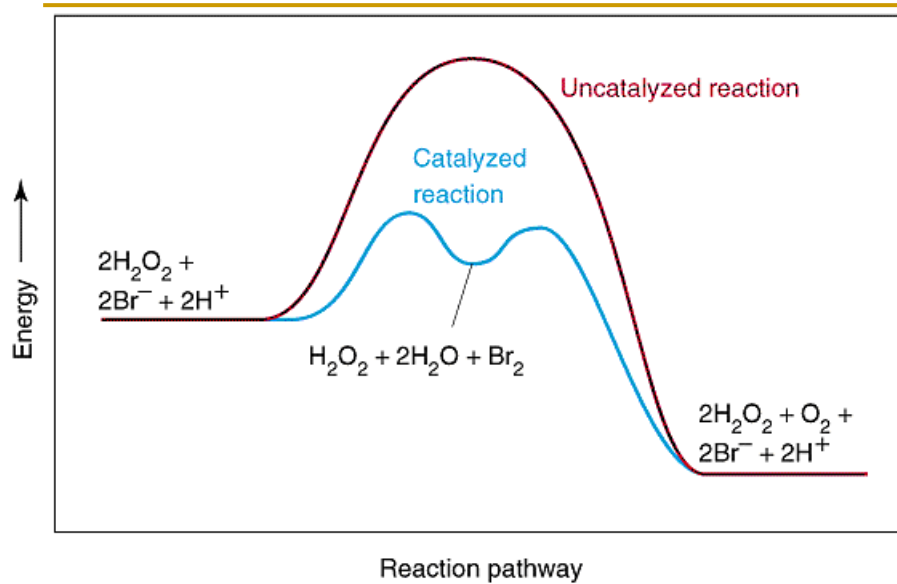
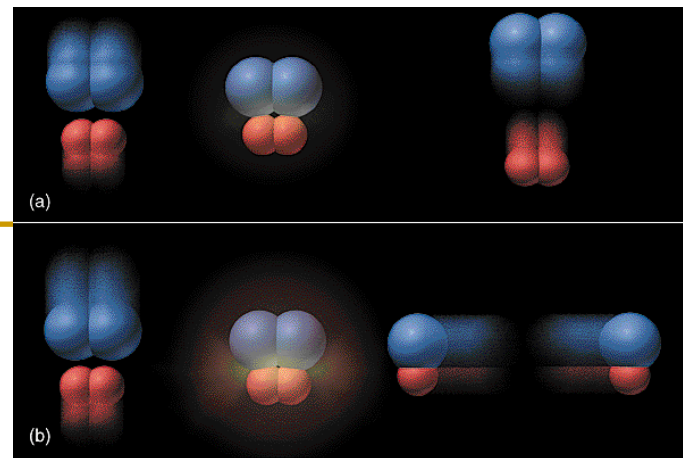


# Кинетика



---

Дали реакцијата воопшто може да се одвива?

**ТЕРМОДИНАМИКА**

Дали реакцијата протекува во разумно време?

**КИНЕТИКА**

Целта е да се разбере **механизмот** на молекулско ниво за да може реакцијата да се забрзува, успорува т.е. да се контролира

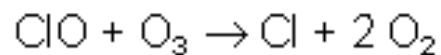
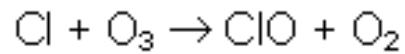
---

---

## ■ Контрола на хемиски реакции

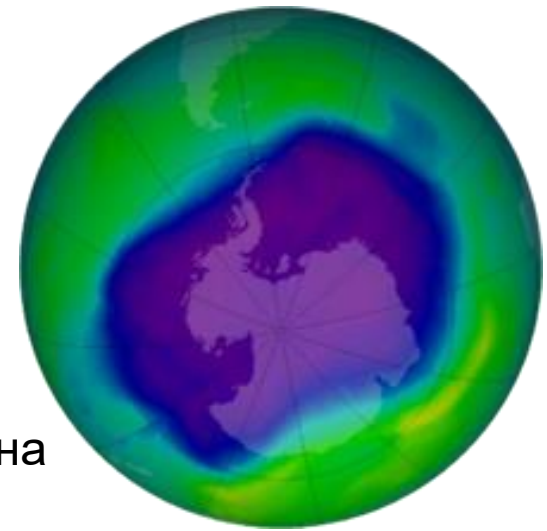
- Да се контролираат егзотермните реакции за да не дојде до експлозија
  - Да се постават континуирани индустриски процеси реактантите да имаат доволно време да образуваат продукти
  - Да се разберат и контролираат процеси во природата
-

- ❑ Хлорофлуоро јаглеводороди наречени фреони (фрижидери, аеросол) ја уништуваат озонската обвивка;
- ❑ Халогените атоми го катализираат процесот на разложување на озонот во стратосферата;
- ❑ Ова резултира со смалување на озонската обвивка над Антарктикот;

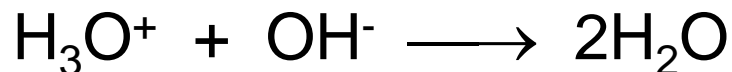


↓  
продолжува  
да ја уништува  
озонската обвивка

Слика на најголемата озонска дупка над Антарктикот забележана во септември 2006.

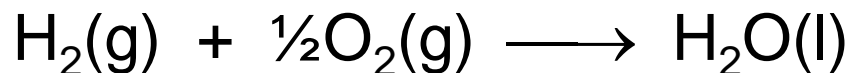


- Некои реакции се многу брзи:



- обично јонски, без промена на оксидациската состојба
- оксидо-редукциските-бавни заради размена на електрони

- Некои се многу бавни иако се термодинамички поволни



$$\Delta H = -285 \text{ kJ}$$

- 400 °C    10 дена
- 600 °C    експлозивно

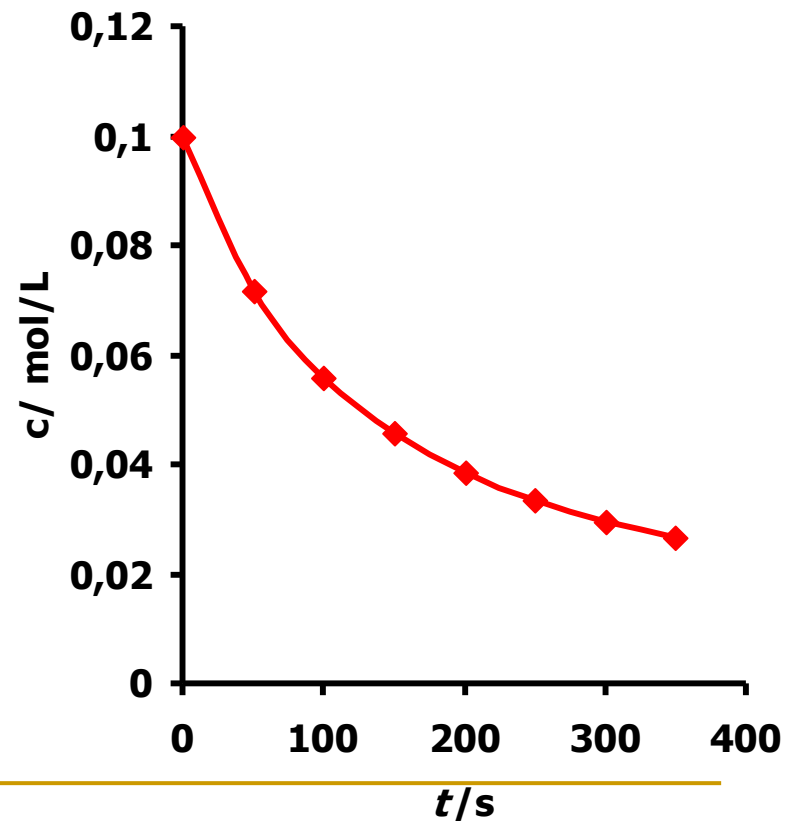
# Брзина на хемиските реакции

- Промена на концентрацијата во единица време:

$$v = \frac{dc}{dt}$$

Единици:

$\text{molL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\text{molL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

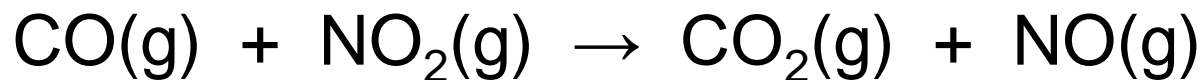


Во англискиот се користи терминот **rate**, а не **speed** или **velocity**.

