотосинтез (хлорофилл, $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$)

Зависимость СХР от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс

- **ЗДМ** определяет зависимость СХР от концентрации реагирующих веществ. При увеличении концентрации увеличивается вероятность столкновения частиц. Гульдберг и Вааге (1867) для реакции **$aA + bB = cC$** установили закономерность:

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

кинетическое уравнение

где k – константа СХР ($k = \text{const} = f(T)$)

- **Константа СХР** равна скорости реакции ($V = k$) при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л (физ. смысл). Эта константа не имеет постоянной размерности.
- **a, b** – частные порядки по реагирующим веществам (могут не совпадать с коэффициентами в уравнении).
- **Общий порядок реакции** равен сумме частных порядков.

Реакция 1-го порядка:



2-го порядка:



3-го порядка:



- Столкновение одновременно более 3-х молекул считается невозможным, поэтому такие реакции протекают по стадиям.

Для простых реакций:

порядок = молекулярности



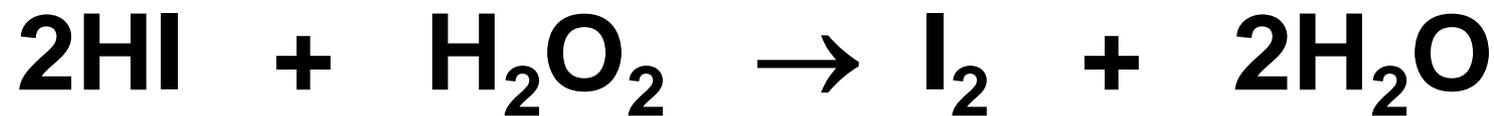
$$V_{\text{мгн.}} = k[\text{NO}_2]^2$$

Молекулярность – 2

Порядок - 2

Для сложных реакций:

порядок ≠ молекулярности

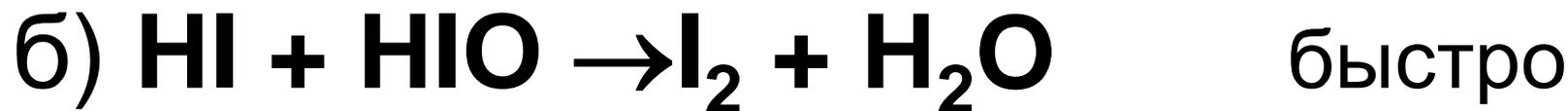


Кажущийся порядок – 3, т.к. $V = k [\text{HI}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]$;
Экспериментальный порядок - 2



лимитирующая стадия

$$V = k [\text{HI}]^1[\text{H}_2\text{O}_2]^1$$



Запомнить! Порядок сложной реакции определяется порядком лимитирующей стадии

Зависимость СХР от температуры

- Влияние температуры на СХР очень существенно. Реакция $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ при НУ не протекает, при 500 °С она завершится через 50 мин, а при 700 °С она протекает мгновенно.
- Вант-Гофф (1884) установил **правило**: при повышении температуры на каждые 10° скорость гомогенной реакции возрастает в 2-4 раза, т.е.

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\left(\frac{\Delta T}{10}\right)}, \quad \gamma = 2 \div 4$$

γ – температурный коэффициент скорости реакции.

- С. Аррениус предложил (1889) **уравнение**, выражающее взаимосвязь константы СХР и температуры:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

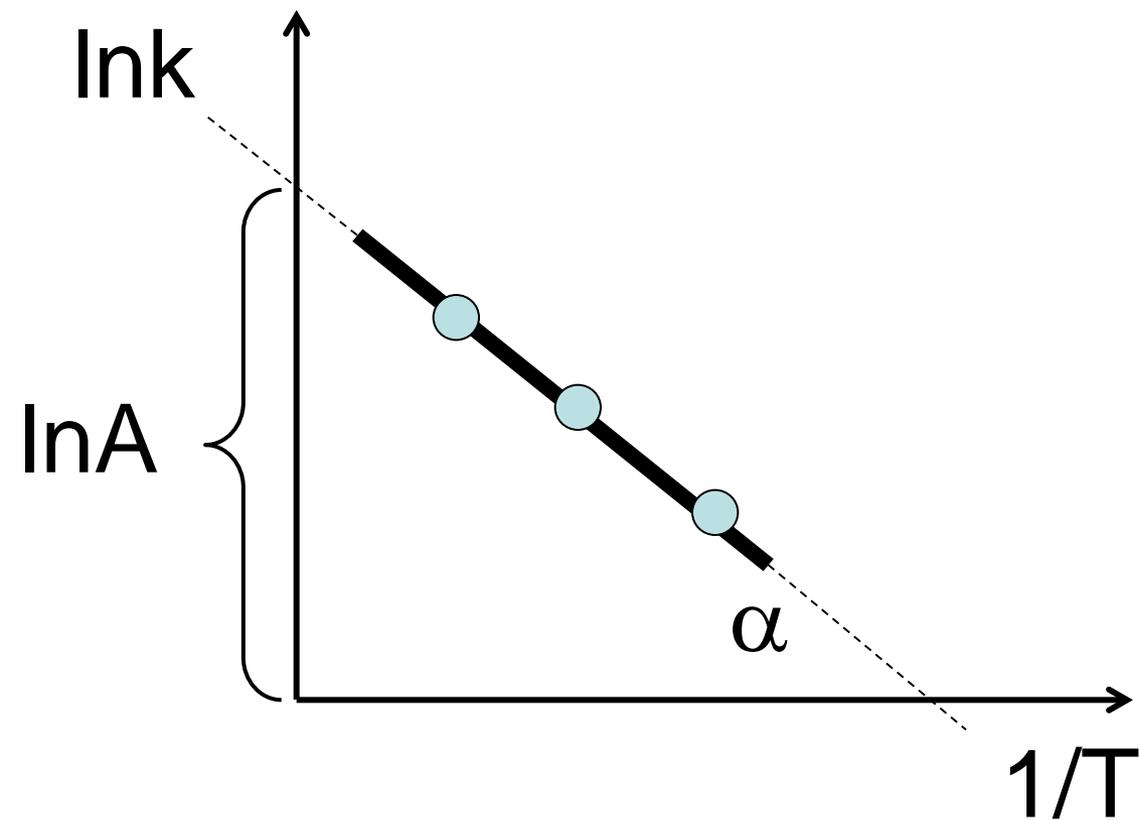
где E_a – энергия активации реакции.

- Энергия активации** – наименьшая избыточная энергия молекул, по сравнению со средней величиной при данной T , достаточная для совершения реакции:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

E_a для большинства реакций лежит в интервале 50-250 кДж/моль, если $E_a > 150$ кДж/моль, то такие реакции при НУ не протекают.

