



ФГБОУ ВО Новосибирский государственный медицинский университет Минздрава России Кафедра медицинской химии

Лекция № 2
по дисциплине «Химия»
для студентов 1 курса медико-профилактического
факультета.

Химическая кинетика.

*Разница между дыханием и горением только
в скорости процесса.*

А. Л. Лавуазье



Лектор - старш. препод., канд. биол. наук,
Шехирева Татьяна Викторовна,
каб. 452, e-mail: tatiana_sheh@mail.ru.

Цель.

Познакомить с основными закономерностями химических реакций (механизмы и скорости протекания), рассмотреть особенности протекания биохимических реакций в живом организме.

Актуальность.

Кинетика даёт представление о протекании реакций, в том числе ферментативных. Эти знания необходимы для изучения биоорганической химии и, впоследствии, биохимии.

Понятия о равновесии и условиях его смещения закладывают основы понимания регуляции процессов, в том числе и в живых организмах.

Что изучает кинетика:

- ✓ **Скорость реакции.**
- ✓ **Закон действия масс и порядок реакции.**
- ✓ **Уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса. Понятие об энергии активации.**
- ✓ **Равновесное состояние и константа равновесия.**
- ✓ **Живой организм как неравновесная стационарная система.**
- ✓ **Влияние катализаторов на скорость химической реакции.**
- ✓ **Условия, влияющие на химическое равновесие (принцип Ле Шателье).**

План лекции:

- 1. Предмет химической кинетики.**
- 2. Классификация химических реакций:**
 - а) по фазовому состоянию реагентов;**
 - б) механизму;**
 - в) молекулярности.**
- 3. Определение скорости химической реакции.**
 - 3.1. Факторы, определяющие скорость реакций:**
 - а) природа реагентов;**
 - б) концентрации реагентов (Закон действующих масс);**
 - в) температура (Правило Вант Гоффа и уравнение Аррениуса);**
 - г) наличие катализатора (механизм действия катализатора, виды катализа).**
- 4. Обратимые и необратимые химические реакции.**
- 5. Порядок для сложных и простых реакций.**
- 6. Химическое равновесие. Константа химического равновесия.**
 - 6.1. Уравнение изотермы химической реакции.**
 - 6.2. Взаимосвязь между константой химического равновесия и изменением энергии Гиббса химической реакции.**
- 7. Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье).**
 - 7.1. Влияние на химическое равновесие температуры, давления, концентрации реагентов.**
 - 7.2. Биокатализ. Общие представления о ферментах.**
- 8. Строение и механизм действия ферментов.**
 - 8.2. Специфичность ферментов.**
 - 8.3. Факторы, влияющие на скорость ферментативной реакции.**

Химическая кинетика от греч. kinetikos – движение – это раздел химии, изучающий скорости, механизмы химических реакций и условия, оказывающие на них влияние.

Скорость гомогенной химической реакции - это изменение концентрации вещества в единицу времени.

$$v = \pm \Delta C / \Delta t = \pm (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right], \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}} \right].$$

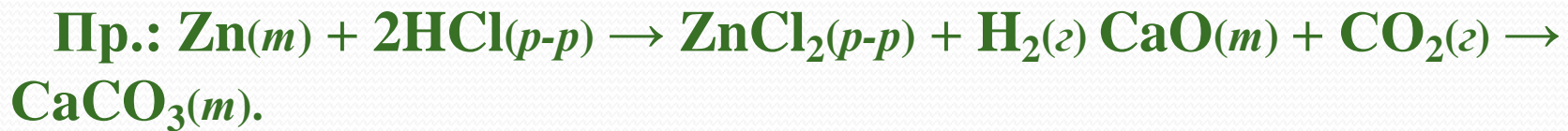
- Измеряется скорость химических реакций в моль/л·час, моль/л·мин, моль/л·с.
- Скорость реакции зависит от температуры; pH среды; агрегатного состояния и природы веществ и растворителя; наличия катализаторов.
- Скорость реакции меняется в очень широких пределах. Существуют реакции, происходящие за доли секунды, а также длящиеся годами.

Классификация химических реакций по фазовому состоянию реагентов:

- **Гомогенные реакции** – протекают в пределах одной фазы, например, в смеси газов или в растворе.



- **Гетерогенные реакции** – протекают на границе раздела фаз, например, твердой и жидкой или твердой и газообразной.



Классификация химических реакций по механизму:

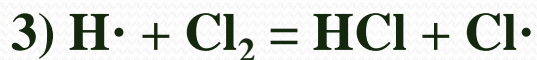
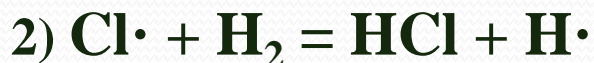
Механизм реакции – последовательность стадий, из которых складывается химическая реакция, каждая отдельная стадия, через которую идет реакция называется **элементарным актом** или **простой реакцией**.

Реакции:

Сложные реакции – протекают в несколько стадий, каждая из которых является простой реакцией.



1) $\text{Cl}_2 = \text{Cl}\cdot + \cdot\text{Cl}$ (при нагревании или освещении)



и так далее, цепная реакция.

Простые реакции – протекают в одну стадию.



Большинство реакций, практически все биохимические реакции в организме – сложные.

Механизм реакции – последовательность элементарных актов (простых реакций):

- ❖ Химические реакции протекают, как правило, в несколько стадий, хотя записываются одним уравнением.
- ❖ Другими словами, в ходе реакции происходит несколько элементарных актов.
- ❖ Пример: реакция $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ протекает в две стадии: (механизм реакции)
 - 1) $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl}_2$
 - 2) $\text{NOCl}_2 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NOCl}$

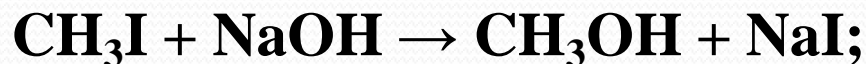
Молекулярность:

Молекулярность – число частиц, участвующих в одном элементарном химическом акте.

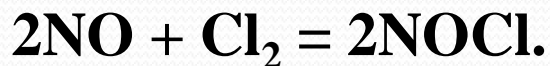
- **мономолекулярные** реакции – реакции, в которых такой акт представляет собой превращение 1 частицы (изомеризация, диссоциация, радиоактивный распад):



- **бимолекулярные** реакции – реакции, протекающие при столкновении 2 частиц:



- **тримолекулярные** – при столкновении 3 частиц:



*Для сложных реакций **молекулярность** определяется для каждой стадии отдельно!*

Расчет скорости простой гомогенной реакции:

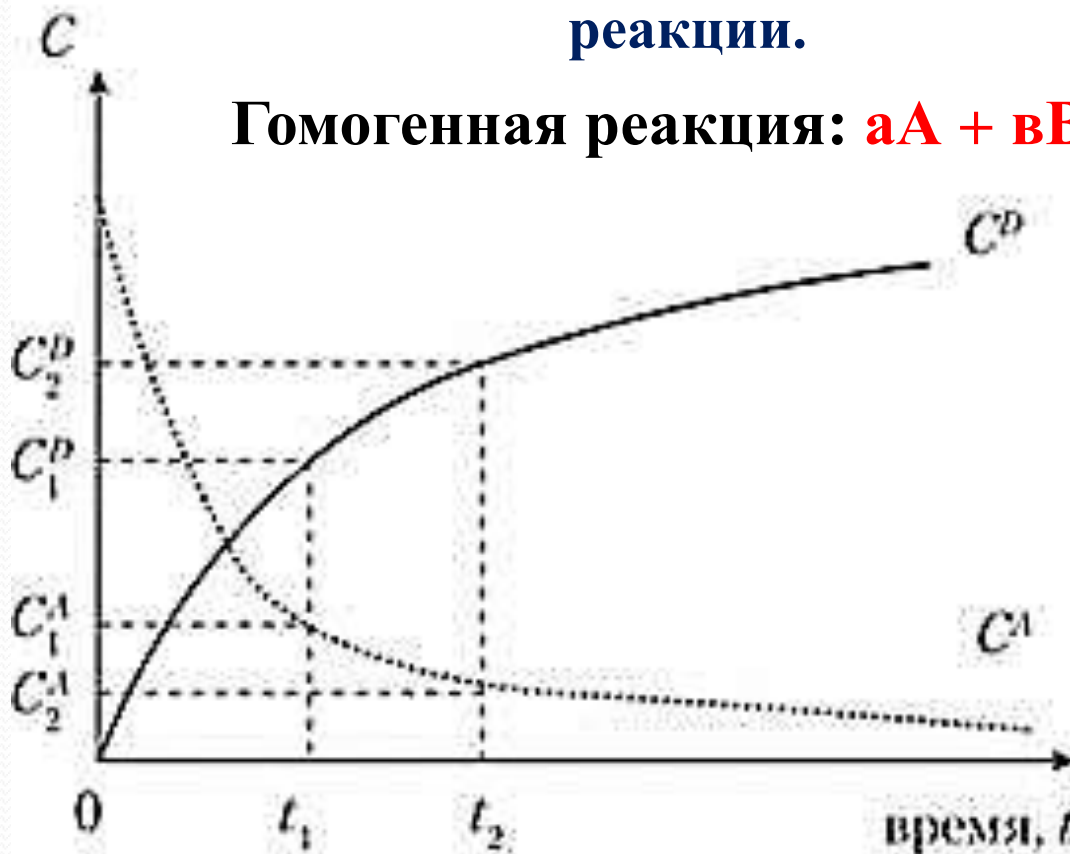
Изменение концентрации реагирующего вещества или образовавшегося продукта за единицу времени.

