

Волгоградский государственный медицинский университет
Кафедра химии

Занятие лекционного типа 3

Химическая кинетика.

Катализ.

Основные понятия и законы. Сложные химические реакции. Катализ.
Ферментативный катализ.

Химическая кинетика



- Химическая кинетика учение о химическом процессе, закономерностях протекания его во времени и механизме.
- *Термодинамика* ставит и решает задачи определения состояния равновесия, константы равновесия, выхода продуктов, **НО не может** определить время достижения равновесия, скорость процесса, концентрации веществ в любой момент времени, что решает химическая кинетика.
- **!!! химическая кинетика может изменить скорость только той реакции, которая является термодинамически возможной.**

Химическая кинетика изучает:

- Механизм процесса (характер и последовательность элементарных актов)
- Закономерности его протекания
- Зависимость скорости процесса от различных факторов
- Возможность регулирования скорости процесса



Взрыв -
тысячные доли
секунды



Ржавчина - несколько часов



Антрацит -
сотни,
тысячи лет.

Управление химическим процессом является главной задачей химической кинетики.

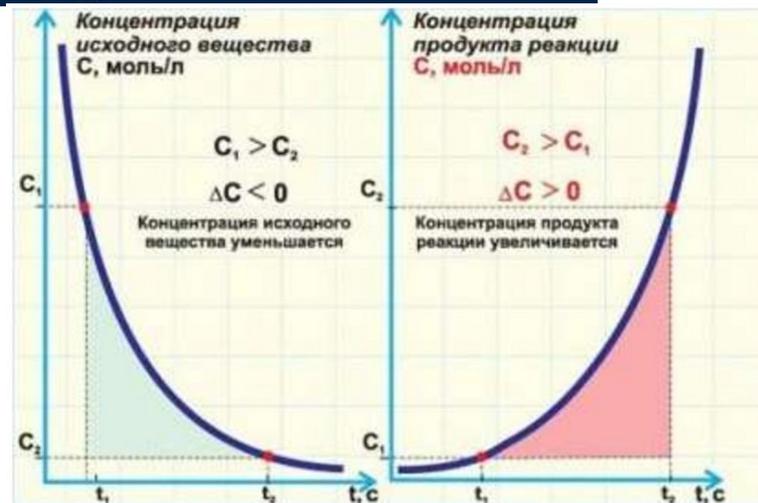
Скорость химической реакции равна изменению количества в единицу времени в единице реакционного пространства.

Под **скоростью химической реакции** понимается число элементарных актов взаимодействия реагентов в единицу времени, сек., мин., час, в единице объема – мл, литр, м³ - для гомогенных реакций или на единице поверхности для гетерогенных.

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad v = \pm \frac{c_1 - c_0}{t_1 - t_0} \quad v = \text{МОЛЬ/Л} \cdot \text{С}$$

Знак «+» используют, когда скорость определяется по образующемуся компоненту

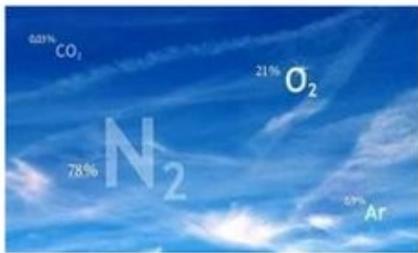
Знак «-» используют, когда скорость определяется по расходуемому компоненту



Химические процессы

Гомогенные
процессы,
протекающие
в одной фазе
(газ, раствор, расплав)

Гетерогенные
есть граница
раздела фаз
(осадок в растворе)



Скорость химической реакции в

гомогенных системах

гетерогенных

системах

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$v = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t}$$

где ΔC – изменение концентрации;

Δt – промежуток времени, в течение которого происходит взаимодействие

где S – площадь поверхности фазы;

Δn – количество вещества, вступающего в реакцию на данной поверхности;

Δt – промежуток времени, в течение которого происходит взаимодействие

Факторы, влияющие на скорость химических реакций:

- ✓ природа реагирующих веществ;
- ✓ концентрация реагирующих веществ;
- ✓ температура;
- ✓ катализатор;

Для гетерогенных реакций:

- ✓ величина поверхности раздела;
- ✓ скорость диффузии

реагентов в зону реакции и продуктов реакции из этой зоны.