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}$$



Энергетические диаграммы химических реакций

$$E_{\text{исх.}} < E_{\text{кон.}} \Rightarrow \Delta H > 0 \text{ (эндо-)}$$



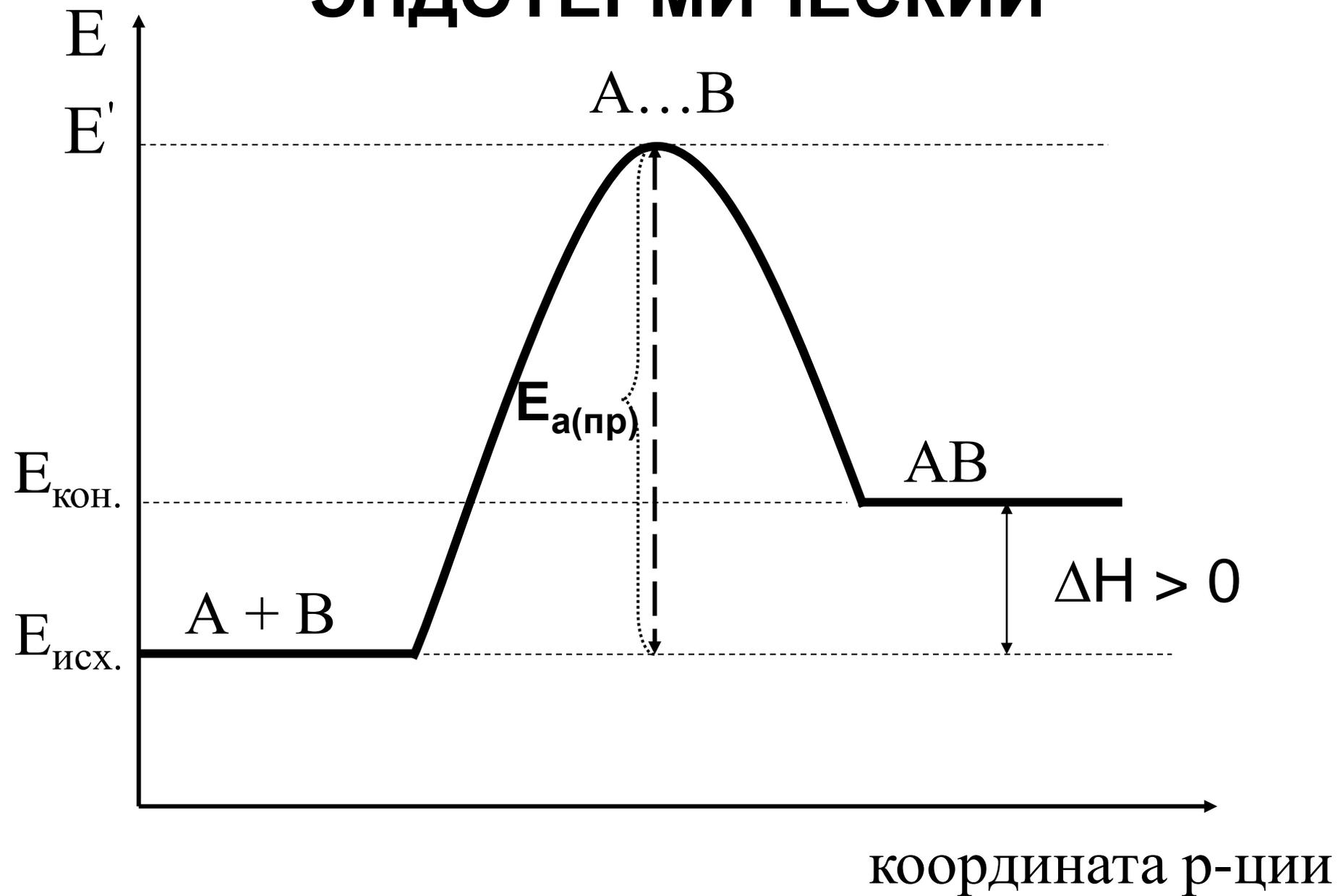
$$E_{\text{исх.}} > E_{\text{кон.}} \Rightarrow \Delta H < 0 \text{ (экзо-)}$$