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

$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}, \text{ } C - \text{молярная концентрация, } t - \text{время}$$

Знак «-», если ΔC исходных веществ; «+», если ΔC продуктов реакции.

Гомогенная реакция: $aA + bB = cC + dD$



Факторы, влияющие на скорость реакции:

- Природа реагирующих веществ и площадь соприкосновения.

Природа реагирующих веществ – состав, структура и реакционная способность.

Так **калий** быстрее взаимодействует с **H₂O**, чем **натрий**, **литий** - еще медленнее **натрия**.

Реакции между молекулами как правило протекают медленно, а между ионами и радикалами – быстро.



Чем активнее вещество, тем скорость реакции с его участием больше!

Факторы, влияющие на скорость реакции:

○ Влияние концентрации реагентов.

Закон «действующих масс».

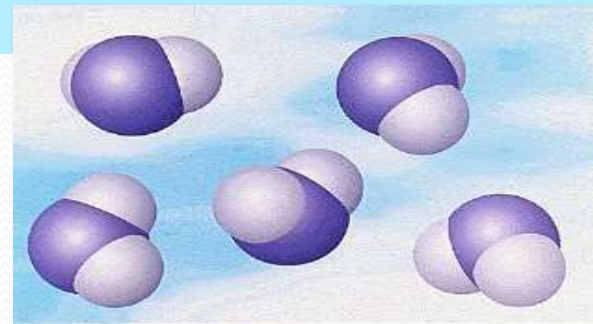
Н.Н. Бекетов, 1865 г. К. Гульдберг, П. Вааге, 1867 г

Скорость простой гомогенной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов, возведенных в степени, численно равные их стехиометрическим коэффициентам.

Для реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

кинетическое
уравнение
имеет вид

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



где A и B – исходные вещества, C и D – продукты реакции a , b , c и d – стехиометрические коэффициенты, с помощью которых уравниваем реакцию, k – константа скорости реакции, численно равна скорости реакции при концентрации реагентов 1 моль/л, зависит от природы вещества, температуры, присутствия катализатора и не зависит от концентрации.

Ограничения закона «действующих масс»:

Закон «действующих масс» верен только для разбавленных концентраций (**0.01-0.1 моль/л и меньше**), жидких и газообразных растворов. С увеличением концентрации или давления (для газов) возрастают отклонения от закона.

- Для **гетерогенных реакций** в кинетическом уравнении учитываются только концентрации **жидких или газообразных веществ**.
- Если в реакции участвует **твердое вещество**, его концентрация принимается **равной единице** и в выражении скорости реакции не записывается.
- Вода не учитывается, если реакция идет в водном растворе.
- **Кинетическое уравнение сложных реакций определяют экспериментально!**

Примеры для простых реакций :



Определение порядка простых реакций:

Общий порядок химической реакции или просто порядок реакции - величина, равная сумме показателей степеней концентраций реагентов в кинетическом уравнении реакции.

a и **b** – порядки по реагентам А и В соответственно,

n = a + b – суммарный (общий) порядок реакции,

n = 1, 2, 3 – реакции первого, второго, третьего порядка соответственно.

Для **простых реакций** стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции совпадают с показателями степеней концентраций веществ в кинетическом уравнении.

Для **сложных** – **нет** (определяют экспериментально, по самой медленной, **скорость-лимитирующей** реакции).



Порядок реакции и ее молекулярность для **простых** реакций **совпадают!**

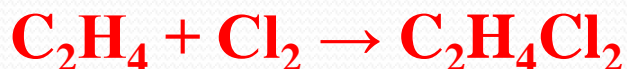
Определение порядка реакции (примеры):

- Реакция превращения ацетоуксусной кислоты в ацетон – это реакция первого порядка:



$$v_{\text{пр}} = k \cdot [\text{A}]; v = k \cdot [\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOH}]; n=1.$$

- Реакция превращения этилена в дихлорэтан имеет второй порядок:



$$v_{\text{пр}} = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]; v = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{Cl}_2]; n=(1+1)=2.$$

- Примером реакции третьего порядка может быть реакция окисления SO_2 до SO_3 :



$$v_{\text{пр}} = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]; v = k \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]; n=(2+1)=3.$$

Порядок сложных реакций:

Для **сложных реакций** стехиометрические коэффициенты в кинетическом уравнении реакции **не совпадают** с показателями степеней концентраций веществ в кинетическом уравнении.

Порядок сложной реакции может принимать любые значения – целые и дробные, положительные и отрицательные, а также иметь нулевое значение.



x и **y** – порядок по веществам А и В соответственно,
n = x + y – общий порядок реакции.

Определение порядка сложных реакций:

Пример: экспериментально установлено, что разложение **оксида азота (V)** идет в **2-е** стадии,



1 стадия $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ **медленно**

Скорость -лимитирующая стадия.

2 стадия $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{NO}_2$ **быстро**

Но это **реакция - первого порядка**, что не соответствует стехиометрии.

$v = k \cdot C(\text{N}_2\text{O}_5)$ - кинетическое уравнение по 1 стадии.

Скорость сложной реакции определяется экспериментально по скорости наиболее медленной, т.е. **скорость-лимитирующей стадии.**

Влияние температуры на скорость химической реакции (правило Вант-Гоффа):

Скорость реакции возрастает с увеличением температуры.
Вант-Гофф в 1884 г. описал эту зависимость уравнением:

$$v = v_0 \cdot \gamma^{\Delta T/10} \text{ и } k = k_0 \cdot \gamma^{\Delta T/10}, \text{ где}$$

v_0 – начальная скорость,

ΔT - разность температур,

γ (температурный коэффициент) $4 > \gamma > 2$, а для ферментативных реакций $\gamma = 7-9$,

k и k_0 - константы начальной и при изменении температуры скоростей реакций.



Согласно уравнению Вант-Гоффа с ростом температуры **на 10 градусов** скорость реакции **возрастает в 2-4 раза!**

Уравнение Аррениуса: Теория активных соударений. С. Аррениус, 1889 г.

Химическое взаимодействие происходит только при столкновении **активных молекул**, ориентированных определенным образом относительно друг друга и обладающих **энергией активации** (необходимой для того, что бы произошла реакция при столкновении).

При повышении температуры увеличивается количество **активных молекул**.

Более точное описание зависимости скорости реакции от температуры дал **Аррениус**:

$$v = v_0 \cdot e^{-E_a/RT}, \quad k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad \ln k = \ln A - E_a/RT, \quad \text{где}$$

v_0 - начальная скорость,

e – основание натурального логарифма, равен 2,71828,

E_a – энергия активации,

k – константа скорости реакции при температуре T ,

A – предэкспоненциальный множитель, учитывающий вероятность и число столкновений частиц,

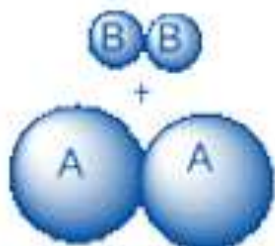
R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К,

T – температура Кельвина, ($T = 273^\circ + t^\circ\text{C}$).