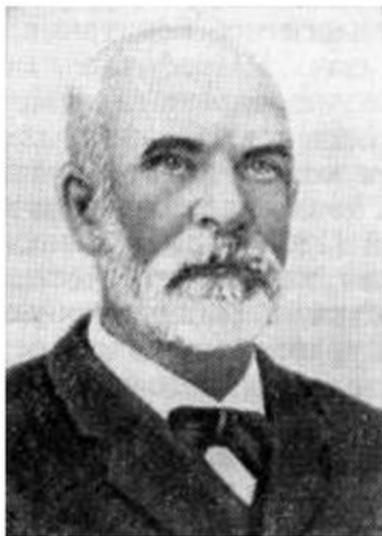
Природа реагирующих веществ



- Чем активнее вещество, тем скорость реакции с его участием больше.

Под природой реагирующих веществ понимают их состав, строение, взаимное влияние атомов в неорганических и органических веществах.

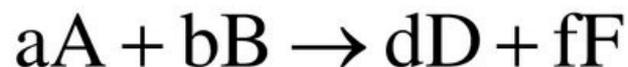
Влияние концентрации на скорость химической реакции



ГУЛЬДБЕРГ
Като Максимилиан
(2.08.1836-14.1.1902)
Основные научные
работы –
в области химической
кинетики и
термодинамики.

Закон действующих масс (ЗДМ)

Скорость гомогенной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ.



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

k - константа скорости химической реакции
 a – порядок реакции по реагенту А,
 b – порядок реакции по реагенту В,
 $n = a + b$ – общий порядок 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 и зависит от:

- ✓ природы реагирующих веществ
- ✓ температуры
- ✓ катализатора

k не зависит от концентрации реагирующих веществ!

Единицы измерения константы скорости зависят от порядка реакции:

$$n=0, [k] = [\text{моль}/(\text{л}\cdot\text{с})]$$

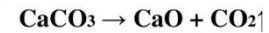
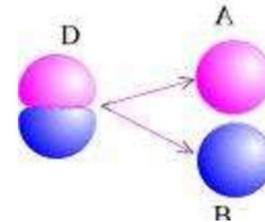
$$n=1, [k]=[1/\text{с}],$$

$$n=2, [k] = [\text{л}/(\text{с}\cdot\text{моль})]$$

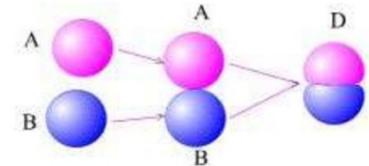
Молекулярность реакции

определяется числом молекул, одновременным взаимодействием между которыми осуществляется элементарный химический акт

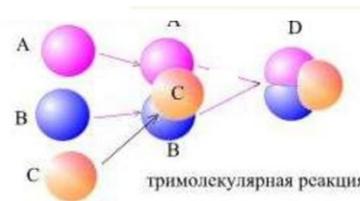
- Мономолекулярная реакция:



- Бимолекулярная реакция:

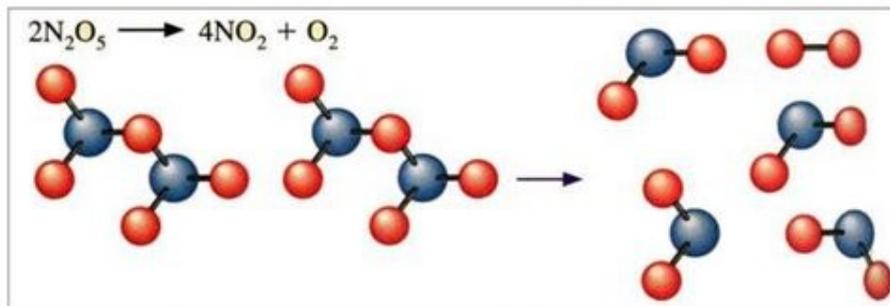


- Тримолекулярная реакция:



- Реакции с молекулярностью выше трех неизвестны

Скорость реакции, в целом, определяется лимитирующей стадией - самой медленной стадией реакции.