$E_{\text{исх.}}$ -

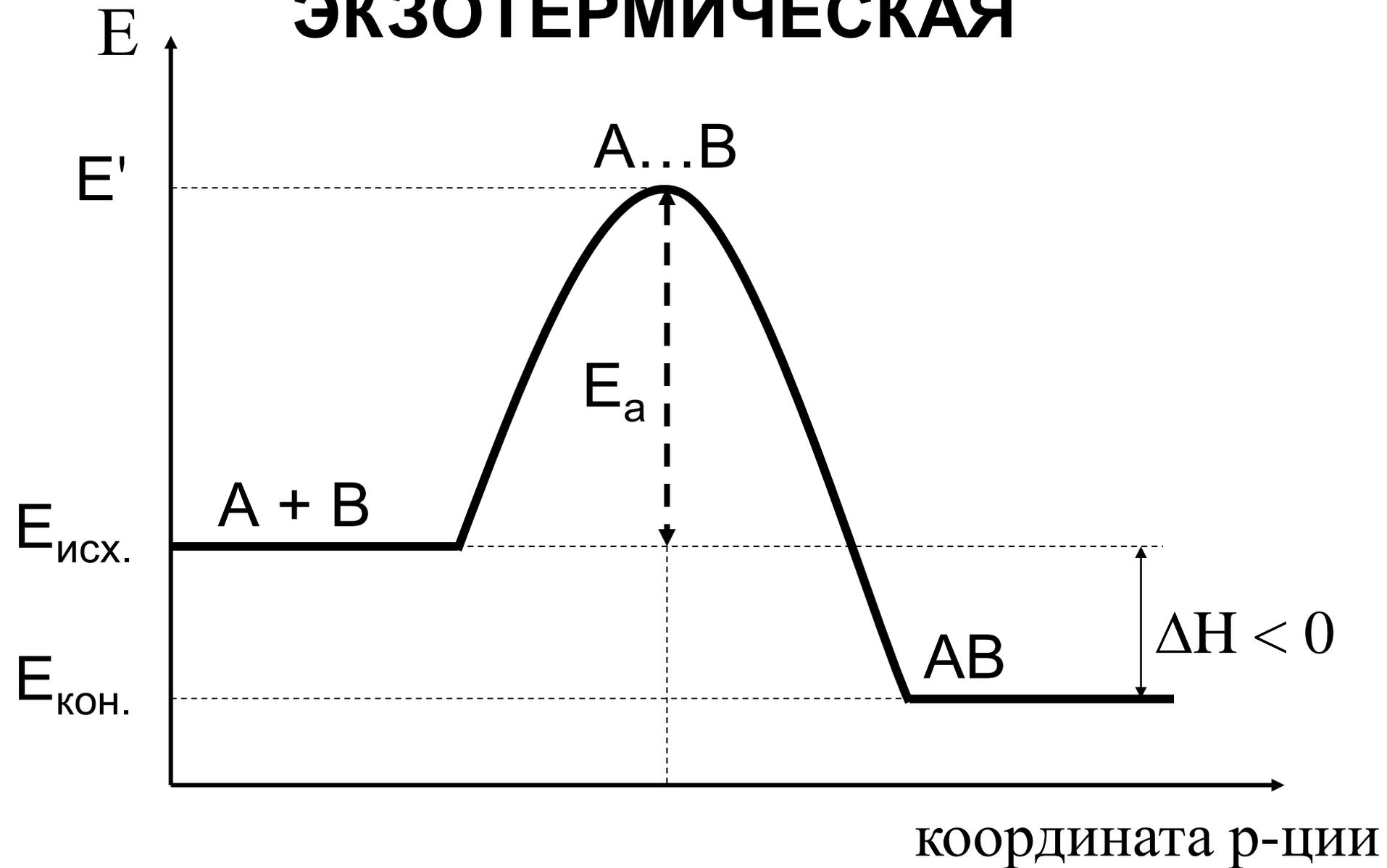
$E_{\text{кон.}}$ -

E_a – энергия активации

ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЙ



ЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ



Теории Химической Кинетики:

- **Теория активных соударений**
- **Теория переходного комплекса**

Теория активных соударений

- Скорость ХР прямо пропорциональна количеству молекулярных столкновений в единицу времени (**частота соударений**).
- Соударения должны быть эффективные.

Типы соударений:

- **Эффективные** – приводят к ХР
- **Неэффективные** – не приводят к ХР

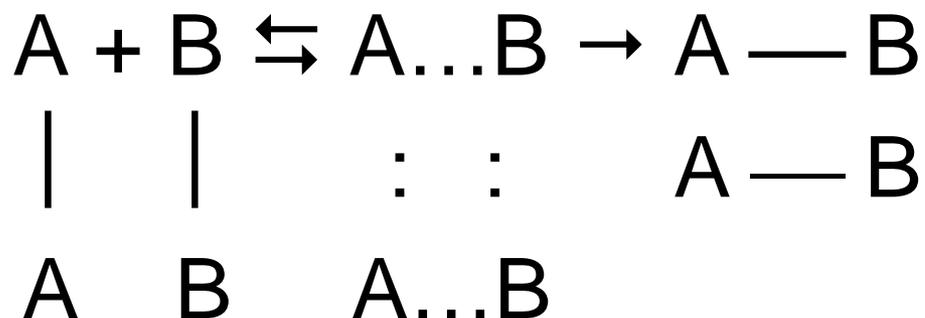
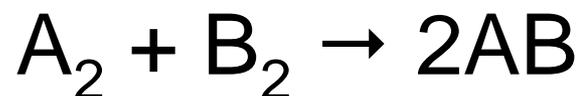
Требования к Эффективным соударениям

- Соударяющиеся молекулы должны иметь достаточную кинетическую энергию для преодоления энергетического барьера (Энергия активации)