## Математички изрази

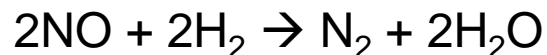


$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$



$$v = -\frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t}$$

Да се изрази брзината преку секој реактант и продукт за наведената реакција:



---

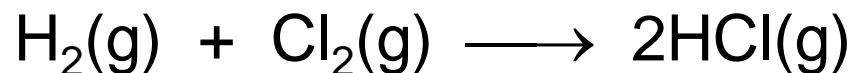
## Како се мери брзината?

- Постојат многу експериментални техники за следење на промената на концентрацијата:
    - промена на притисок
    - индекс на прекршување на светлината
    - електрична спроводливост
    - апсорпција на електромагнетно зрачење
    - агол на ротација на оптички активни супстанции
    - ...
-

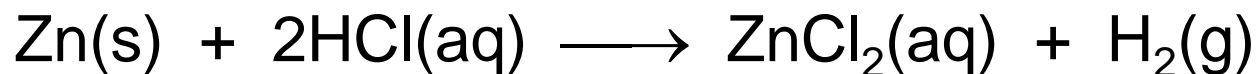
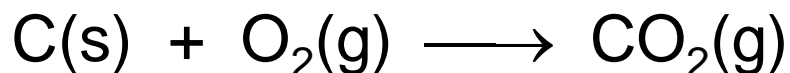


# Хомогени и хетерогени реакции

- **Хомогени** – системот се состои само од една фаза
  - гасови или раствори



- **Хетерогени** – на границите на две фази



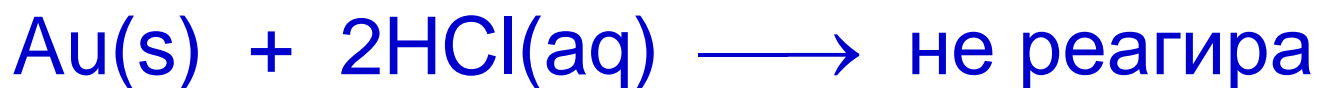
---

# Услови кои влијаат на брзината на хемиските реакции

- природа на реактантите
  - концентрација
    - активна површина (кај хетерогени реакции)
    - притисок (за гасови, пропорционално на  $c$ )
  - температура
  - зрачење
  - катализатори
-

# Влијание од природата на реактантите

## ■ Реакција на метал со HCl

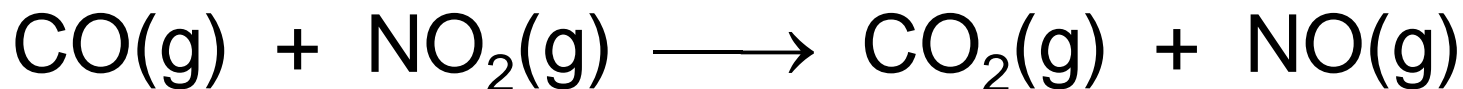


---

# Влијание од природата на реактантите

- Наелектризирани групи или јони
  - Големина и облик на молекулите
    - Големите молекули може да го бликираат реактивниот дел на молекулата
-

## Влијание на концентрацијата на реактантите



*C. Gouldberg & P. Waage*      1867

- закон за дејство на масите:
  - при константна температура, брзината на хомогена реакција е пропорционална на концентрацијата на реактантите

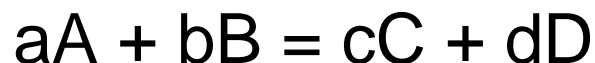
$$v = k[\text{CO}][\text{NO}_2]$$

$k$  – константа на брзина на реакцијата, зависи од  $T$

Почетна брзина на реакцијата:  $\text{CO(g)} + \text{NO}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{NO(g)}$

[CO] /mol· L <sup>-1</sup>	[NO <sub>2</sub> ] /mol· L <sup>-1</sup>	v /mol· L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>
0,10	0,10	0,005
0,20	0,10	0,010
0,30	0,10	0,015
0,40	0,10	0,020
0,10	0,20	0,01
0,20	0,20	0,02
0,30	0,20	0,03
0,40	0,20	0,04
0,10	0,30	0,015
0,20	0,30	0,030
0,30	0,30	0,045
0,40	0,30	0,060

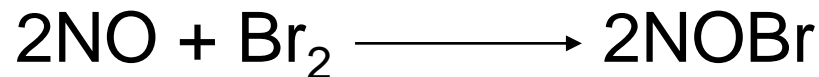
**Елементарен акт или чекор** : сите процеси што се случуваат во еден единствен чекор  
**Реакција што се одвива во еден чекор**



Брзината ќе биде:

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

**Пр:**



Брзината ќе биде( и експериментално потврдено):

$$v = k[NO]^2[Br_2]$$

## Ред на реакција\*

- **Механизам на реакција**: пат на реакцијата опишан со последователен редослед на елементарни чекори (процеси). Се определува од кинетичкиот израз.



$$v = k[A]^m[B]^n$$

- **m** и **n** се определуваат експериментално.
- Експонентите го определуваат **редот на реакција**:
  - Ако  $m=1$ , а  $n=2$ , реакцијата е од прв ред во однос на реактантот А, од втор ред во однос на реактантот В, **а вкупно**, реакцијата е од трет ред ( $m+n=1+2=3$ )

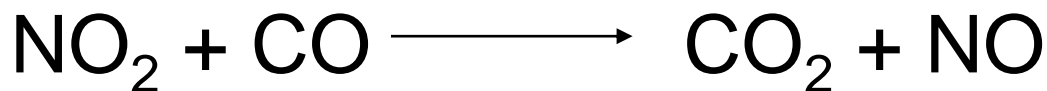
---

\*Експонент со кој се зголемува концентрацијата во равенката за брзина на реакција



## Ред на реакција

Реакција која се одвива во повеќе чекори



- Се очекува брзината да биде:

$$v = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$$

- Експериментално најденета брзина е:

$$v = k[\text{NO}_2]^2$$

**ЗОШТО?**



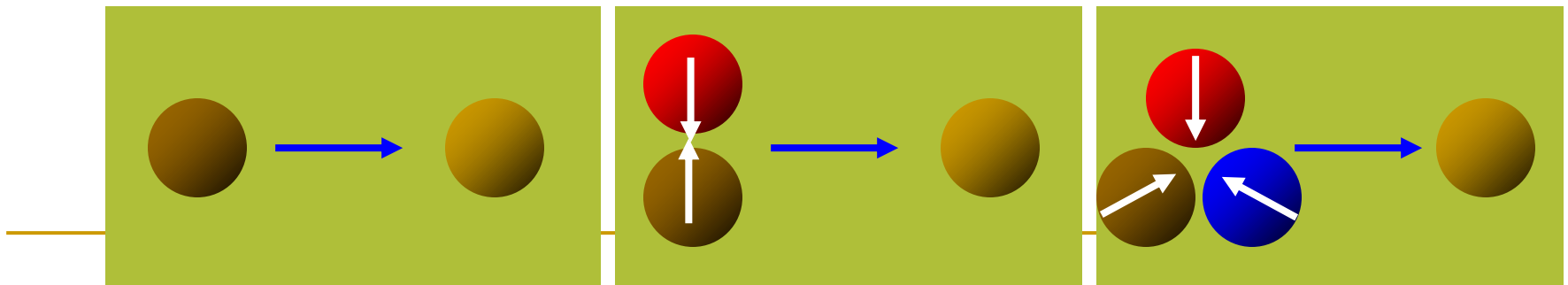
Брзината се определува од најспората реакција