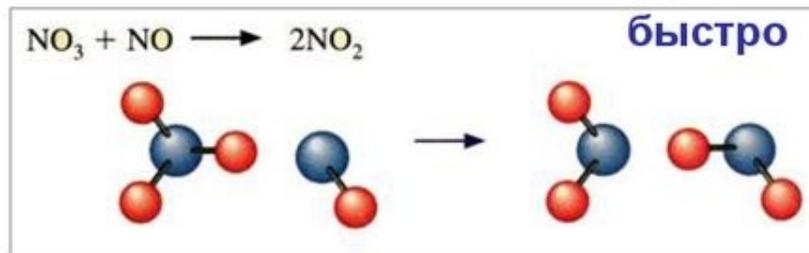
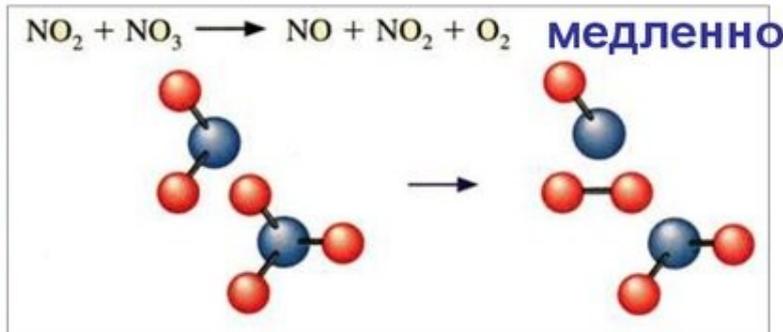
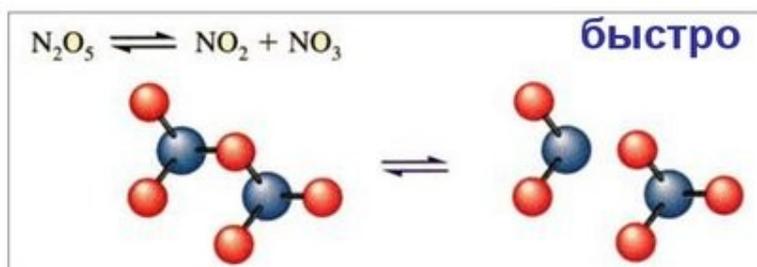
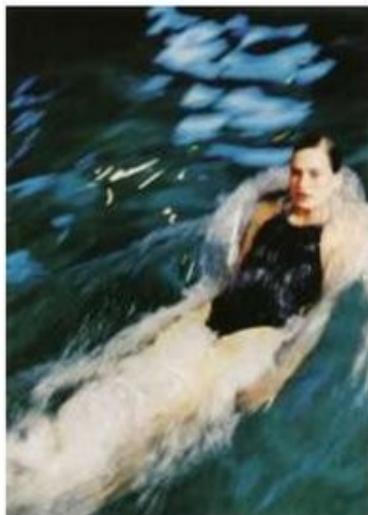


Эстафета
3000м

1000м



1000м



1000м



ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА

Данное правило
применимо только если
 $E_{\text{акт}} = 50 \div 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$



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

где γ – температурный
коэффициент, принимающий
значения от 2 до 4



Сванте Аррениус
(19.02.1859-2.10.1927)

В 1889 году впервые

- ✓ ввел понятие «энергия активации»;
 - ✓ вывел уравнение зависимости скорости реакции от частоты столкновения молекул, температуры и энергии активации;
- Нобелевская премия за 1903 г.