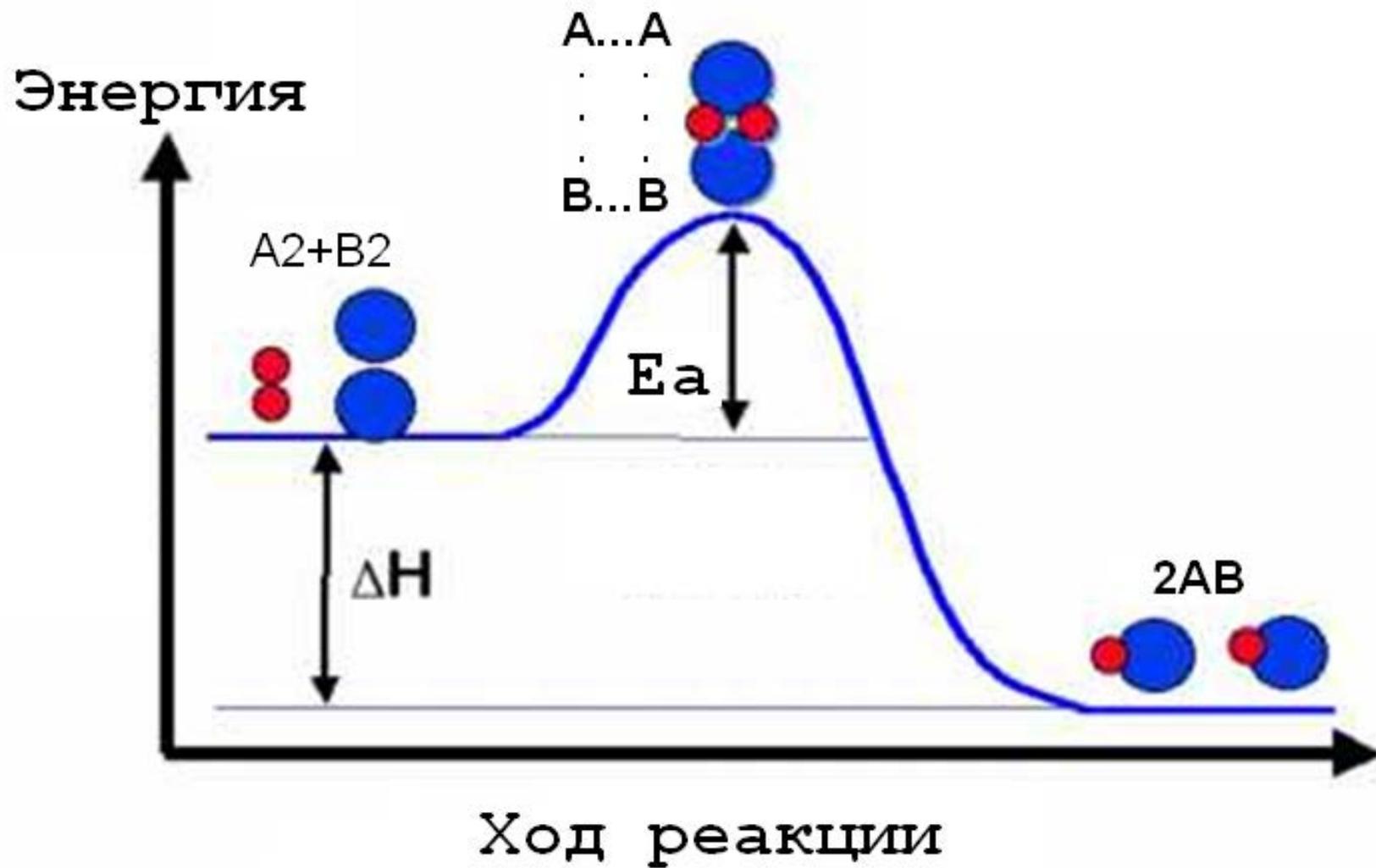


- Молекулы должны быть правильно сориентированы в пространстве

Теория переходного комплекса (активированного состояния) ТПК



активированный
комплекс

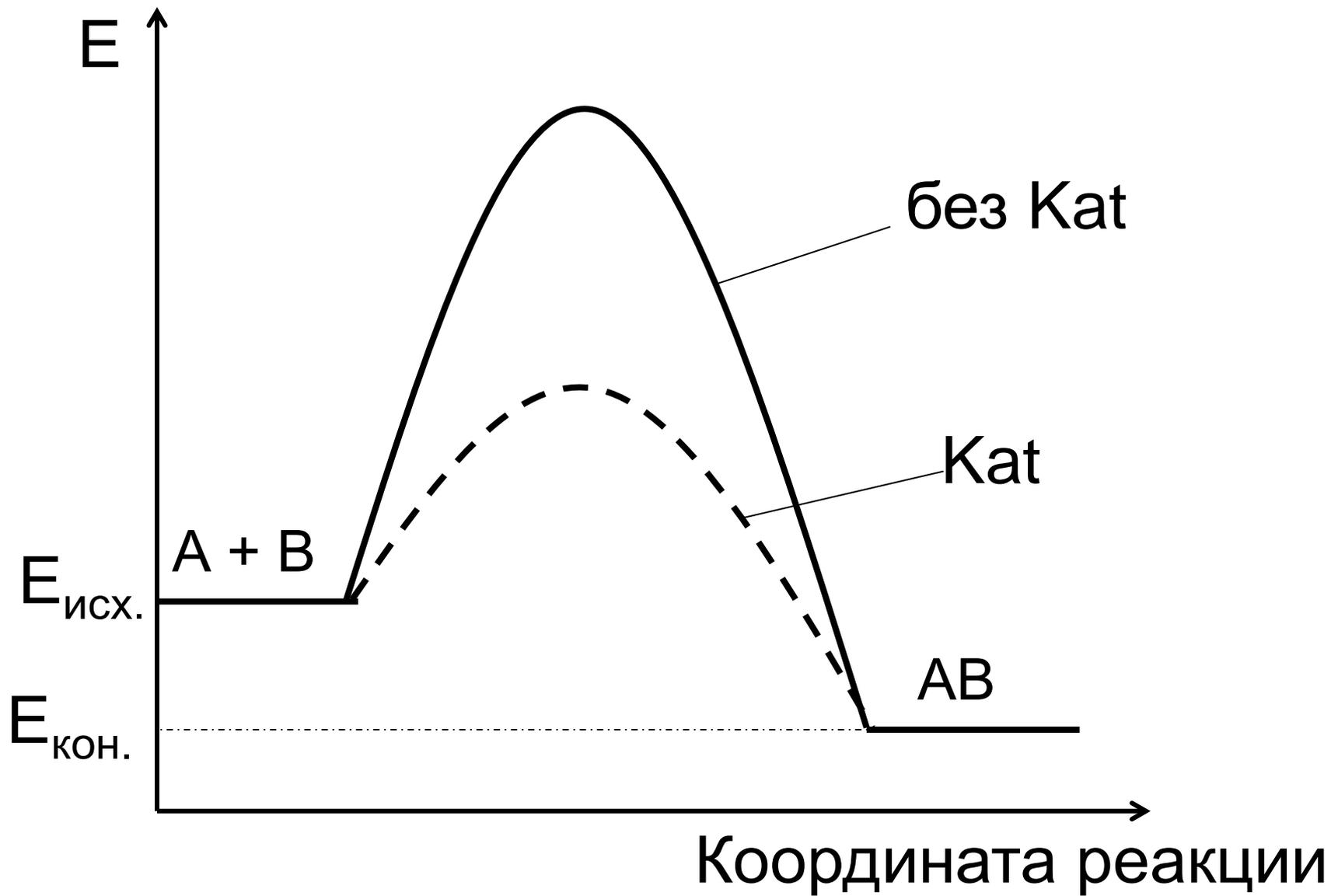


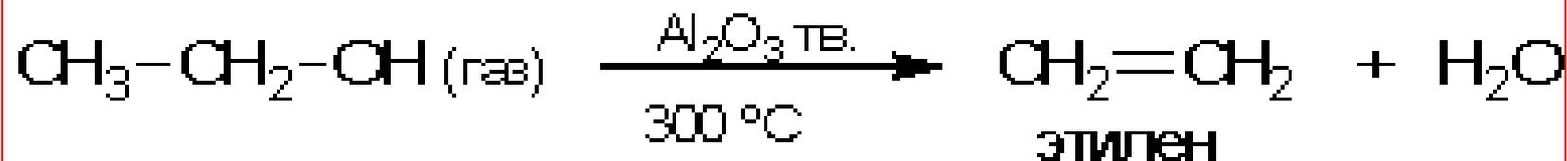
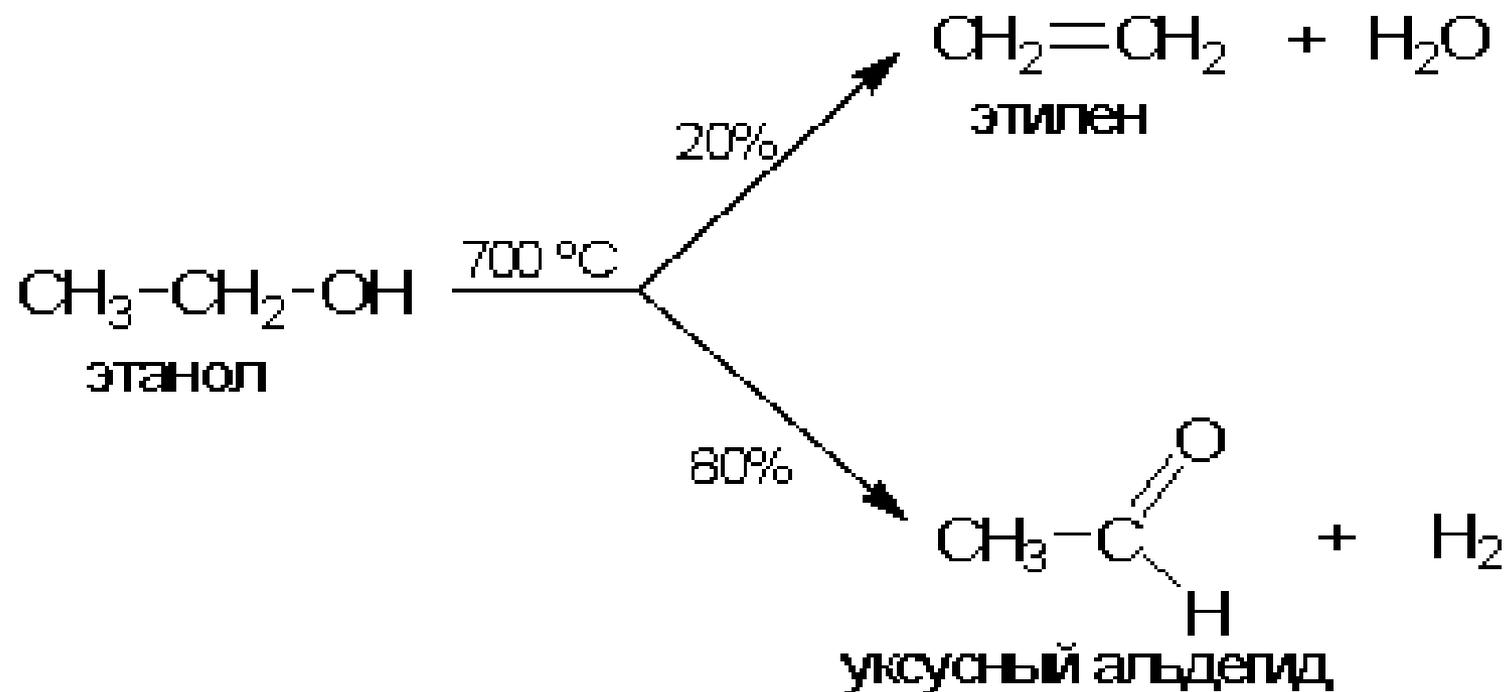
КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ