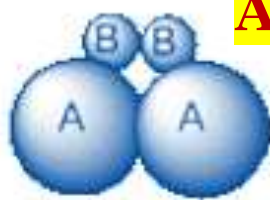
«Горячие молекулы»:

- **Молекул с высокой энергией мало. Только те молекулы энергия, которых выше, чем энергия активации могут превратиться в продукты реакции. Такие молекулы называются «горячими». При столкновениях молекулы обмениваются энергией и возникают молекулы, энергия которых выше энергии активационного барьера.**
- **Чем выше температура, тем больше частота столкновений молекул и тем большее число молекул приобретает возможность преодолеть энергетический барьер.**

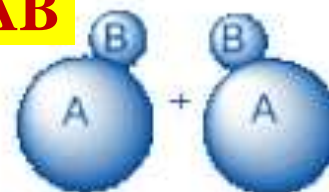
Энергетическая диаграмма реакции:



Исходные вещества



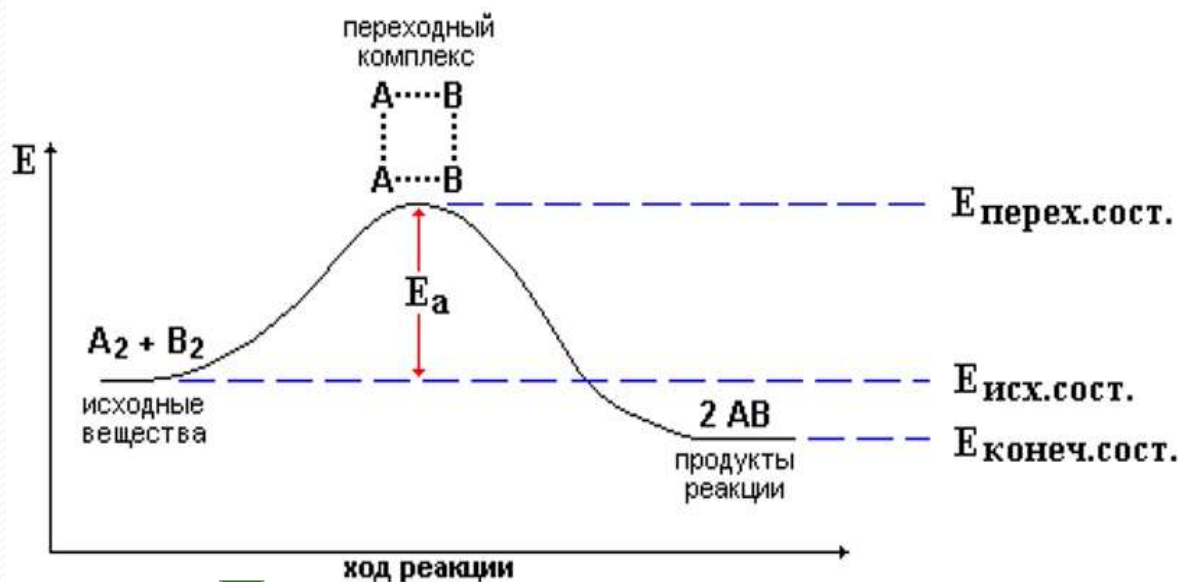
Активный комплекс



Продукты реакции



Энергия активации (E_a , кДж/моль) – количество энергии, которой должны обладать частицы, чтобы между ними произошла химическая реакция.



При увеличении энергии активации скорость реакции уменьшается.

$E_a < 50$ кДж/моль – высокая скорость реакции при 25°C .

$E_a > 100$ кДж/моль – низкая скорость реакции при 25° .

Высокая E_a делает невозможным хим. реакции, кот. с точки зрения термодинамики могли бы протекать.

Формы записи уравнения Аррениуса:

При различных температурах	$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$
При изменении энергии активации	$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(E_{a2} - E_{a1})}{R \cdot T}$
Взаимосвязь с правилом Вант-Гоффа	$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \gamma}{10}$

Примеры расчетов энергии активации с использованием правила Вант-Гоффа и уравнения Аррениуса:

Пример:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \gamma}{10}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\Delta T/10}$$

Задача: Вычислите энергию активацию реакции в интервале температур от 40 °С до 80 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 3.0. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры?

Решение:

$$T_1 = 40 + 273 = 313 \text{ K}$$

$$T_2 = 80 + 273 = 353 \text{ K}$$

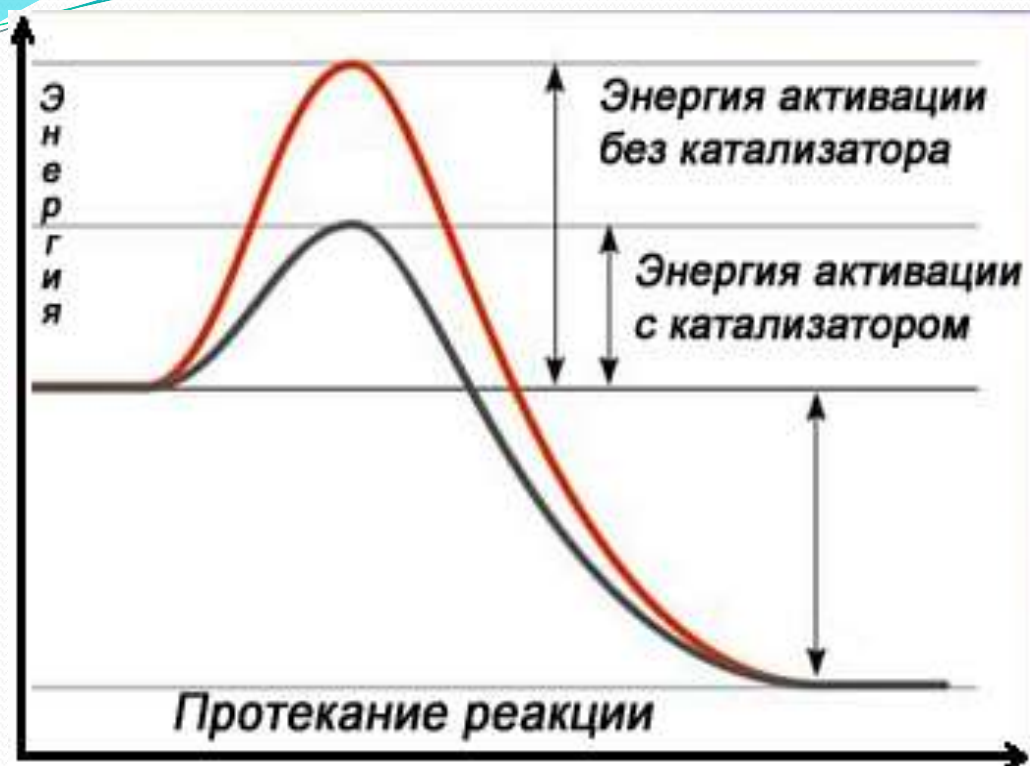
$$R = 8,31 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 3^{(80-40)/10} = 81$$

Скорость реакции увеличится в 81 раз.

$$E_a = \frac{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 313 \cdot 353 \cdot \ln 3}{10} = 100,87 \text{ кДж/моль}$$

○ Влияние присутствия катализатора на скорость реакции:



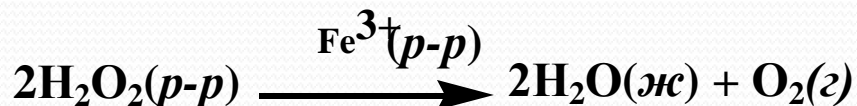
Механизм действия:
катализатор меняет механизм реакции по направлению уменьшения значения энергии активации.

Катализатор (от греч. *katalysis* – разрушение) – вещество, которое участвует в реакции, увеличивая ее скорость, причем в равной степени как прямой, так и обратной реакций, но остается неизменным и не расходуется в ходе реакции (1835-1836 гг. Й.Я. Берцелиус).

Виды катализа:

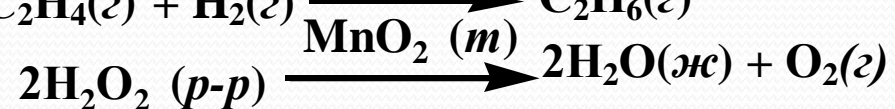
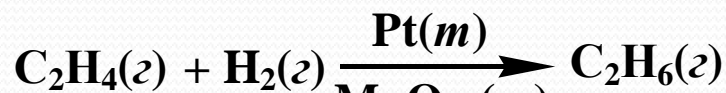
Гомогенный катализ

- катализатор и реагенты находятся в одной фазе (в растворе или газовой фазе).



Гетерогенный катализ

- катализатор и реагенты находятся в разных фазах (катализатор обычно в твердой фазе).



Механизм гомогенного катализа:

Катализатор образует с реагентами промежуточные, реакционно-способные соединения, которые далее превращаются в продукты реакции и свободный катализатор.

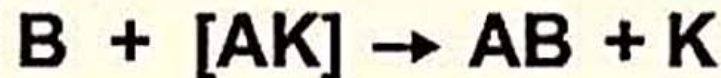
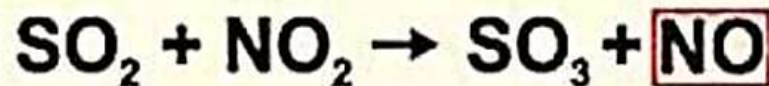
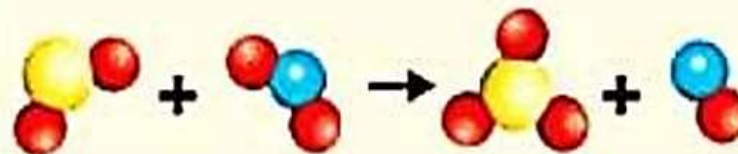
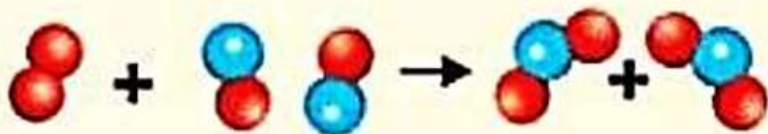


A, B – реагенты,

K – катализатор,

[AK] – промежуточный активированный комплекс,

AB – продукт реакции.