Уравнение Аррениуса

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

E — энергия активации, Дж/моль

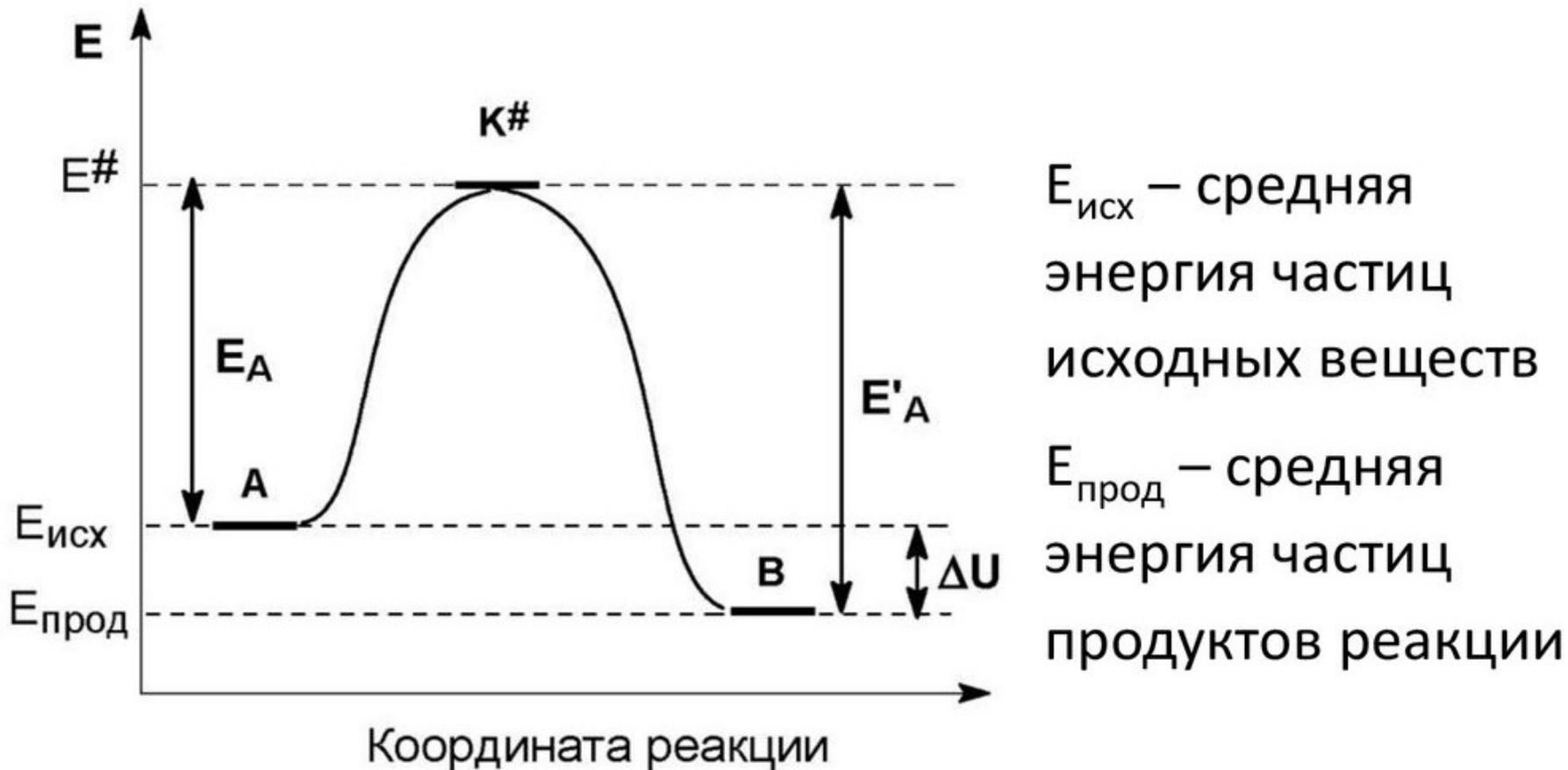
K — константа скорости реакции при обычных условиях

A₀ — число эффективных столкновений за 1 сек в единице объема

A₀ — частотный фактор (связывает частоту столкновений частиц с вероятностью того, что столкновения будут эффективные)

Энергия активации – избыточное количество энергии, которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к данному химическому взаимодействию («энергетический барьер реакции»)

Энергетическая диаграмма химической реакции



Влияние давления

Уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$PV = \nu RT, \quad \Rightarrow \quad P = \frac{\nu}{V} RT$$

Где **P** – давление, Па

V – объем, л

ν – количество вещества, моль

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К

T – температура, К

$$C = \frac{\nu}{V},$$

Где **C** – концентрация, моль/л

$$P = CRT$$

давление пропорционально концентрации

⇒ **чем выше давление, тем выше концентрация, тем выше скорость химической реакции по ЗДМ**



Менделеев Дмитрий
Иванович
(1834—1907)



Бенуá Поль Эмиль Клапейрон
(1799 —1864)
французский физик

Влияние степени дисперсности



Чем выше степень дисперсности вещества, тем больше площадь его поверхности, тем выше скорость химической реакции

Классификация реакций

- ***простые реакции*** - осуществляются посредством однотипных элементарных актов
- Элементарный акт – превращение исходных веществ или промежуточных частиц в продукты (при этом изменяется химическое строение частиц)
- ***сложные реакции*** осуществляются посредством разнотипных элементарных актов (последовательных, параллельных, цепных, сопряженных и т.д.)
- ***лимитирующая стадия*** реакции – элементарный акт, определяющий скорость реакции в целом.