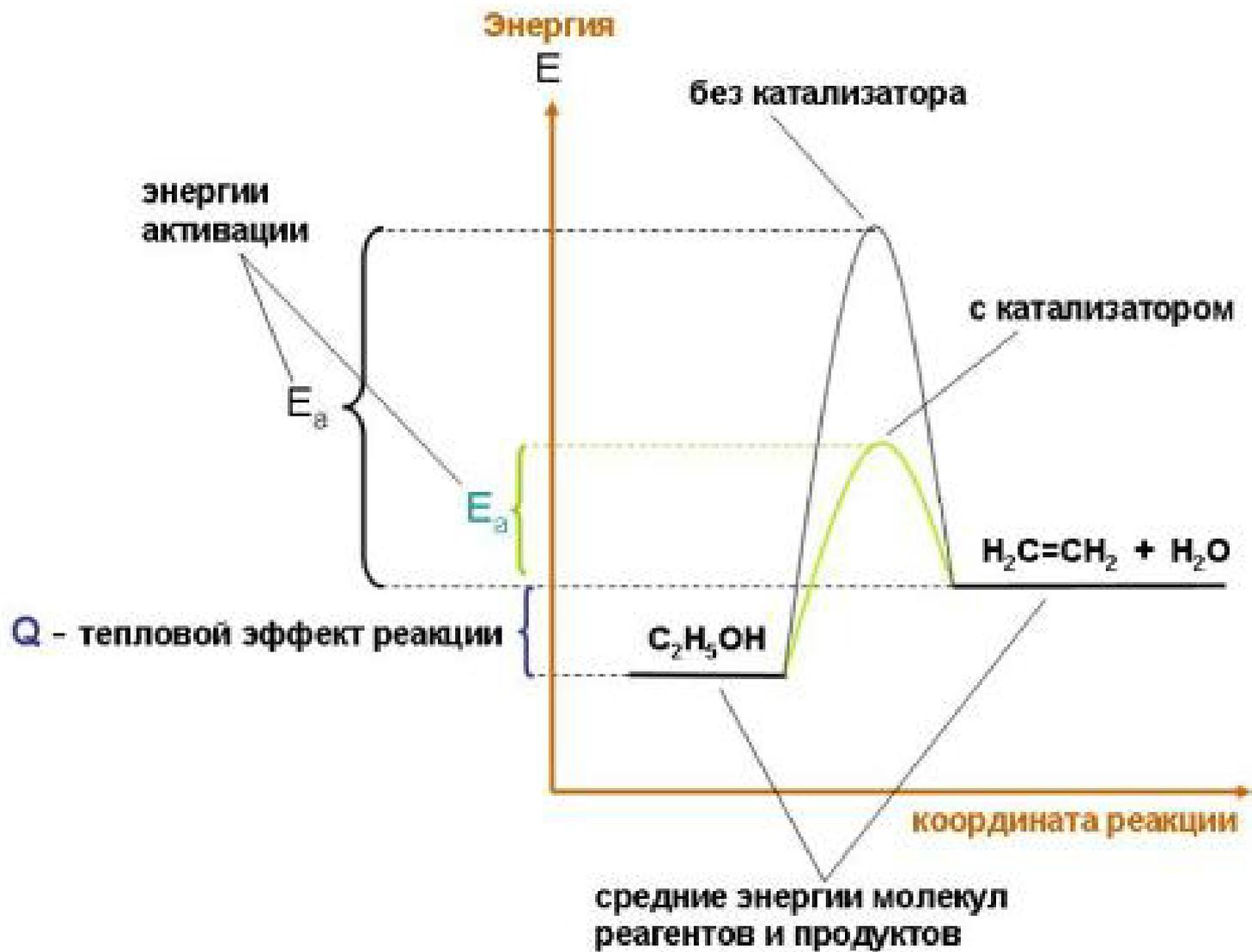
КАТАЛИЗ - процесс, заключающийся в изменении скорости химических реакций в присутствии веществ, называемых катализаторами.

Катализаторы - вещества, изменяющие скорость химической реакции, которые могут участвовать в реакции, входить в состав промежуточных продуктов, но не входят в состав конечных продуктов реакции и после окончания реакции остаются неизменными.

Каталитические реакции - реакции, протекающие в присутствии катализаторов.