Расчет скорости реакции при изменении концентраций:

Задача: Во сколько раз увеличится скорость реакции:

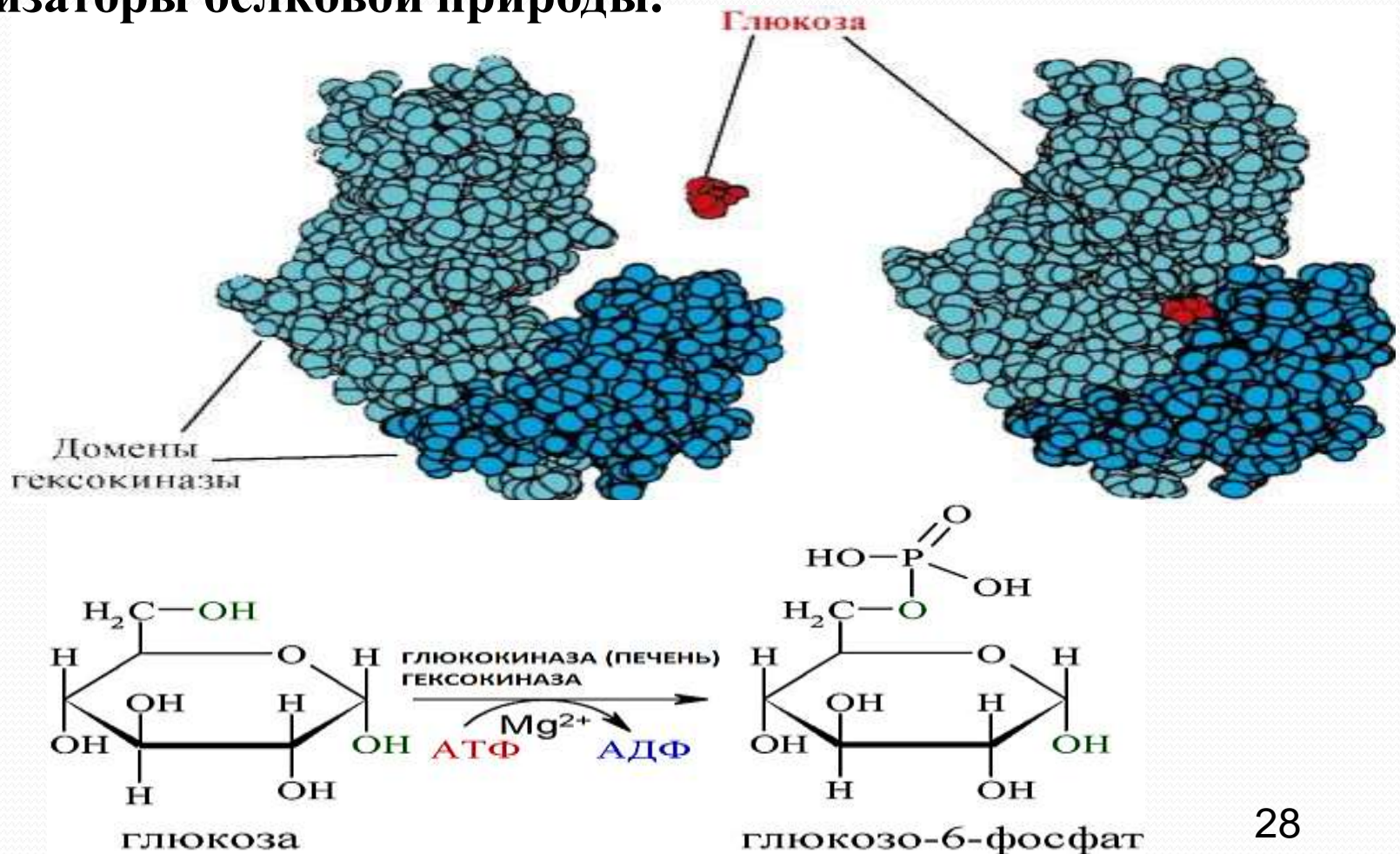
$2A(г) + B(г) \rightarrow A_2B(г)$ при увеличении концентрации вещества **A** в **2 раза**?

- а) скорость не изменится;
- б) увеличится в 18 раз;
- в) увеличится в 8 раз;
- г) увеличится в 4 раза;
- д) увеличится в 2 раза.

Правильный ответ: в 4 раза (2^2).

Биокатализ (от греч. *bio(s)* – жизнь, *katalysis* – разрушение) – ускорение с помощью ферментов химических реакций, протекающих в живых организмах.

Ферменты или **энзимы** (от лат. *fermentum* – брожение; от греч. *en* – внутри, *zyme* – закваска) – биологические катализаторы белковой природы.



Строение ферментов:



Кофакторы – ионы металлов – Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} .

Коферменты – низкомолекулярные органические соединения – производные витаминов (B_1 , B_2 , B_6 , PP), нуклеотидов; фосфорные эфиры моносахаридов и др.

○ Размеры :

Свойства ферментов:

Ферменты – вещества белковой природы, большие молекулы, с относительной молекулярной массой от 10^5 до 10^7 Да, т.е. близкой к размерам коллоидных частиц.

○ Каталитическая активность:

Все ферменты обладают высокой каталитической активностью, так **1 моль алкогольдегидрогеназы** за **1 с** при **25°C** превращает **720 моль этанола** в **альдегид** (в то время как промышленные катализаторы того же процесса, в частности, медь, при 200°C в 1 сек превращают не больше 0,1 - 1 моль на один грамм-атом катализатора).

○ Необходимость строго определенных условий (температуры и давления):

Ферменты (белки) проявляют активность при определенной температуре и pH (**$\approx 37^{\circ}\text{C}$** и **pH ≈ 7**).

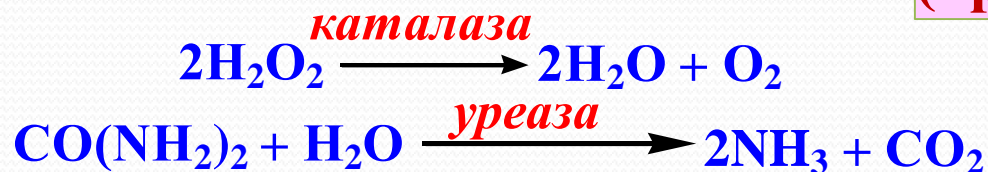
○ Высокая специфичность:

Ферменты катализируют определенные химические реакции и связывают определенный субстрат, т.е. обладают **каталитической и субстратной специфичностью**.

Субстратная специфичность действия фермента:

Абсолютная – способность фермента действовать строго на один субстрат или одну химическую связь (каталаза, уреаза).

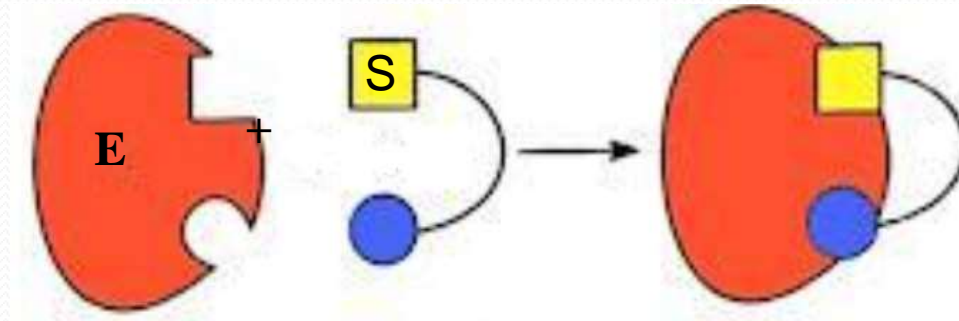
Относительная или групповая – способность фермента действовать на несколько субстратов, относящихся к одному или нескольким классам органических веществ (протеазы, гликозидазы, липазы).