- Најспориот чекор во реакцијата е оној што ја определува вкупната брзина на реакцијата



# Механизми на реакции

- **Молекуларност:** број на молекули кои учествуваат во ЕЛЕМЕНТАРНИОТ чекор (се определува теоретски)
  - **Мономолекуларни:** една молекула во елементарниот чекор
  - **Бимолекуларни:** две молекули во елементарниот чекор
  - **Тримолекуларни:** три молекули во елементарниот чекор
- Многу ретко се сретнуваат тримолекуларни процеси (статистички малку веројатно)



---

## ВО ЕЛЕМЕНТАРНИТЕ РЕАКЦИИ:

- РЕДОТ НА РЕАКЦИЈАТА;
- МОЛЕКУЛАРНОСТА;
- СТЕХИОМЕТРИСКИТЕ КОЕФИЦИЕНТИ;

СЕ ИСТИ САМО НУМЕРИЧКИ

---

## Реакции од нулти ред

- Брзината не зависи од концентрацијата на реактантите (многу ретки)
- Ограничени на некои фотохемиски реакции или реакции на цврсти површини

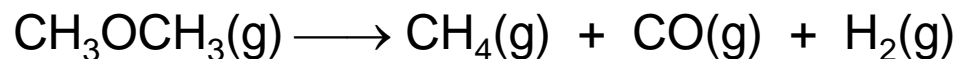
$$v = k$$

# Мономолекуларни реакции

- од прв ред

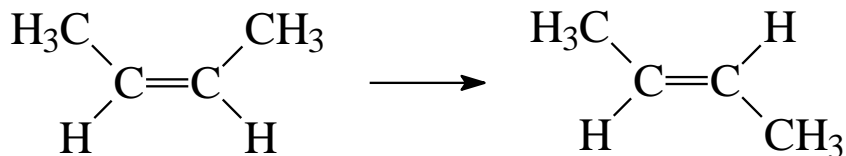
$$v = k[A]$$

- разложувања



$$v = k[\text{CH}_3\text{OCH}_3]$$

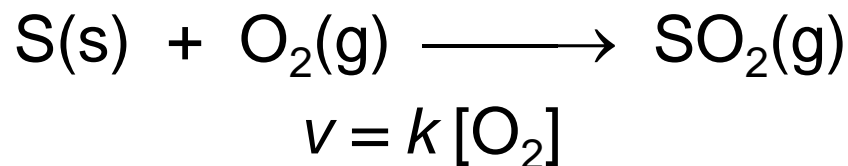
- преместувања



$$v = k[\text{cis-бутен}]$$

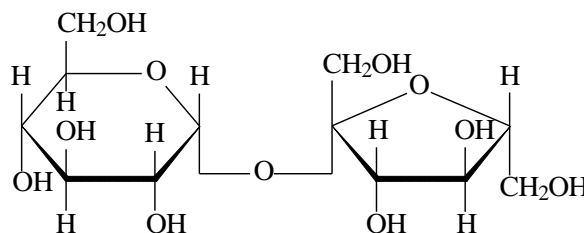
# Реакции од псевдопрв ред

- реакции во различни фази

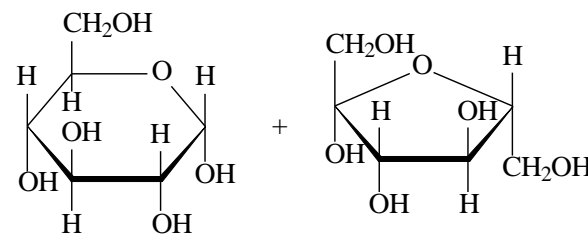
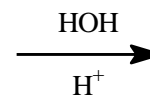


- учествува растворувачот

$$v = k[\text{сахароза}]$$



сахароза



- хидролиза на естери

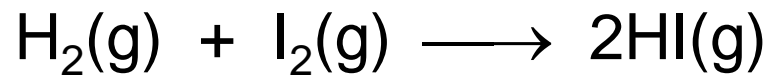
Во равенката за брзина на реакција не влегуваат концентрациите на тврди супстанции и растворувачи