Классификация химических реакций по механизму

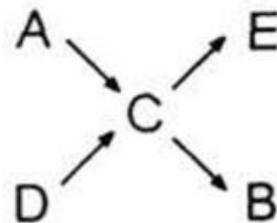
Последовательные - идущие через несколько различных промежуточных стадий



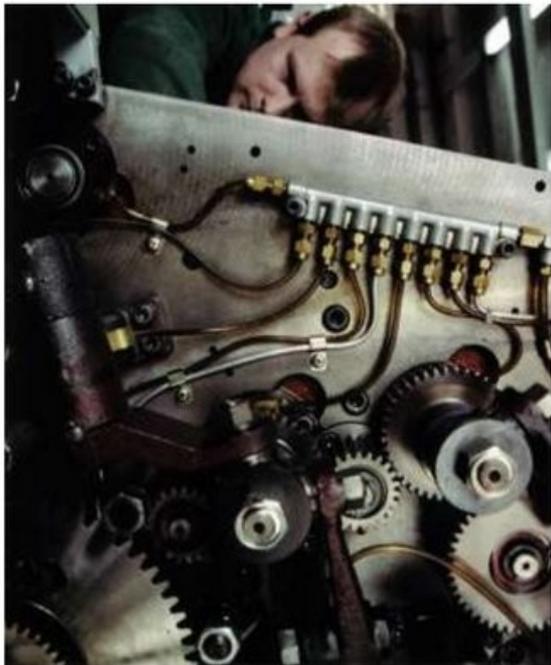
✓ фотосинтез

✓ биологическое окисление глюкозы

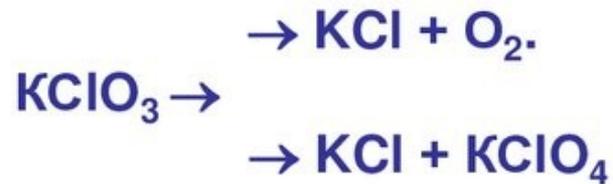
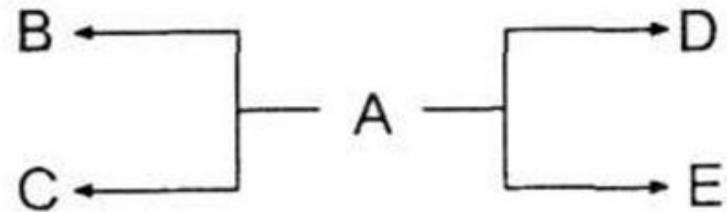
Сопряженные - идущие через общую промежуточную стадию:



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



Параллельные – идущие одновременно в нескольких направлениях:



крекинг углеводородов

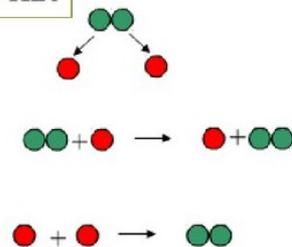


брожение глюкозы

Цепные - стадии превращения исходных соединений в продукты многократно повторяются:

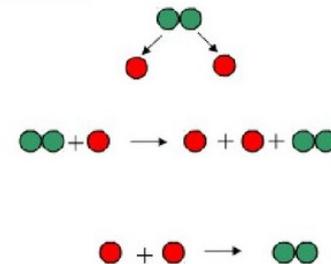
Неразветвленный цепной процесс $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$

- зарождение цепи $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Br}^\bullet$
 $\text{H}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{H}^\bullet$
- развитие цепи $\text{Br}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}^\bullet$
 $\text{H}^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}^\bullet$
- обрыв цепи $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2$
 $\text{H}^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{HBr}$



Разветвленный цепной процесс $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