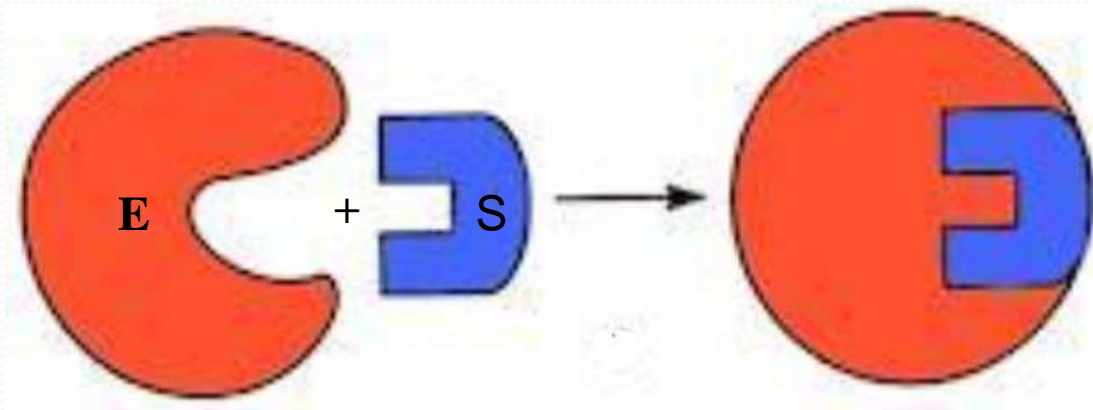
Протеазы, гликозидазы и липазы – расщепляют пептидную, гликозидную и сложноэфирные связи соответственно).

Механизм действия ферментов:

(1890 г. Э. Фишер, модель «ключ-замок») – точное соответствие формы активного центра фермента (сформированного на базе третичной структуры) и субстрата.



(1959 г. Д. Коншланд, теория «индуцированного соответствия») – гибкость активного центра фермента, возможность изменять конформацию при связывании с субстратом.



Механизм действия ферментов (этапы ферментативного катализа):



I. II. III. IV.

- I. Сближение фермента и субстрата,
- II. Образование неустойчивого комплекса фермент-субстрат,
- III. Образование неустойчивого комплекса фермент-продукт,
- IV. Высвобождение продуктов и фермента.

Активный центр фермента – часть молекулы фермента, гидрофобное углубление, сформированное на основе третичной структуры, обеспечивающая его связывание с молекулой субстрата и участвующая в каталитической реакции.



Образование фермент-субстратного комплекса:



$E_a = 75$ кДж/моль – без катализатора,

$E_a = 7$ кДж/моль – в присутствии катализатора (каталазы)

Образование фермент-субстратного комплекса приводит к уменьшению прочности разрываемых связей, что **уменьшает энергии активации!**

Факторы, влияющие на скорость ферментативной реакции:

Зависимость скорости ферментативной реакции от температуры:



Температурный оптимум — большинство животных ферментов **работают при 37-45°C** и растений - при **50-60°C**. При **60-70°C** и выше ферменты теряют активность из-за тепловой денатурацией белковой части фермента.

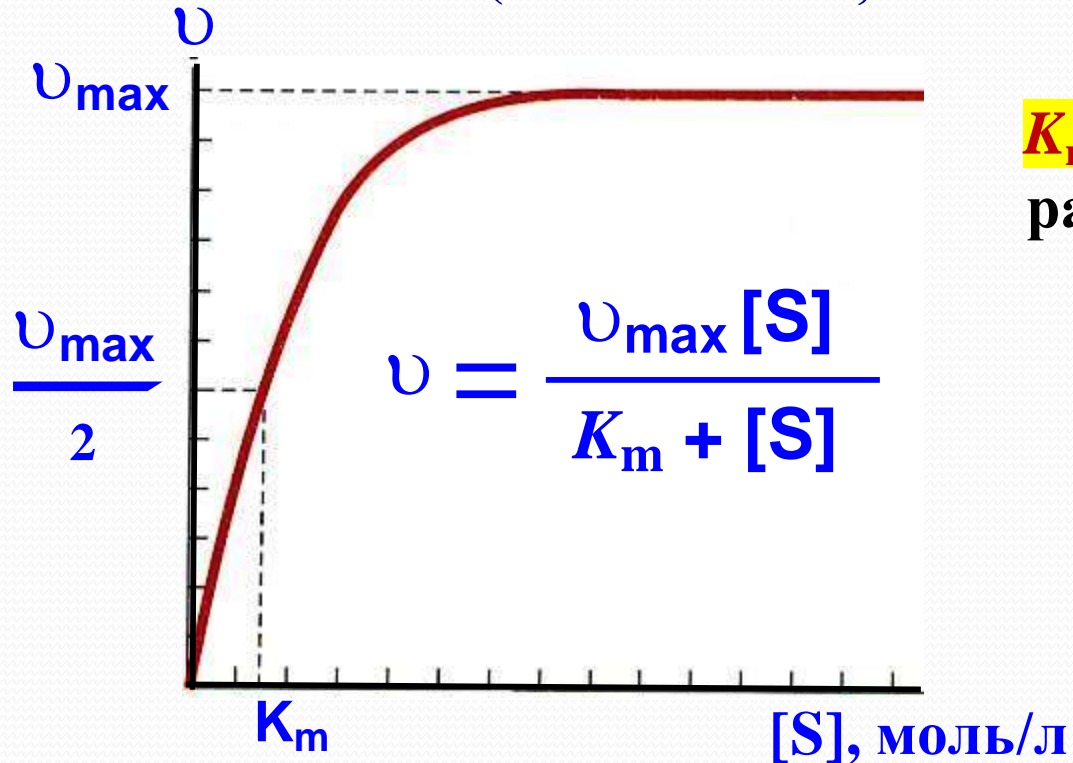
Зависимость скорости ферментативной реакции от кислотности среды:



Оптимум pH среды — значение **pH** среды, при котором фермент проявляет максимальную активность (у большинства ≈ 7). **pH** среды влияет на степень ионизации субстрата, фермент-субстратного комплекса и продуктов реакции; на конфигурацию активного центра.

○ **Влияние концентрации субстрата на скорость ферментативной реакции:**

(Л. Михаэлис, М. Ментен, 1913 г.)



K_m – константа Михаэлиса, равна такой концентрации субстрата, при которой

$$v = v_{\max}/2,$$

зависит от T , pH , типа субстрата, концентрации фермента.

При увеличении концентрации субстрата **скорость реакции возрастает**, достигая максимума и затем остается неизменной. Это объясняется тем, что весь активный центр фермента оказывается занятым.

- **Влияние активаторов и ингибиторов на активность ферментов:**

Действие ферментов можно **усилить** или **ослабить** некоторыми химическими реагентами.

Активаторы - вещества, в присутствии которых активность ферментов возрастает.

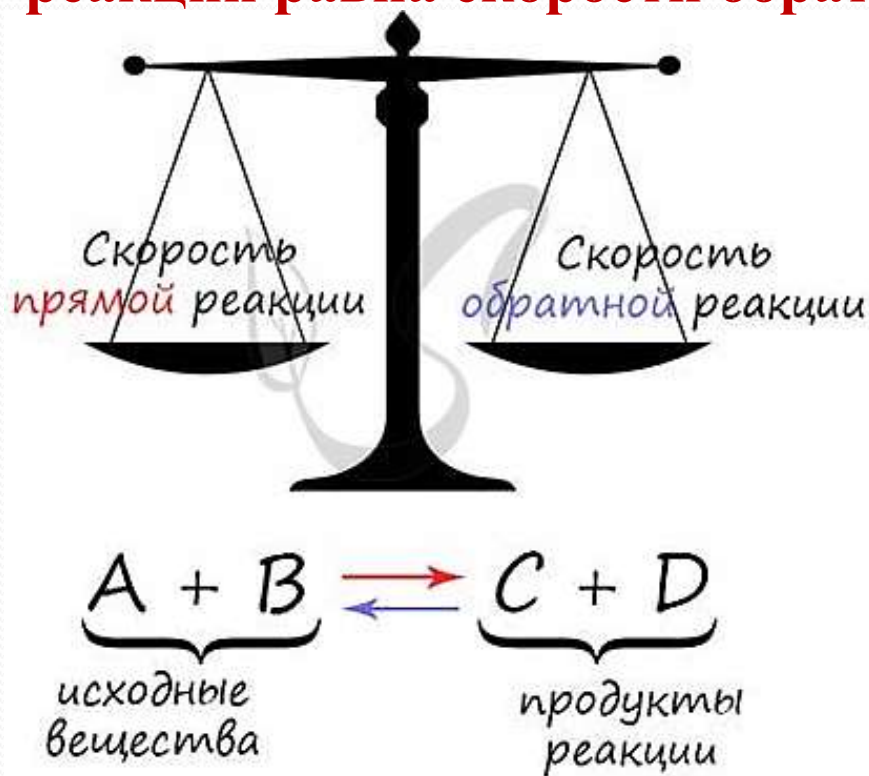
Ингибиторы - вещества, снижающие каталитическое действие ферментов.