# Бимолекуларни реакции

- од втор ред



$$v = k[A][B]$$



$$v = k[H_2][I_2]$$



# Тримолекуларни реакции

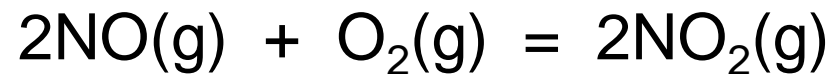
- од трет ред



$$v = k[A][B][C]$$

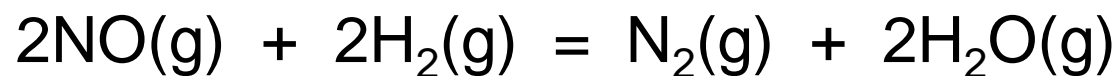


$$v = k[A]^2[B]$$

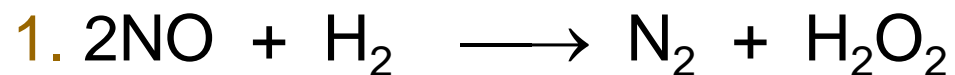


$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

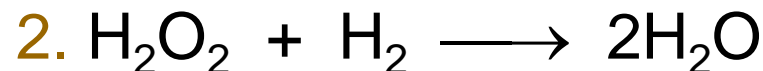
## Сложени реакции



$$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$



спор чекор

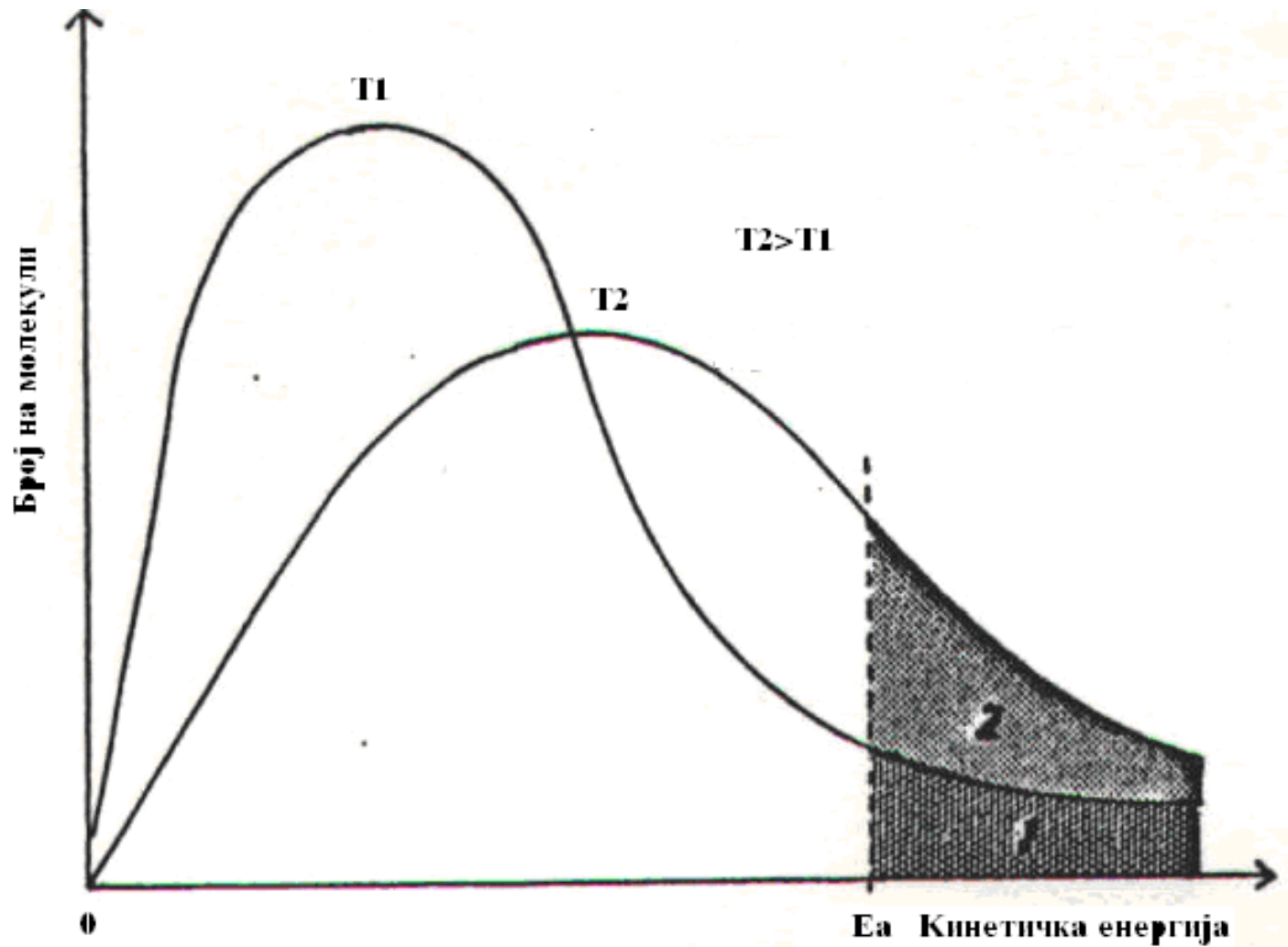


---

# Влијание на температурата

- Со зголемување на температурата расте брзината
  - Многу често, за секои 10 °C, брзината расте 2-3 пати
  - Во човековиот организам, зголемувањето на  $T$  може да биде и до 5 °C
    - лошо или добро?
-

# Влијание на температурата

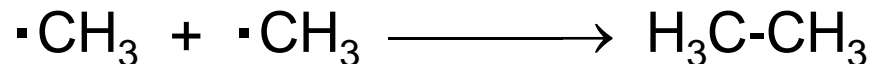


# Теорија на судири

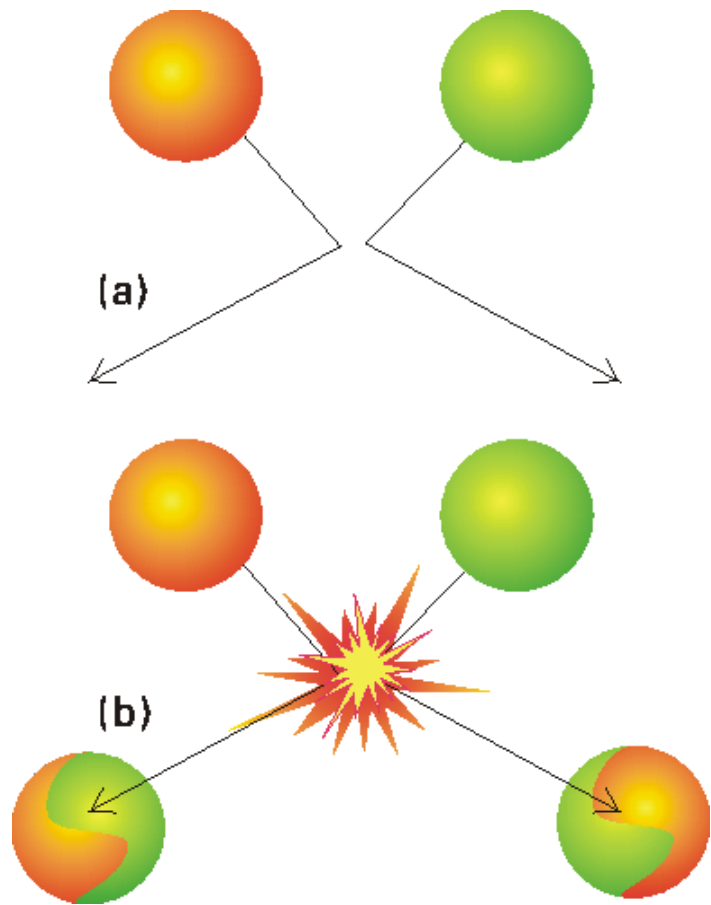


# Теорија на судири

- Изведена од кинетичката теорија на гасови
- Само кај радикалите, брзината е еднаква на бројот на судирите:

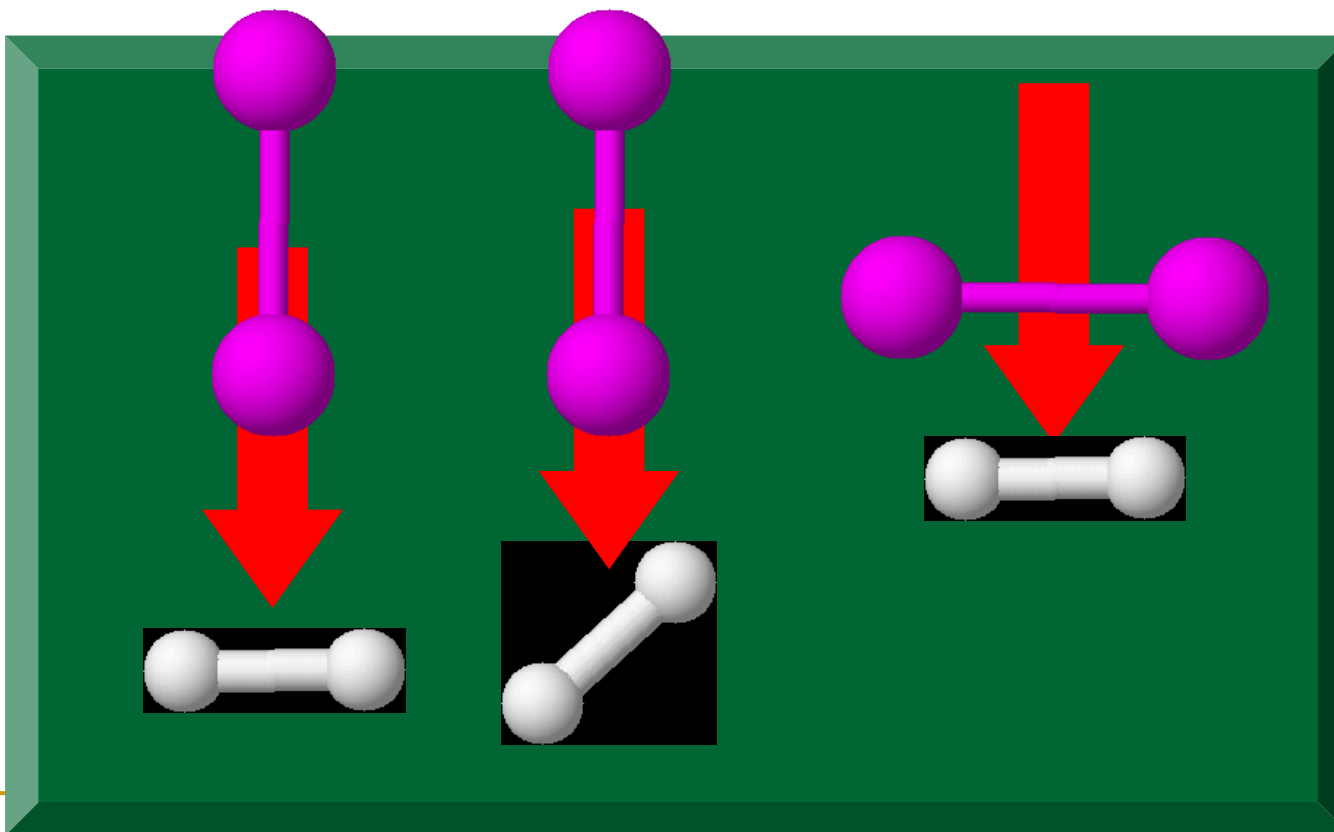


- Кај другите, само мал број на судирите е ефикасен:
  - слаб судир, т.е. нема доволна енергија
  - погрешна ориентација