- зарождение цепи $\text{H}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{H}^\bullet$
 $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{O}^\bullet$
- развитие цепи $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}^\bullet$
 $\text{O}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet$
 $\text{OH}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$
- обрыв цепи $\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$
 $\text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$



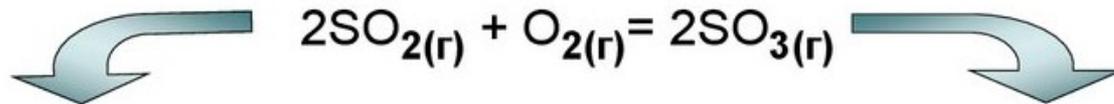
Николай Семенов
(15.04.1896 -25.09.1986)

- ✓ Окончил Петроградский университет в 1917 году.
- ✓ Разработанная им теория цепных реакций позволила управлять химическими процессами: ускорять, замедлять, подавлять вовсе, обрывать на любой желаемой стадии.
- ✓ Нобелевская премия (1956 г.).

Катализ

Катализ – селективное ускорение химических реакций в присутствии веществ (*катализаторов*), которые принимают участие в промежуточных процессах, но регенерируются в конце реакции..

- **Катализаторы** - вещества, увеличивающие скорость реакции и остающиеся в конце реакции химически неизменными
- Катализаторы применяют для изменения скорости термодинамически **возможных** процессов ($\Delta G < 0$)
- **Ингибиторы** - вещества, снижающие скорость реакции
- **Промоторы** – вещества, добавки которых к катализатору усиливают эффективность его действия
- **Автокатализ** – увеличение скорости реакции под действием одного из продуктов
- Выделяют **гомогенный** и **гетерогенный катализ**

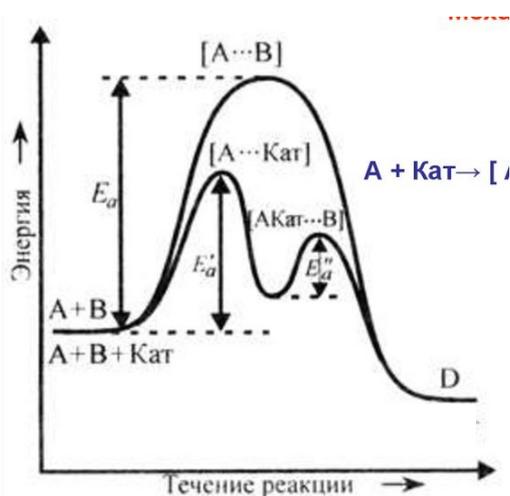


катализатор $\text{NO}_{(\text{г})}$ -
гомогенный катализ

катализатор $\text{V}_2\text{O}_{5(\text{к})}$ или $\text{Pt}_{(\text{к})}$ -
гетерогенный катализ

Сам катализатор в реакциях не расходуется и в конечные продукты не входит.

Химические реакции, протекающие при участии катализаторов, называют **каталитическими**.