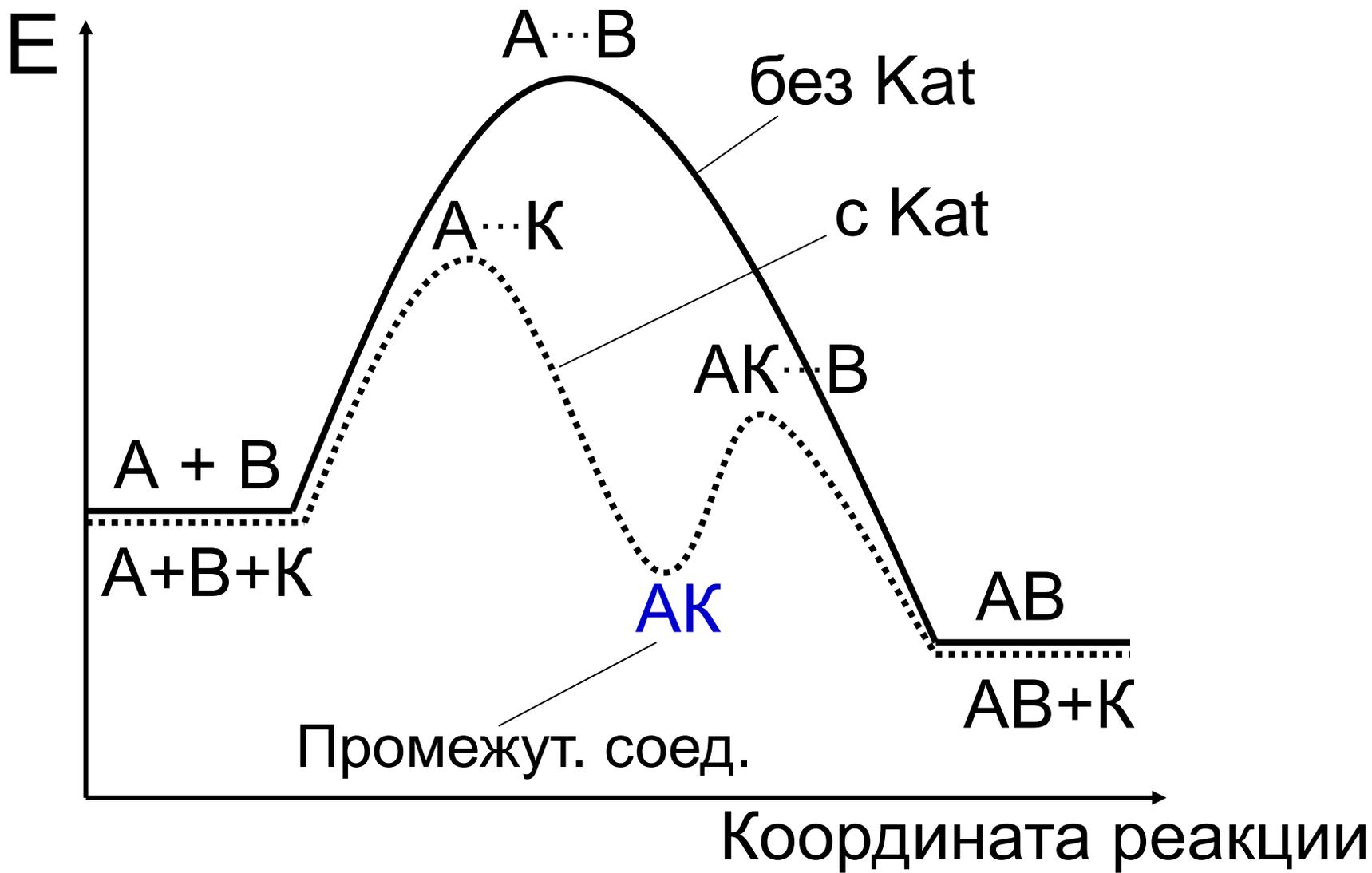
Энергетическая диаграмма действия катализатора



+ Катализатор **K**

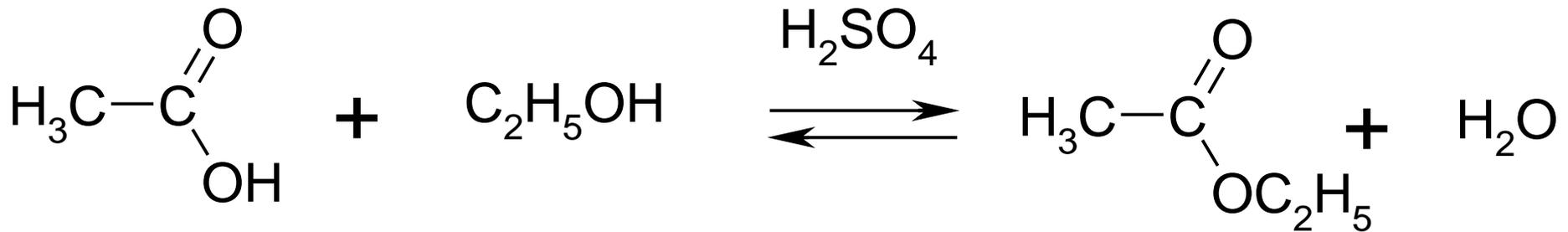


AK – промежуточное (устойчивое) соединение, в отличие от **ПК**



Катализ бывает....

- ГОМОГЕННЫЙ



- ГЕТЕРОГЕННЫЙ



Катализ бывает....

- **Положительный** – СХР возрастает.
Промоторы – увеличивают активность катализатора
- **Отрицательный** – СХР уменьшается (ингибитор, каталитический яд).
- **Автокатализ** - один из продуктов – является катализатором
- **Ферментативный** – биокаталитические реакции

- Наука о ферментах – энзимология (русский аналог – ферментология)
- **Ферменты** по химической природе – это **белки**. В отличие от простых белков у ферментов имеется *активный центр* (АЦ).
- **АЦ** – это уникальная для каждого фермента совокупность функциональных групп аминокислотных остатков, строго ориентированных в пространстве за счет третичной или четвертичной структуры фермента.

- По строению все ферменты можно разделить на однокомпонентные (простые, или ферменты-протеины) и двухкомпонентные (сложные, или ферменты-протеиды).
- Ферменты-протеины построены по типу простых белков – состоят только из аминокислот.
- Ферменты-протеиды состоят из белковой части – *апофермента* и небелковой части – *кофермента*.

Отличия ферментов от небиологических катализаторов

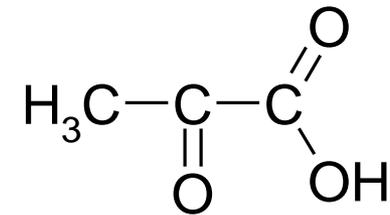
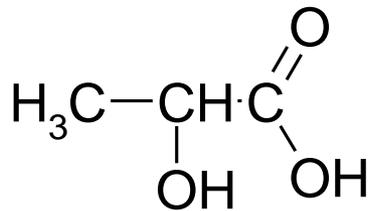
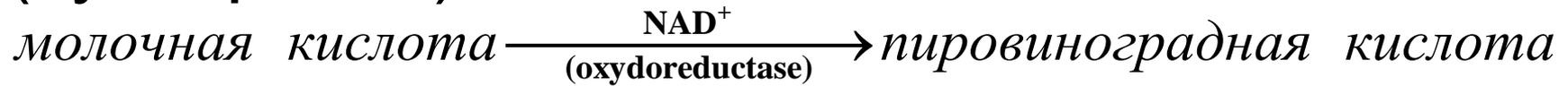
- Ферменты обладают высокой субстратной специфичностью
- Ферменты обладают высокой специфичностью к типу катализируемой реакции (групповая специфичность)
- Ферменты обладают высокой региоспецифичностью (относительная специфичность)
- Ферменты обладают высокой стереоспецифичностью

- **Абсолютная специфичность** – фермент ускоряет одну реакцию **(субстратная)**

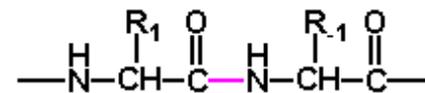
крахмал $\xrightarrow{\text{amylase}}$ *глюкоза*

лактоза $\xrightarrow{\text{amylase}}$ *нет реакции*

- **Групповая специфичность** – катализ определенной группы реакций (субстратов)