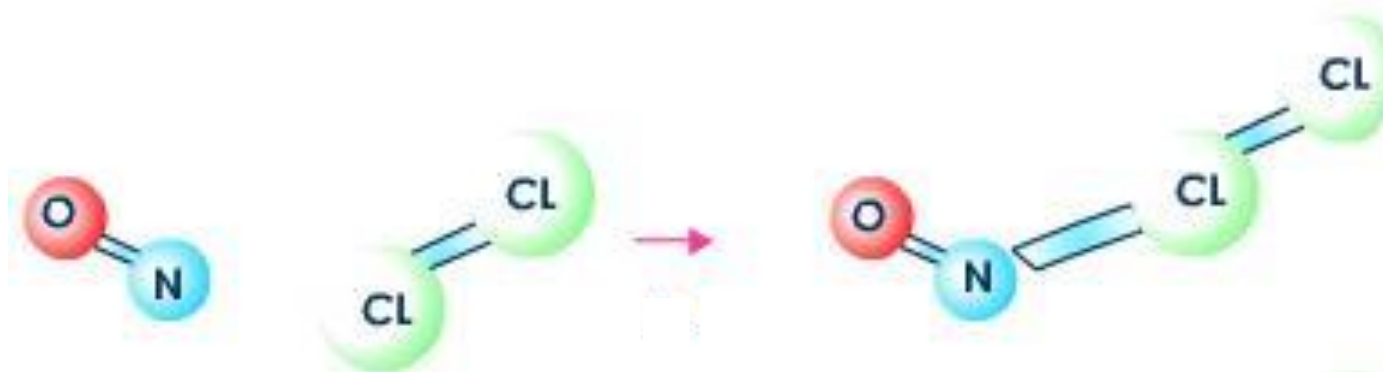
Судир на молекули: **(a)**, со мала кинетичка енергија; **(б)**, со голема кинетичка енергија

1. Треба да се судрат правите молекули
2. Судирите мора да бидат со доволна енергија
3. Молекулите мора при судирот да имаат правилна ориентација

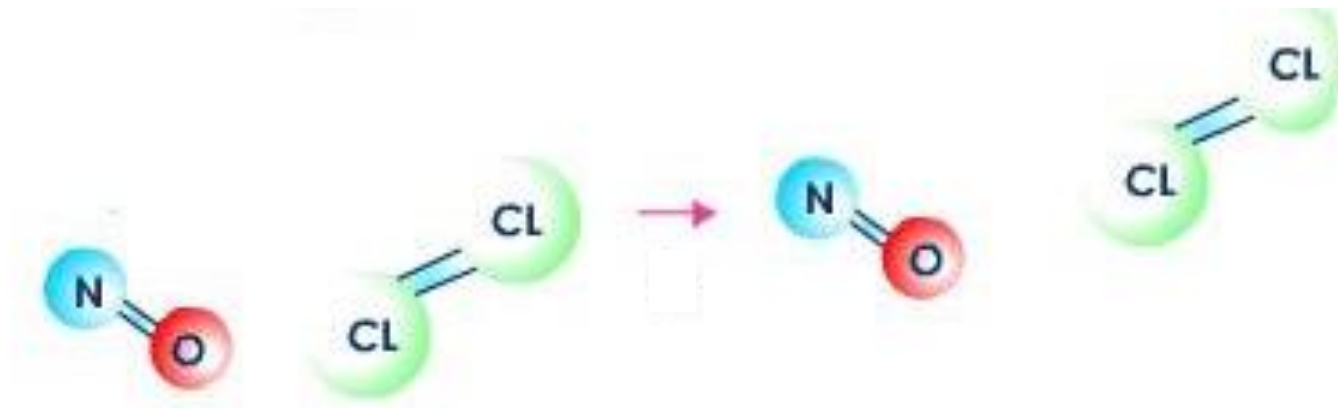




# Реакција међу NO и Cl<sub>2</sub>



Правилна ориентација



Неправилна ориентација

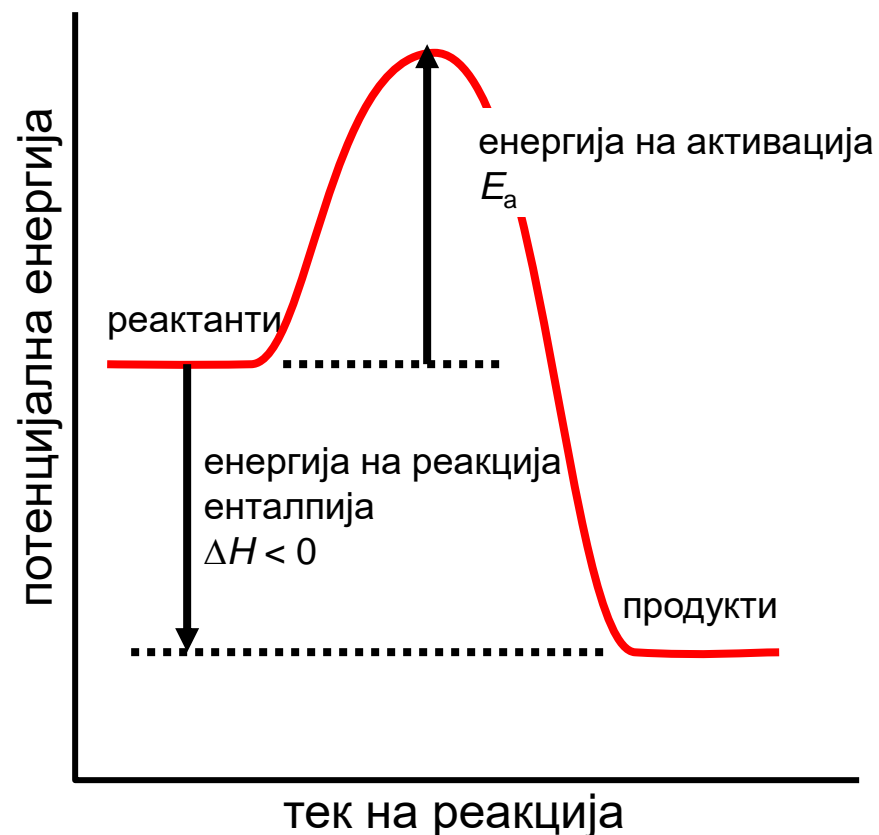
# Теорија на преодната состојба

- Судирот е неопходен, но не доволен услов за да дојде до реакција
- Кинетичка енергија-условена со движење (транслационо, ибрационо, ротационо движење)
- Потенцијална енергија-условена од самата положба на системот (енергија на јадро, хемиски врски, интеракции неѓу молекулите)
- **Енергија на активација,  $E_a$** : минималната енергија неопходна за реакција