Для реакции: $A + B = AB$

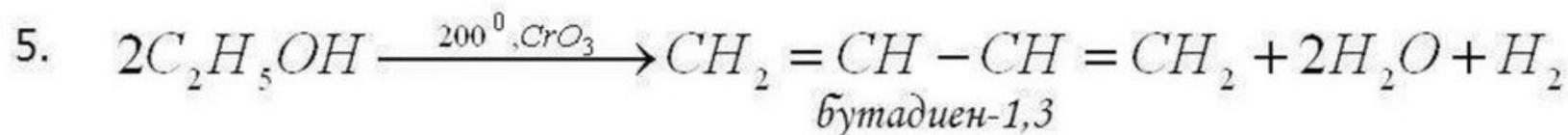
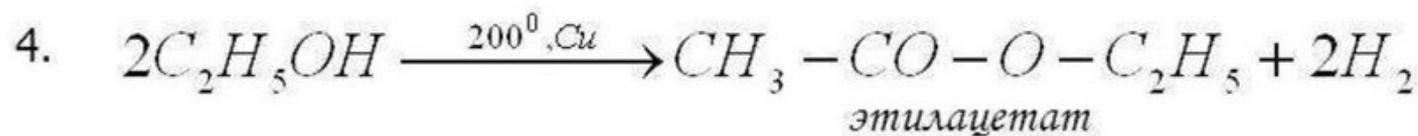
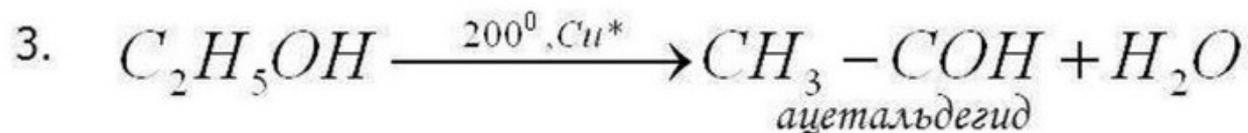
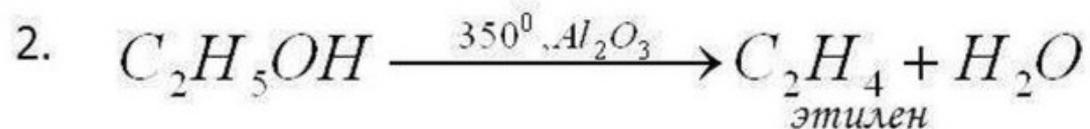
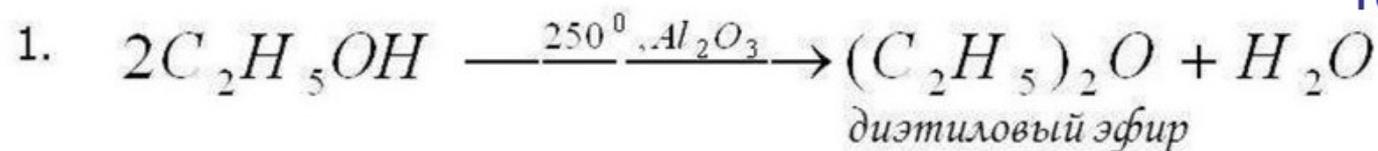
Механизм:

- 1) Катализатор взаимодействует с исходным веществом: $A + K = AK$
- 2) Промежуточное соединение взаимодействует с другим исходным веществом: $AK + B = AB + K$
- 3) Суммарное уравнение: $A + B = AB$

Влияние катализатора на путь химической реакции



Гетерогенные катализаторы.



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 моль сахарозы способен расщепить за 1 сек 1000 моль свекловичного сахара

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.

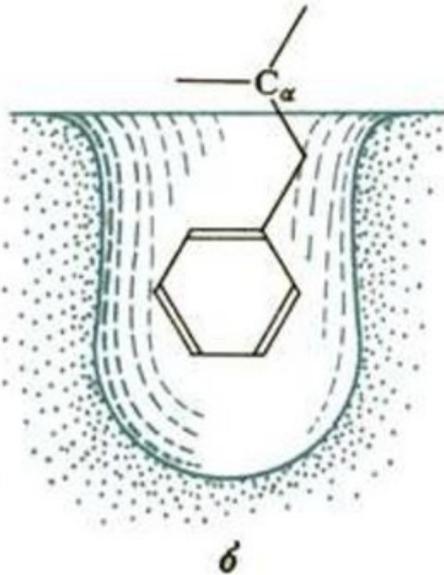
2. Высокая химическая специфичность.

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



Если бы ферменты не обладали столь высокой специфичностью, это привело бы к быстрому распаду всех веществ в клетках и к гибели всего организма.

Влияние концентрации фермента на скорость реакций

Схема ферментативного процесса



E – фермент (энзим)