- **Относительная специфичность** – фермент чувствителен к определенной связи. Пепсин катализирует разрыв пептидной связи



↑
Scissile
peptide bond

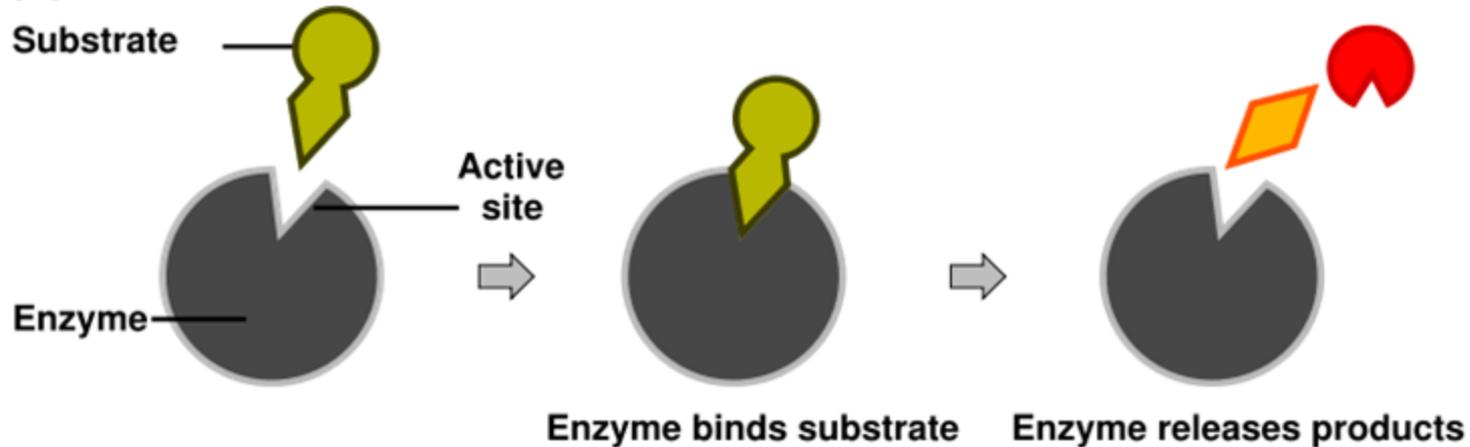
- **Стереоспецифичность** – фермент катализирует реакцию с участием определенного изомера. Пример – ОПСИН – чувствителен к свету только в транс-форме.

- В связи с этим различают 6 классов ферментов:
- **Оксиредуктазы (ОР)** – ускоряют окислительно-восстановительные реакции (ОВР);
- **Трансферазы** – ускоряют перенос различных групп атомов с одного вещества на другое;
- **Гидролазы** – ускоряют расщепление сложных веществ до простых с участием воды (т.е. путем гидролиза);
- **Лиазы** – ускоряют реакции распада веществ без участия воды или способствуют присоединению групп атомов по месту разрыва двойных связей;
- **Изомеразы** – ведут реакции изомеризации;
- **Лигазы, или синтетазы** – ускоряют синтез веществ за счет соединения молекул между собой.

Теория «КЛЮЧ-ЗАМОК»

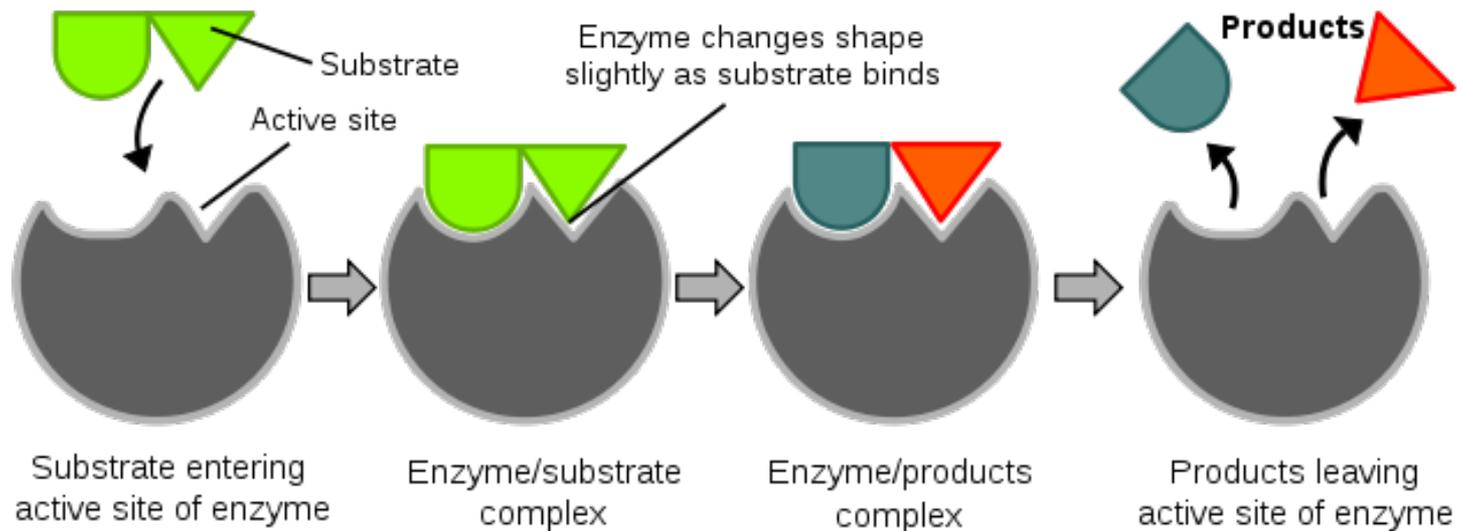
- Фишер, 1890 г.

(a) Reaction



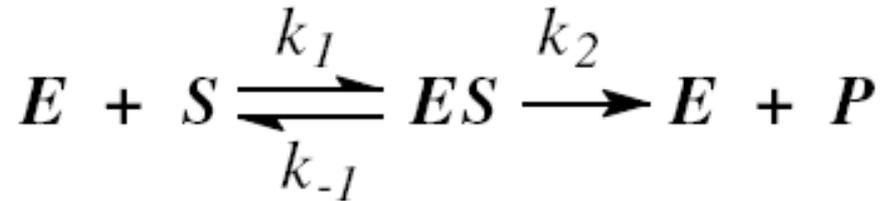
Теория «Рука-перчатка» (теория индукционного соответствия)

- По этой гипотезе активный центр является гибкой структурой по отношению к субстрату.



Кинетика ферментативного катализа

Л. Михаэлис и М. Ментен, 1913 г



E – фермент (энзим); S – субстрат; ES – фермент-субстратный комплекс; P – продукт реакции; k_1 , k_{-1} и k_2 – соответствующие кинетические константы.