# Графикони за тек на реакција

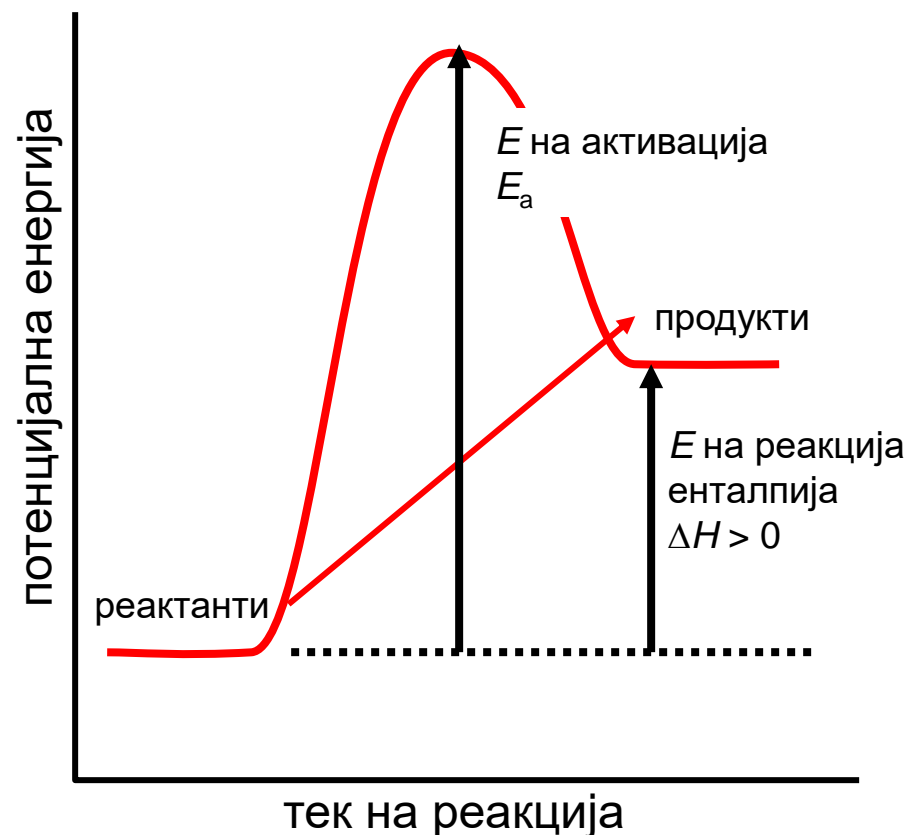
- Зависност на тек на реакцијата од времето
- Пример за егзотермна реакција меѓу A + B:

Забелешка:  $\Delta H$  и  $E_a$  се независни!



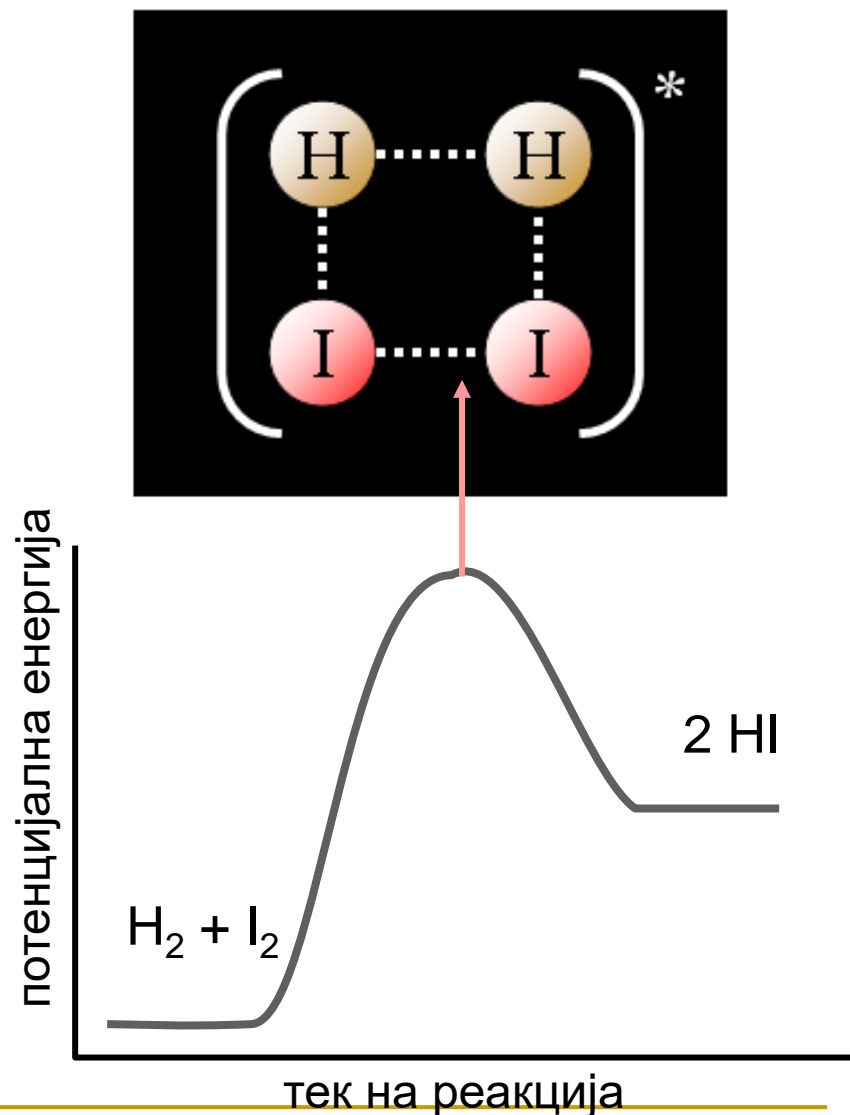
# Графикони за тек на реакција

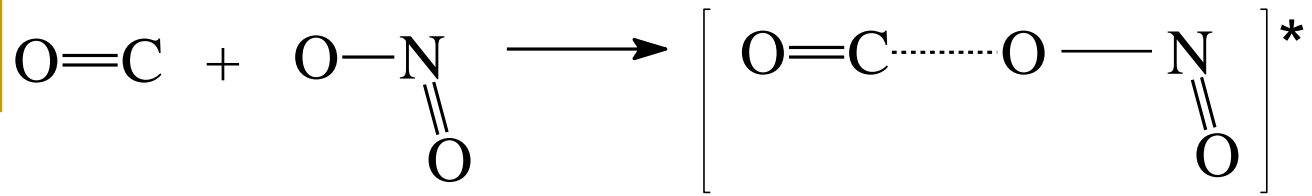
- Кај ендотермните е обратно
- Продуктите се со повисока потенцијална енергија од реактантите



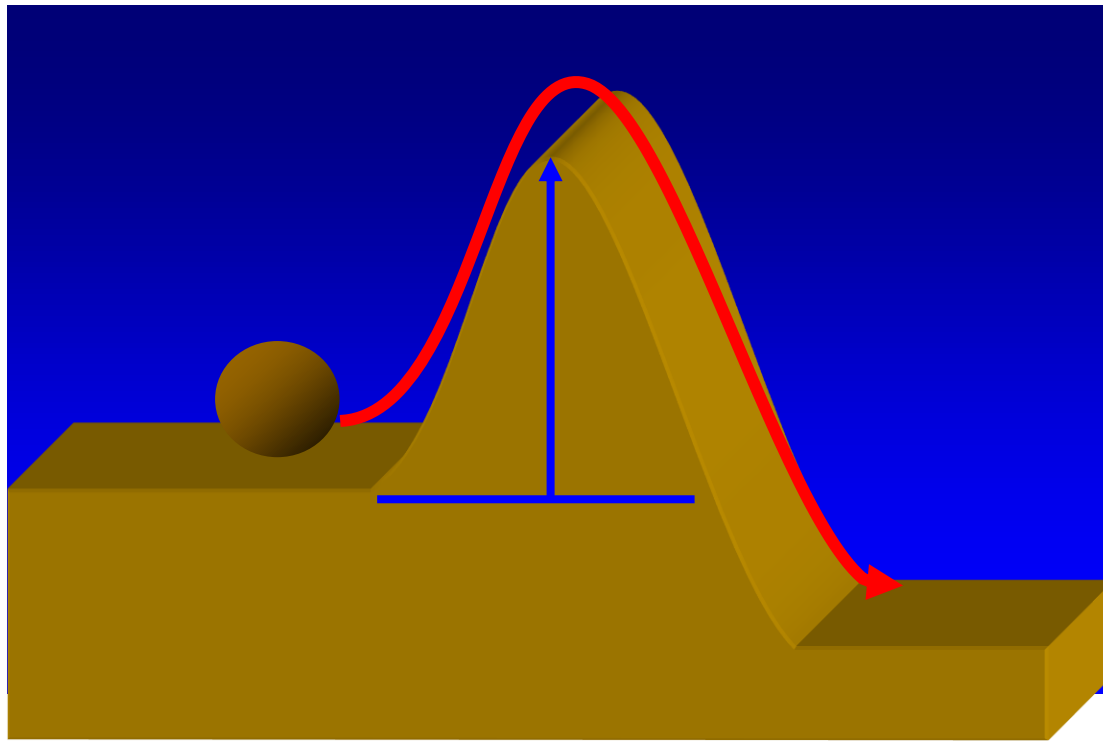
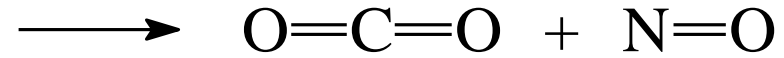
# Активиран комплекс или преодна состојба