S – субстрат

ES – фермент-субстратный комплекс

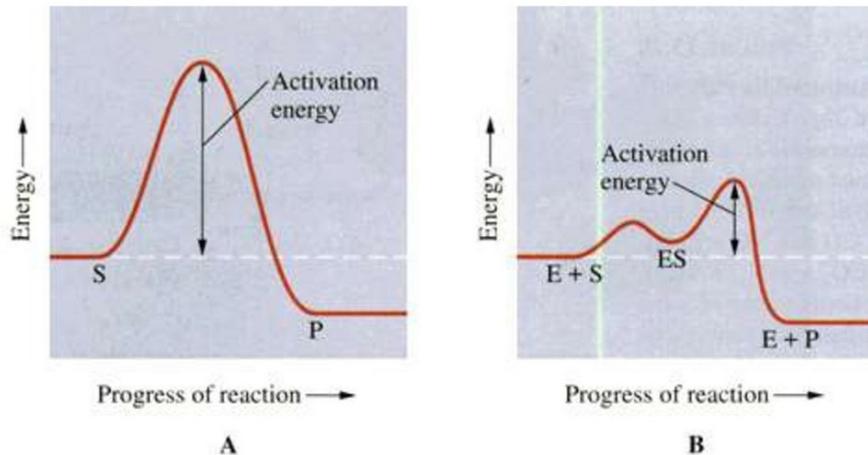
P – продукт реакции

k_1 , k_2 , k_3 – константы скоростей реакций

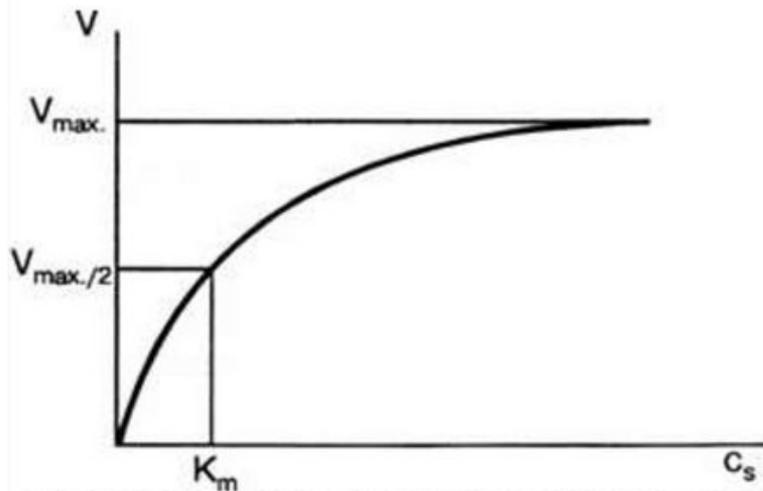
Согласно общепринятым представлениям о механизме ферментативного катализа, субстрат S и фермент E находятся в равновесии с очень быстро образующимся фермент-субстратным комплексом ES, который сравнительно медленно распадается на продукт реакции P с выделением свободного фермента.



Т.о., стадия распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции является скоростью определяющей (лимитирующей).



Уравнение Михаэлиса и Ментен



Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

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

V_{max} - максимальная скорость реакции

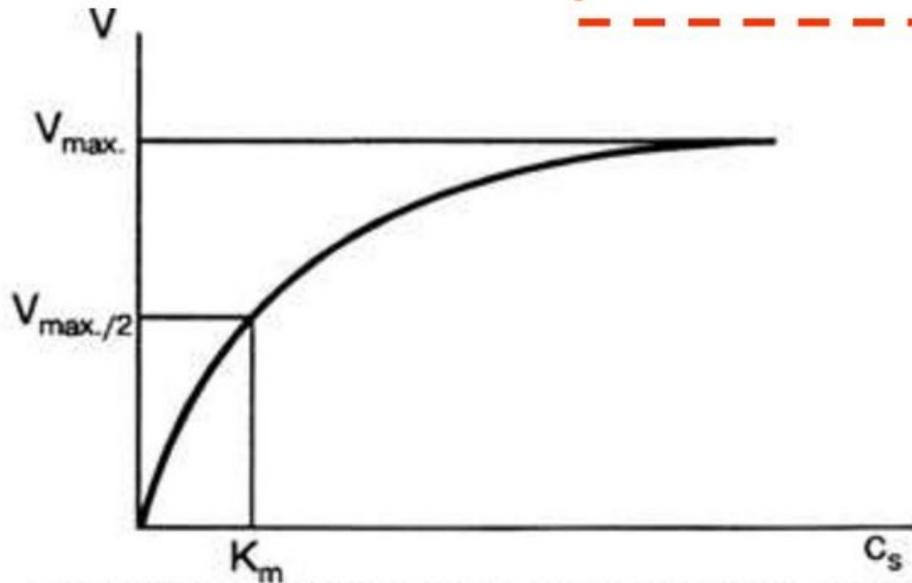
K_m - константа Михаэлиса

- 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.

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;