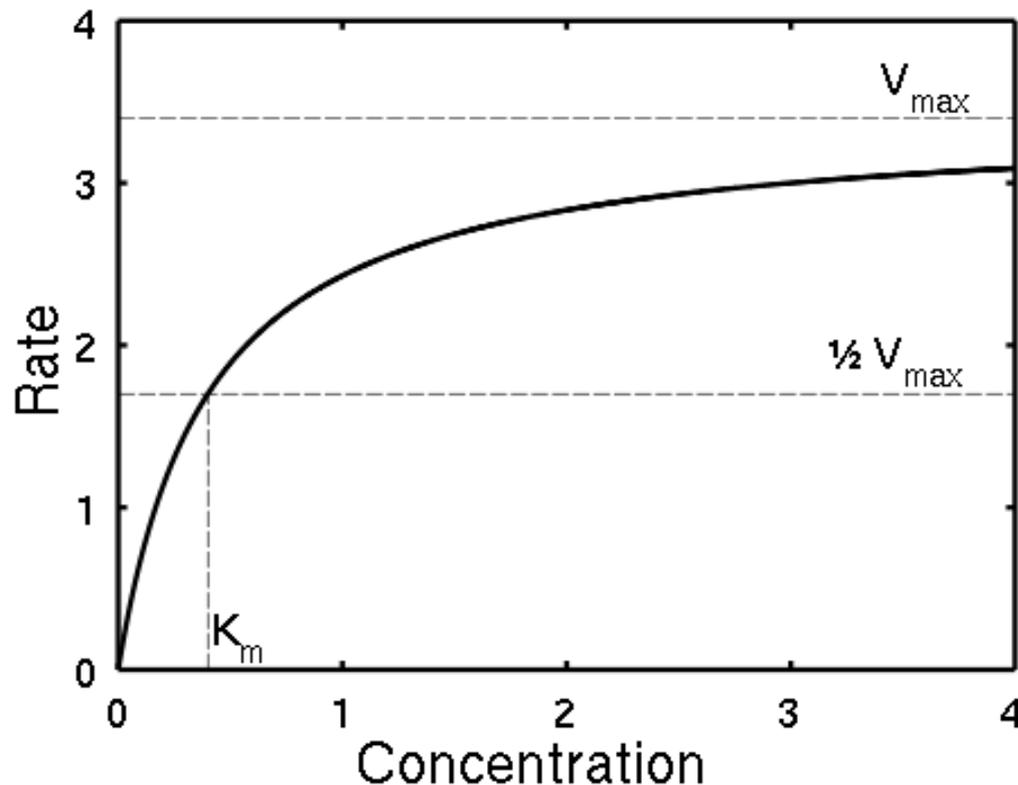


Maud Menten

$$V = V_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]}, \text{ где } K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$$

Уравнение Михаэлиса-Ментен

- **Константа Михаэлиса** – концентрация специфического субстрата, при которой данный фермент обеспечивает скорость реакции, равную половине ее максимальной скорости

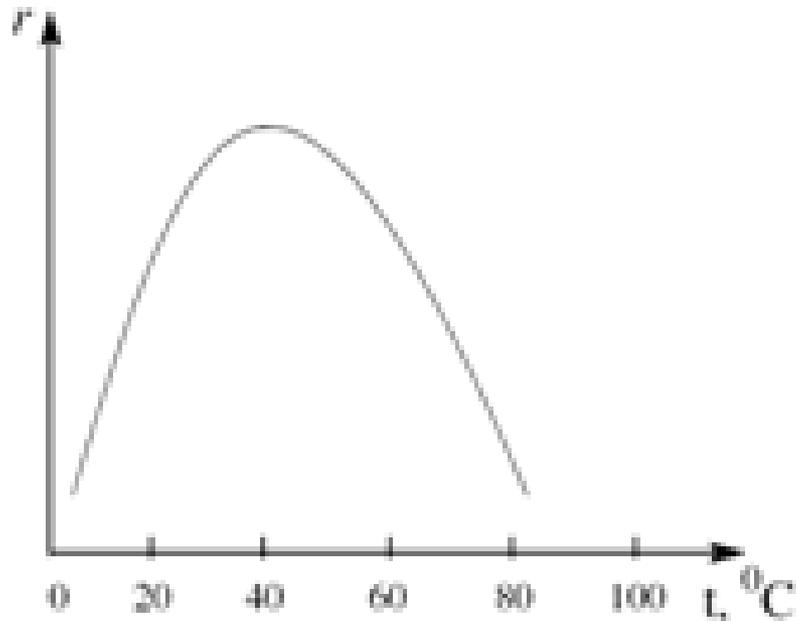


- **ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ**
- **Температура**
- **pH окружающей среды**
- присутствие особых веществ – модификаторов фермента (ингибиторов и активаторов).

- Температура

- Температура, при которой наблюдается максимальная активность ферментов, называется **оптимальной**.

- Для большинства ферментов оптимальной температурой является температура от +35С до +45С.

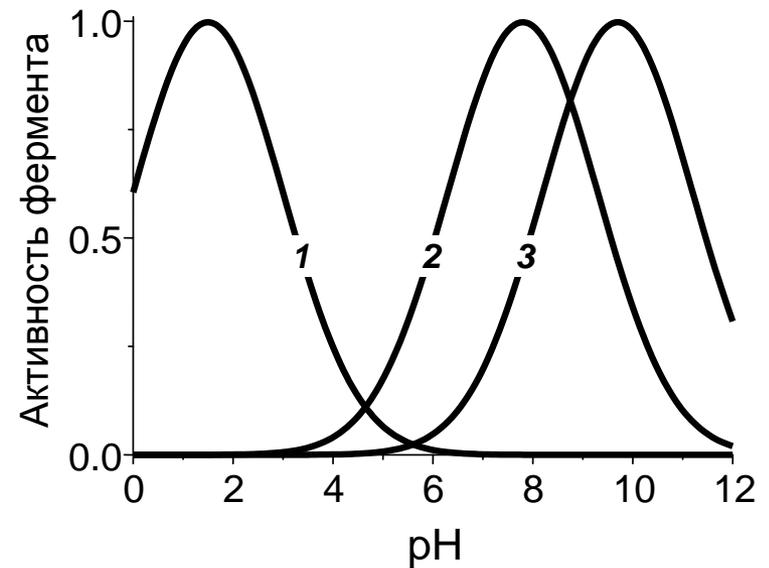


•pH

•Оптимальная pH для каждого фермента своя, но для большинства ферментов от 4 до 7.

•Например, для альфа-амилазы слюны опт.pH равна 6,8.

•Имеются исключения, например, для пепсина опт.pH равна 1,5-2,0; для трипсина и химотрипсина опт.pH равна 8-9.



Зависимость активности ферментов (для удобства сравнения приведены активности, нормированные к единице) от pH.

1 — Пепсин,
2 — рибонуклеаза,
3 — аргиназа

- Присутствие ингибиторов —
лекарственные препараты