- На највисоката точка, имаме...
  - максимална потенцијална енергија
  - преодна состојба
  - момент кога реактантите поминуваат во продукти
  - се раскинуваат старите и се образуваат нови врски
  - интермедијарни структури
  - [активиран комплекс]\*





активиран комплекс



Активиран комплекс или преодна состојба

---

# Влијание на катализатори

- супстанции кои ја забрзуваат реакцијата, а на крај остануваат хемиски непроменти
-

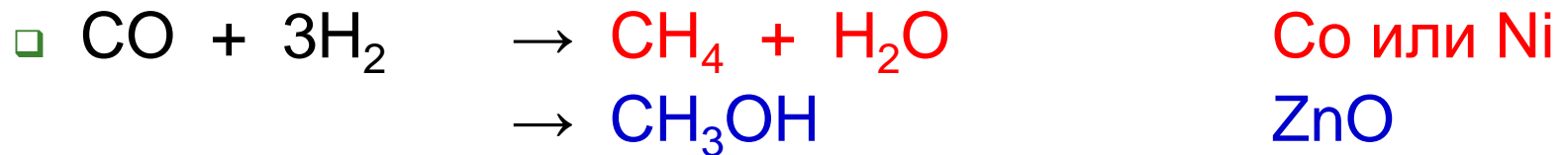
# Влијание на катализатори

- супстанции кои ја забрзуваат реакцијата, а на крај остануваат хемиски непроменти
  - јони  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,
  - метали  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$
  - метални оксиди  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$
  - координативни соединенија
  - соли (Луисови к.)  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$
  - вода



# Својства на катализаторите

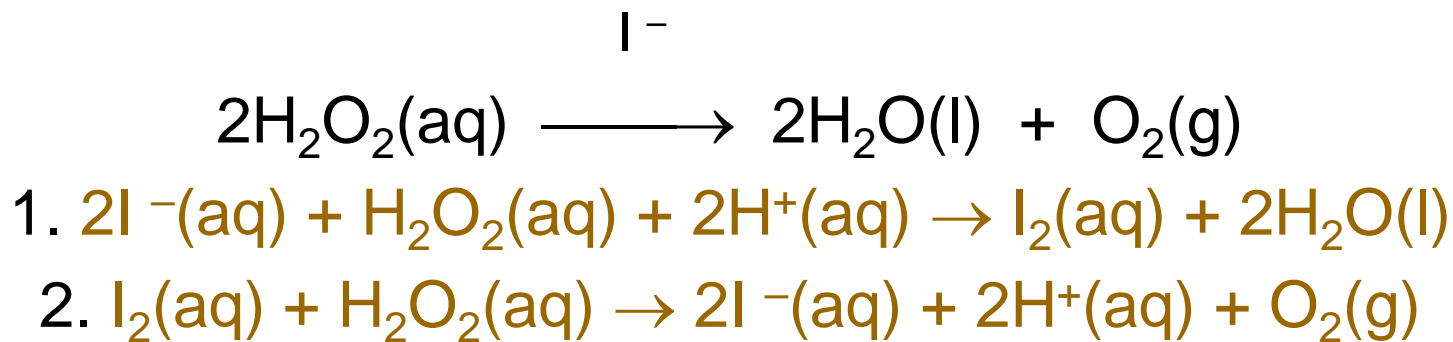
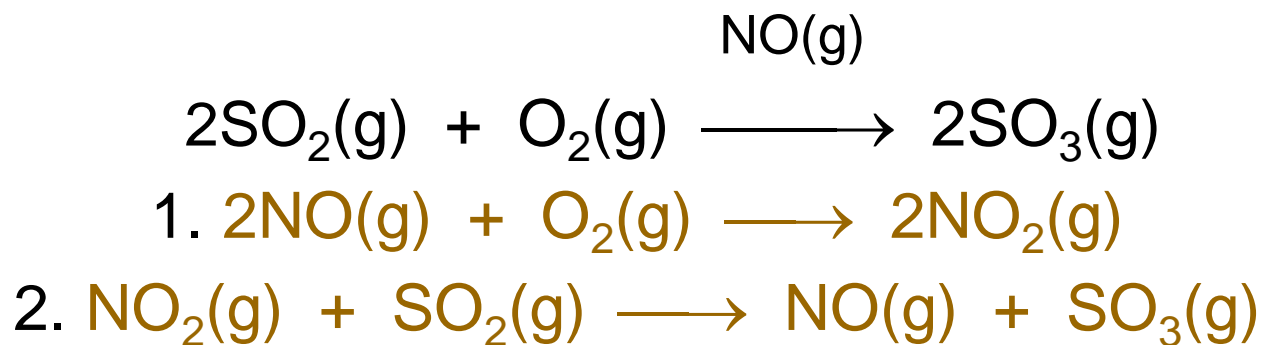
- неопходно е мало количество
- на крај на реакцијата, хемиски непроменети
- селективни