Ионы тяжелых металлов (**Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+}**) связываются с SH-группами ферментного белка, цианиды подавляют активность цитохромов.

Ионы металлов (**Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} и др.**) активируют многие ферменты, соляная кислота активирует пепсин, а желчные кислоты – панкреатическую липазу.

Химическое равновесие.

В состоянии химического равновесия **скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции!**



Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, произвести внешнее воздействие (**изменить давление, температуру или концентрацию**), то равновесие смещается **в сторону уменьшения данного воздействия** (принцип Ле Шателье 1884 г.).

Химические реакции:

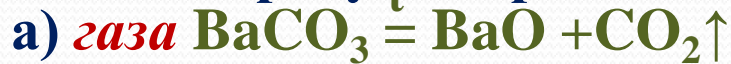
Необратимые реакции - преимущественно протекают в прямом направлении практически до конца.

Обратимые реакции - одновременно протекают в двух противоположных направлениях.

Реакцию, идущую слева направо называют **прямой**, а справа налево – **обратной**.

Необратимые реакции:

один из продуктов реакции выводится из реакции в виде:



в) *малодиссоциированного соединения* – воды, слабой кислоты или основания, комплексной соли.



г) *выделяется большое количество тепла*, например, реакция горения:



Обратимые реакции:



Химическое равновесие.

Понятие обратимости в химии достаточно условно. При изменении внешних условий (температуры, давления) необратимая реакция может стать обратимой и наоборот!

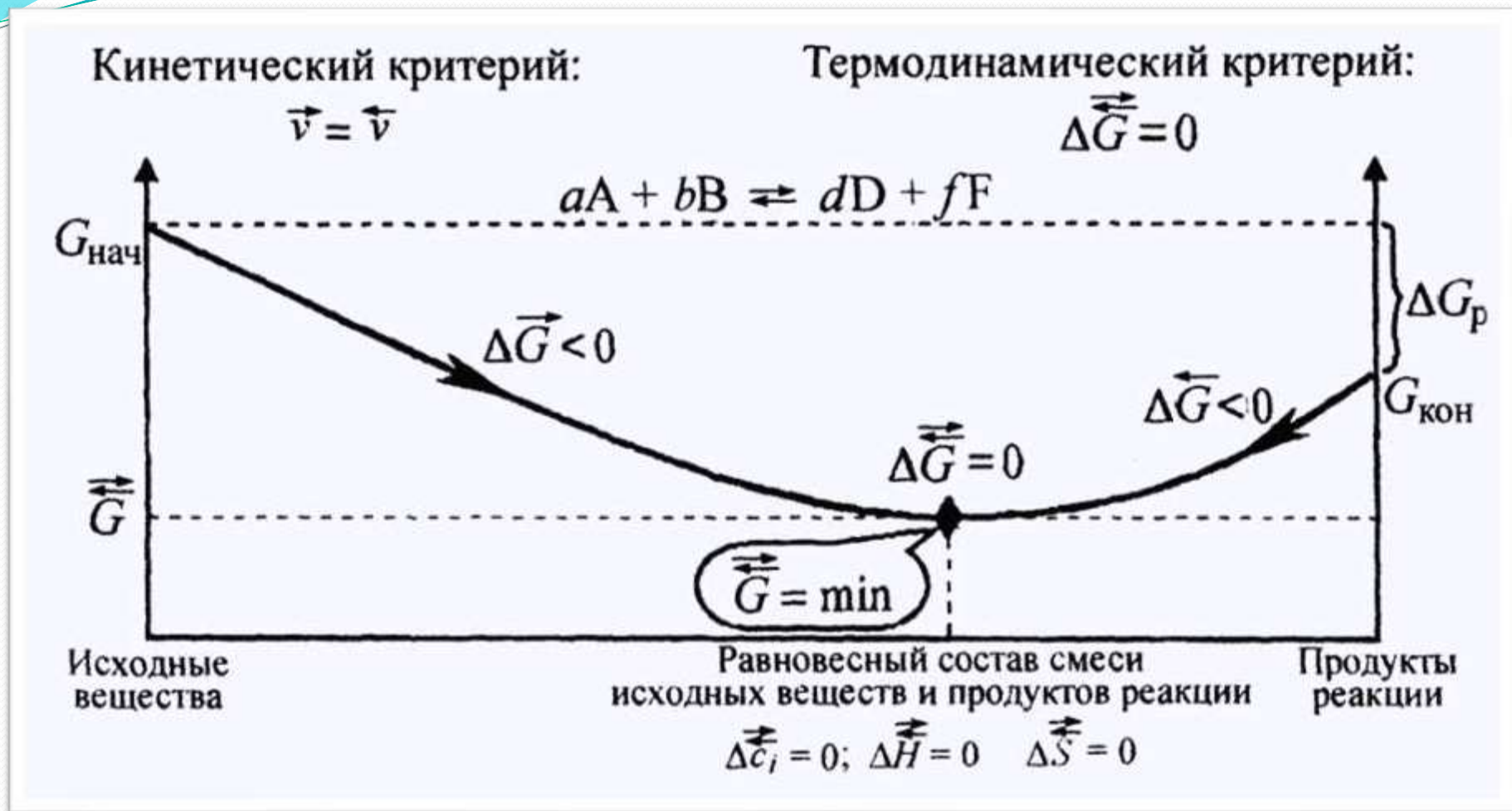
Если ΔG°_r находится от **-30 до 30 кДж**, то реакцию считают обратимой. При изменении концентрации возможно изменение знака ΔG°_r .

В состоянии химического равновесия для обратимых реакций скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции!



Химическое равновесие характеризуется **постоянством параметров, описывающих эту систему:**
 $\Delta C = 0, \Delta H = 0,$
 $\Delta S = 0, \Delta G = 0.$

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции:



В состоянии химического равновесия энергия Гиббса реакции достигает минимально возможного значения!

Константа равновесия;

Обратимые процессы со временем приходят в состояние равновесия.

В равновесном состоянии скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. $v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}}$

Вывод константы равновесия:

Для уравнения реакции: $nA + mB = qC + pD$

где **A** и **B** – субстраты,

C и **D** – продукты реакции,

n, m, q, p – стехиометрические коэффициенты:

$v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} \cdot [A]^n \cdot [B]^m$ – кинетическое уравнение прямой реакции;

$v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} \cdot [C]^q \cdot [D]^p$ – кинетическое уравнение обратной реакции.

При равновесии $v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}}$ скорость обратной реакции равна скорости прямой, т.е.

$$k_{\text{пр.}} \cdot [A]^n \cdot [B]^m = k_{\text{обр.}} \cdot [C]^q \cdot [D]^p.$$

Обратимые реакции характеризуются константой равновесия (K_p):

$$K_p = k_{\text{пр.}} / k_{\text{обр.}} = [C]^q \cdot [D]^p / [A]^n \cdot [B]^m$$

Особенности записи константы химического равновесия для различных реакций:

Т. е. константа равновесия равна произведению равновесных концентраций продуктов реакции в степени их стехиометрических коэффициентов, деленных на произведение равновесных концентраций реагентов в степени их стехиометрических коэффициентов.

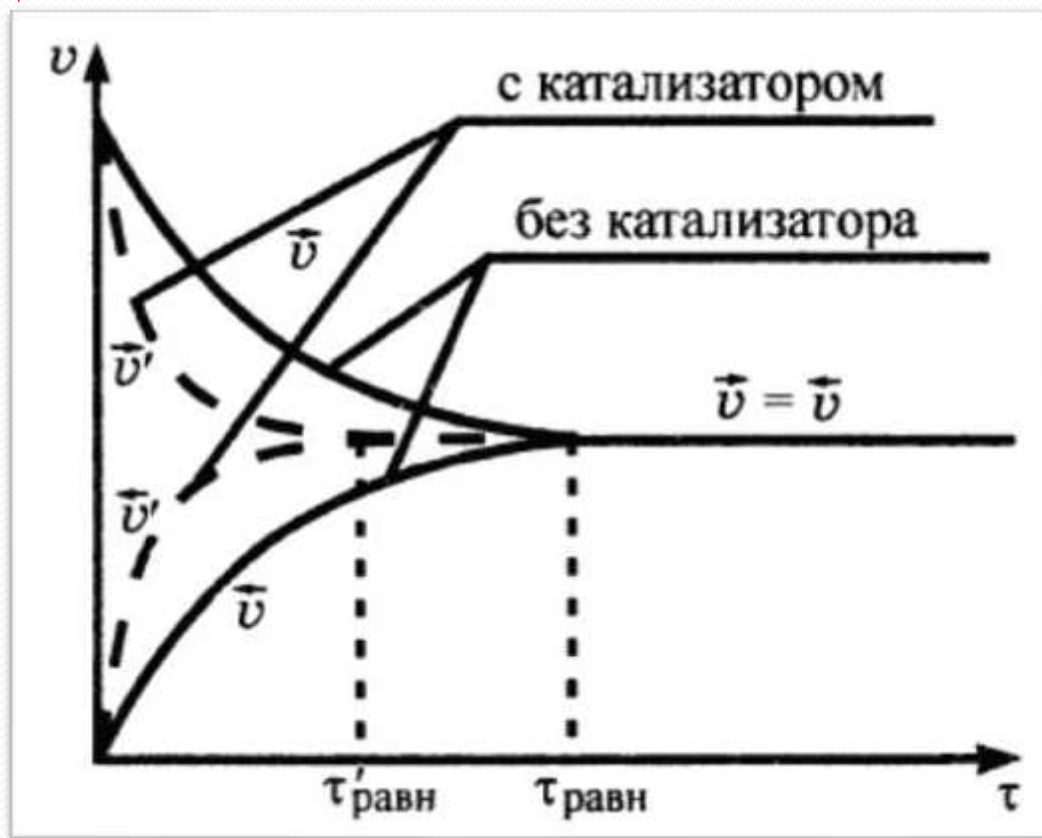
$$K_{\text{рав}} = [C]^q \cdot [D]^p / [A]^n \cdot [B]^m.$$

- Для гетерогенных реакций **газ–твердое вещества** в константу равновесия вносятся только концентрации газов.
- Для равновесия **раствор–твердое вещество** — только концентрации растворенных веществ.
- В константу равновесия, имеющего место в водном растворе, не вносится концентрация воды.



Константа химического равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, не зависит от концентрации реагирующих веществ и давления в системе в момент равновесия, присутствия катализатора, механизма реакции, энергии активации.

Катализатор изменяет константы как прямой, так и обратной реакций одинаково!



Взаимосвязь константы равновесия (K_p) и энергии Гиббса реакции:

Изменение энергии Гиббса реакции $nA + mB = qC + pD$ в нестандартных условиях (ΔG_r) (при $T=\text{const}$ и $p=\text{const}$):

Уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{C_C^q \cdot C_D^p}{C_A^n \cdot C_B^m}$$

В состоянии химического равновесия $\Delta G_r = 0$ и концентрации веществ становятся равновесными, а их отношение - равным константе равновесия:

$$K_{\text{рав}} = \frac{C_C^q \cdot C_D^p}{C_A^n \cdot C_B^m}$$

$$\Delta G_r^0 + RT \ln K_{\text{рав}} = 0$$

$$\Delta G_r^0 = - R \cdot T \cdot \ln K_{\text{рав}}$$

$$\Delta G_r^0 = - 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_{\text{рав}}$$

$$\ln K_{\text{рав}} = \frac{- \Delta G_r^0}{RT}$$

Взаимосвязь K_p и энергии Гиббса:

Если $\Delta G_r < 0$, $K_p > 1$, то равновесие смещено в сторону **конечных продуктов прямой реакции**,

если $\Delta G_r > 0$, $K_p < 1$, то равновесие смещено в сторону обратной реакции, т.е. **исходных веществ**.

Термодинамические расчеты позволяют теоретически определить состав равновесной смеси для обратимой реакции при заданных условиях!

Константа равновесия связана с тепловым эффектом реакции:

чем больше тепловой эффект экзотермической реакции, тем **больше** константа равновесия:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_p$$

Расчет константы равновесия:

Пример: Рассчитать константу равновесия при 25 °С
для реакции:



$$\left. \begin{array}{l} \Delta G_{f,298}^{\circ} [\text{CO(г)}] = -137 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \\ \Delta G_{f,298}^{\circ} [\text{CH}_3\text{OH(г)}] = -162 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}. \end{array} \right\} \text{Справочные} \\ \text{величины}$$

Решение.

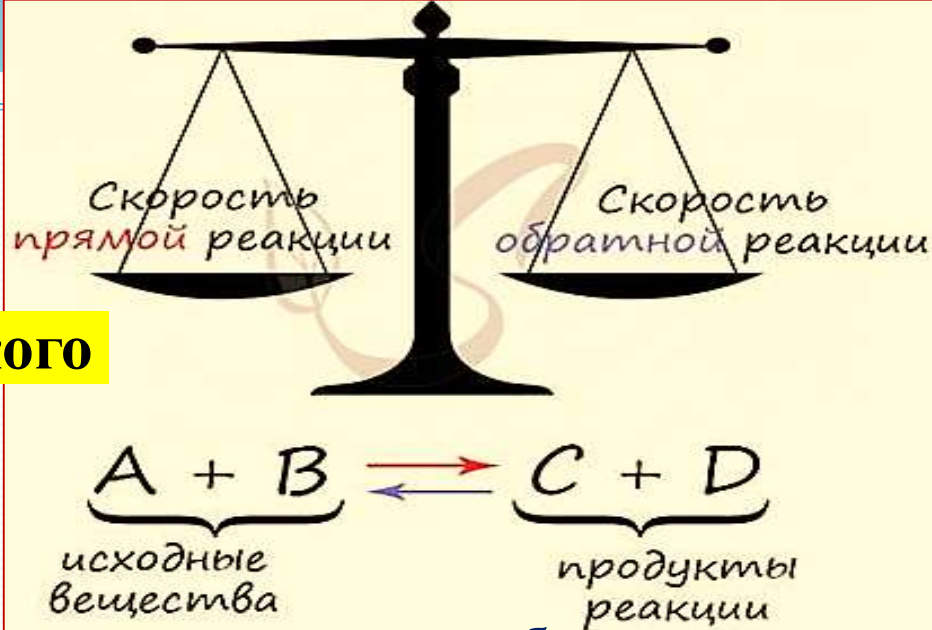
$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{OH}) - [\Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{CO}) + \Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2)] = -137 - (-162 + 0) = 25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

$$R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, T = 298 \text{ К}$$

$$K_{\text{рав}} = e^{-\frac{\Delta G_r^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{25 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298}} = 4,127 \cdot 10^{-5}$$

$\Delta G_{r,298}^{\circ} > 0$ и $K_{\text{рав}} < 1$ – в реакционной смеси преобладают реагенты!

Смещение химического равновесия:



В состоянии **равновесия** прямая и обратная реакции не прекращаются, а идут с равными скоростями.

При неизменных внешних условиях состав равновесной смеси не меняется.

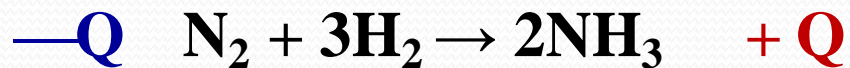
При изменении внешних условий происходит смещение равновесия.

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия оказывать внешнее воздействие путем изменения температуры, давления, концентрации реагентов, то равновесие смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие (**принцип Ле Шателье 1884 г.**). 48

Принцип Ле Шателье:

Влияние температуры на смещение химического равновесия:

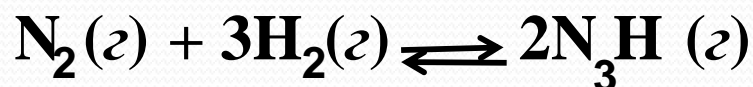
- ★ Изменение температуры меняет константы скоростей как прямой, так и обратной реакций в разной степени, что приводит к смещению химического равновесия.
- ★ **Повышение температуры** вызывает смещение химического равновесия в сторону **эндотермической реакции**, а **понижение температуры** – в сторону **экзотермической реакции**.



Принцип Ле Шателье:

Влияние концентрации на смещение химического равновесия:

Увеличение концентрации реагентов смещает равновесие в сторону образования продуктов, а **увеличение концентрации продуктов** – в сторону образования реагентов.



реагенты



концентрация
реагента

увеличивается, а
продукта –
уменьшается

продукт



концентрация
продукта

увеличивается, а
реагента –
уменьшается

Принцип Ле Шателье:

Влияние давления на смещение химического равновесия:

Давление оказывает влияние на смещение химического равновесия реакций, протекающих с газообразными веществами!

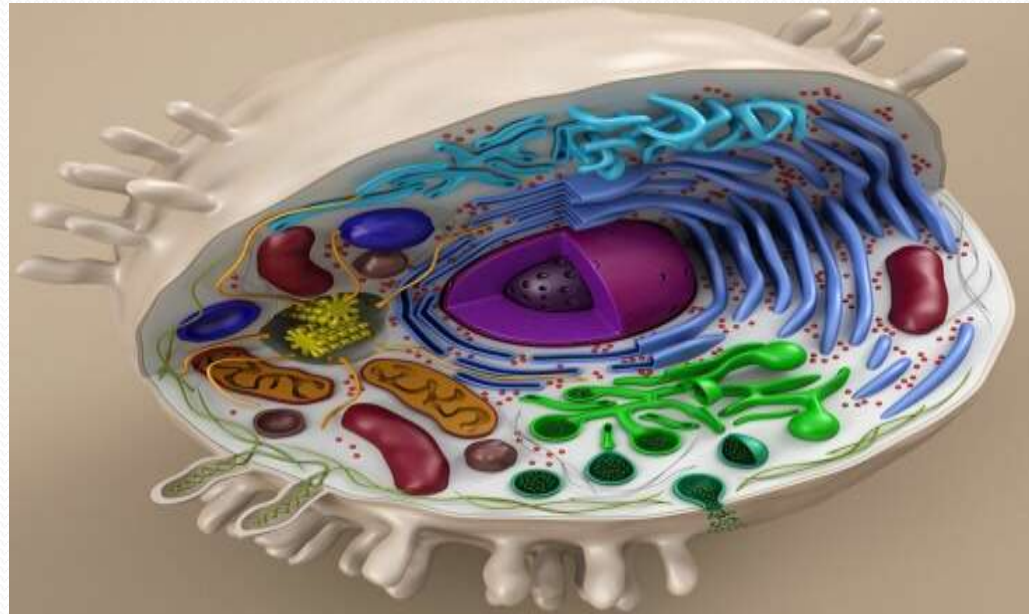


При уменьшении давления равновесие смещается в сторону реакции газов, идущей с увеличением числа молекул, т.е. с повышением давления газов.

При повышении давления равновесие смещается в сторону реакции газов, идущей с уменьшением числа молекул, т.е. с понижением давления газов.

Клетка – неравновесная стационарная система:

Живая клетка - система неравновесная, но стационарная. Это значит, что химические реакции в живой клетке обычно не находятся в состоянии равновесия, но скорости их приблизительно постоянны, за счет чего поддерживается стационарное (устойчивое) состояние, или клеточный гомеостаз. Клетка стремится сохранить свой состав, поэтому **все процессы подчиняются принципу Ле-Шателье**.



Последовательные реакции:

- Многие процессы в клетке состоят из нескольких последовательных реакций $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow P$.
- Скорость процесса в этом случае определяется самой медленной реакцией процесса (лимитирующей).

Параллельные реакции:

В клетке вещество обычно превращается одновременно по нескольким путям. Примером таких процессов может быть превращение в клетке **глюкозы -6-фосфат:**

Глюкоза \leftrightarrow глюкозо-6-фосфат \leftrightarrow гликоген

 **Молочная к-та \rightarrow CO₂ + H₂O**

В случае параллельного протекания нескольких реакций с участием одного вещества - скорость расходования этого вещества будет определяться самой быстрой из параллельно протекающих реакций.

Цепные реакции:

- **Цепные реакции** – сложные реакции, в которых промежуточные активные частицы, регенерируясь в каждом элементарном акте, вызывают большое число превращений исходных веществ (цепь).
- **Цепными реакциями** называют химические и ядерные реакции, в которых появление активной частицы (свободного радикала или атома в химических, нейтрона в ядерных процессах) вызывает большое число (цепь) последовательных превращений неактивных молекул или ядер.
- По цепному механизму протекают многие *фотохимические реакции, процессы окисления (горение, взрыв), полимеризации, крекинга, перекисного окисления липидов.*

Цепные реакции:

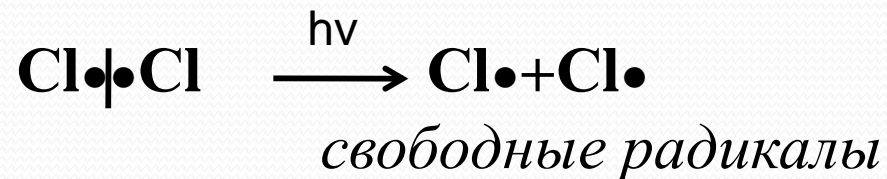
- Теория цепных реакций разработана академиком Н.Н. Семеновым, С.Н. Хиншельвудом (Англия) и др.
- Основными стадиями цепных реакций являются: **зарождение (инициация)**, **продолжение (элонгация)** и **обрыв цепи (терминация)**.

Механизм реакции:

Пример цепной реакции – хлорирование метана

Реакция осуществляется в три стадии:

а) инициирование (зарождение цепи) –
расщепление молекулы Cl_2 с образованием
свободных радикалов хлора:

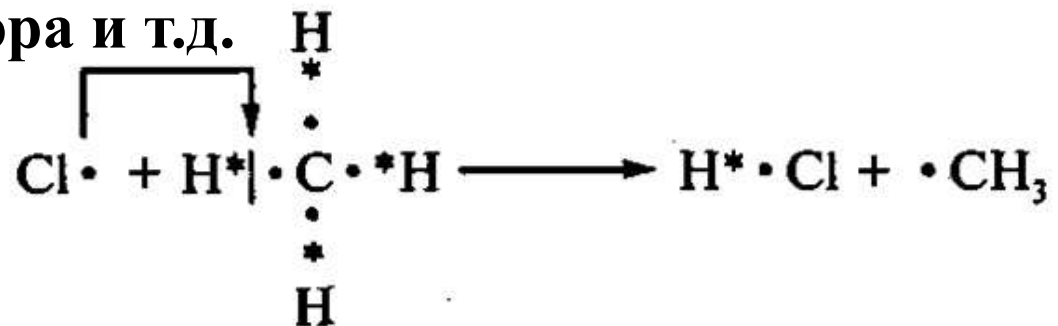


Пример цепной реакции – хлорирование метана (продолжение):

Механизм реакции:

Свободные радикалы – это атомы или группы атомов с неспаренными электронами ($\text{Cl}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$)

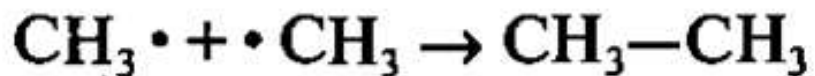
б) развитие цепи – взаимодействие радикала хлора с молекулой алкана, метильного радикала с новой молекулой хлора и т.д.



Пример цепной реакции – хлорирование метана (продолжение):

Механизм реакции:

в) обрыв цепи (происходит при соединении двух радикалов друг с другом):



Цепные реакции:

- Различают два типа цепных реакций: 1) реакции с неразветвленными цепями; 2) с разветвленными цепями.
- Особенность цепных реакций состоит в том, что один первичный акт активации приводит к превращению огромного числа молекул исходных веществ.
- Биохимические реакции свободно-радикального окисления являются цепными. С ними мы познакомимся в теме «Липиды».

Автоколебательные реакции:

- *Периодическими (автоколебательными) реакциями* называют сложные многостадийные автокаталитические реакции с участием нескольких веществ, в которых происходит периодическое колебание концентраций окисленной и восстановленной форм.
- Колебательные реакции открыты **Б.П. Белоусовым**, исследованы **А.М. Жаботинским** и др.
- *Примеры автоколебательных моделей процессов в живых системах:* колебания в темновых процессах фотосинтеза; автоколебания в модели гликолиза; внутриклеточные колебания концентрации кальция; клеточные циклы.

Заключение:

- **Химическая кинетика – раздел химии, который изучает скорости химических реакций и условия, влияющие на них.**
- **О принципиальной осуществимости (самопроизвольности протекания) процесса судят по значению изменения энергии Гиббса системы. Однако оно ничего не говорит о реальной возможности реакции в данных условиях, не даёт представления о скорости и механизме процесса.**
- **Изучение скоростей реакций позволяет выяснить механизм сложных химических превращений. Это создаёт перспективу для управления химическим процессом, позволяет осуществлять математическое моделирование процессов.**

Список использованной литературы:

Основная литература:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для студентов вузов / ред. Ю. А. Ершов. - М. : Высшая школа, 2002, 2009. - 559 с.
2. Химия [Электронный ресурс] : учебник / Пузаков С.А. - 2-е изд., испр. и доп. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2006. -
<http://www.rosmedlib.ru/book/ISBN5970401986.html>
3. Попков, В. А. Общая химия [Электронный ресурс] : гриф УМО по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России. / Попков В.А. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2010. - Б. ц.— Режим доступа:
<http://www.rosmedlib.ru/book/ISBN9785970415702.html>
4. Биоорганическая химия : учебник для студентов медицинских вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков, С. Э. Зурабян. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010. - 416 с. : ил.

Дополнительная литература:

1. Общая химия : учебник для студентов медицинских вузов / В. А. Попков, С. А. Пузаков. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2009. - 976 с.
2. Органическая химия с основами биохимии [Электронный ресурс] : учебное пособие / М. Ф. Некрасова, Т. И. Вострикова, Н. Е. Ким [и др.]. - Новосибирск : Сибмедиздат НГМУ, 2014. - 232 с.

Спасибо за внимание!