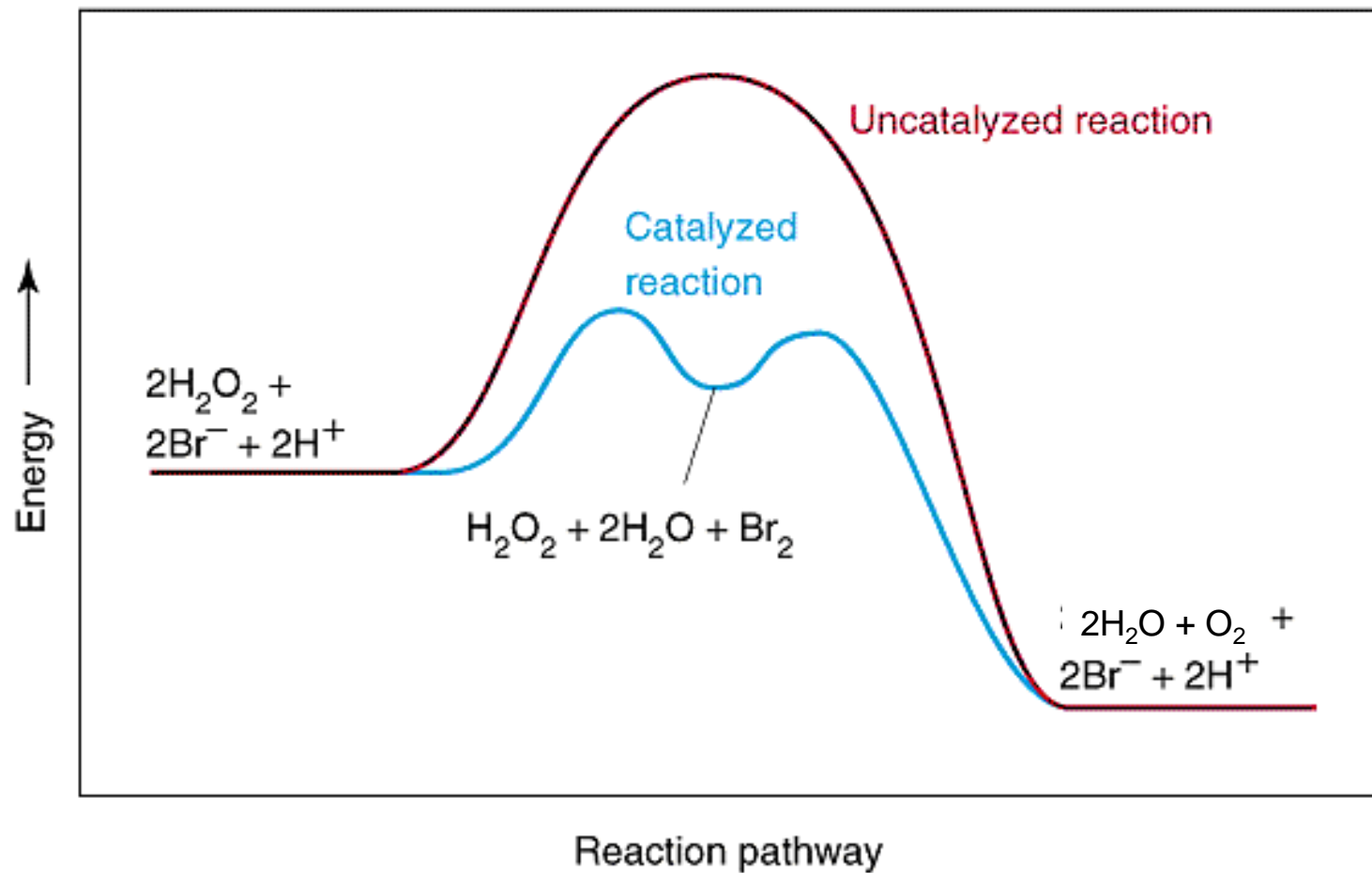


- специфични
- не се менува  $\Delta G$  на реакцијата
- се менува механизмот,  $E_a$
- константата на рамнотежа  $K$ , останува иста

## Хомогена катализа

- катализаторот е во иста фаза како и реактантите





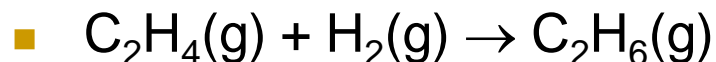
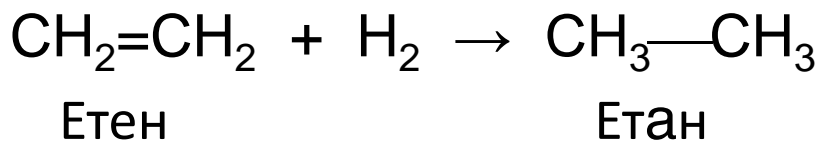
# Хетерогена катализа

- Катализаторот и реактантите се во различни фази
  - Обично катализаторот е во цврста, реактантите во гасна
    - каталитички конвертор во автомобили
  - Првата фаза е адсорпција (реактантот се сврзува на површината на катализаторот)
  - Адсорбираните атоми или јони се многу реактивни
  - Молекулите се адсорбираат на активни центри на површината на катализаторот

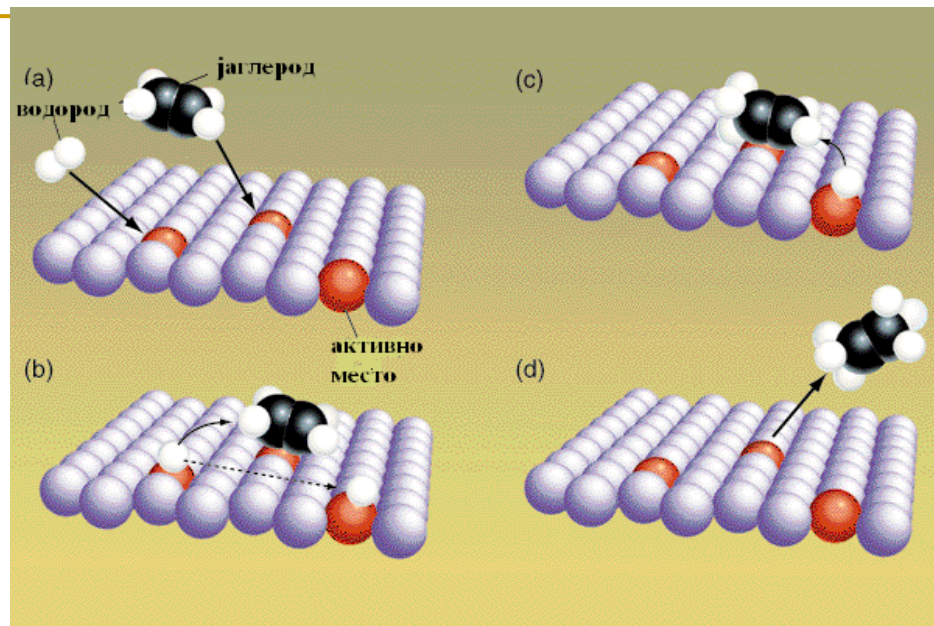
Каталитички конвертор  
во автомобили



## Хетерогена катализа

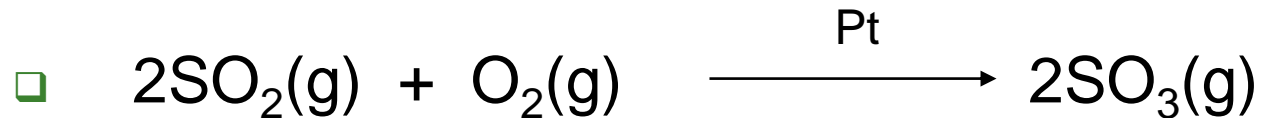


- Реакцијата е многу спора во отсуство на катализатор
- Во присуство на метален катализатор (Ni, Pt или Pd) реакцијата се одвива брзо на собна температура
- Прво молекулите на етен и на водород се адсорбираат на активните центри на металната површина
- Се раскинува H-H врската и H атомите мигрираат на металната површина
- Кога еден H атом ќе се судри со молекула на етен на површината се раскинува C-C  $\pi$  врската и се образува една C-H  $\sigma$  врска
- Образуваниот  $\text{C}_2\text{H}_6$  се десорбира од површината
- Кога етенот и водородот се адсорбирани на површината потребна е помала енергија за раскинување на врските и енергијата на активација на реакцијата е намалена



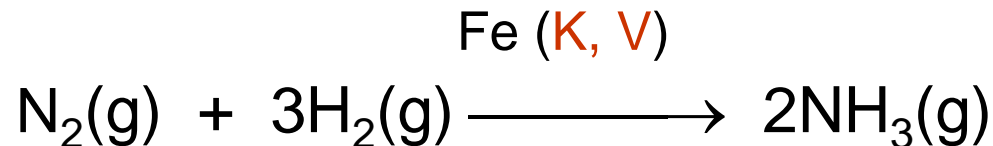
# Инхибитори и промотори

- Инхибиторите, присутни во мали количини, ја намалуваат активноста или потполно го уништуваат катализаторот



- инхибитори за платина:  $\text{As}_2\text{O}_3$ , C како и многу метали

- Промоторите, присутни во мали количини, ја зголемуваат активноста на катализаторот



# Ензими - биокатализатори

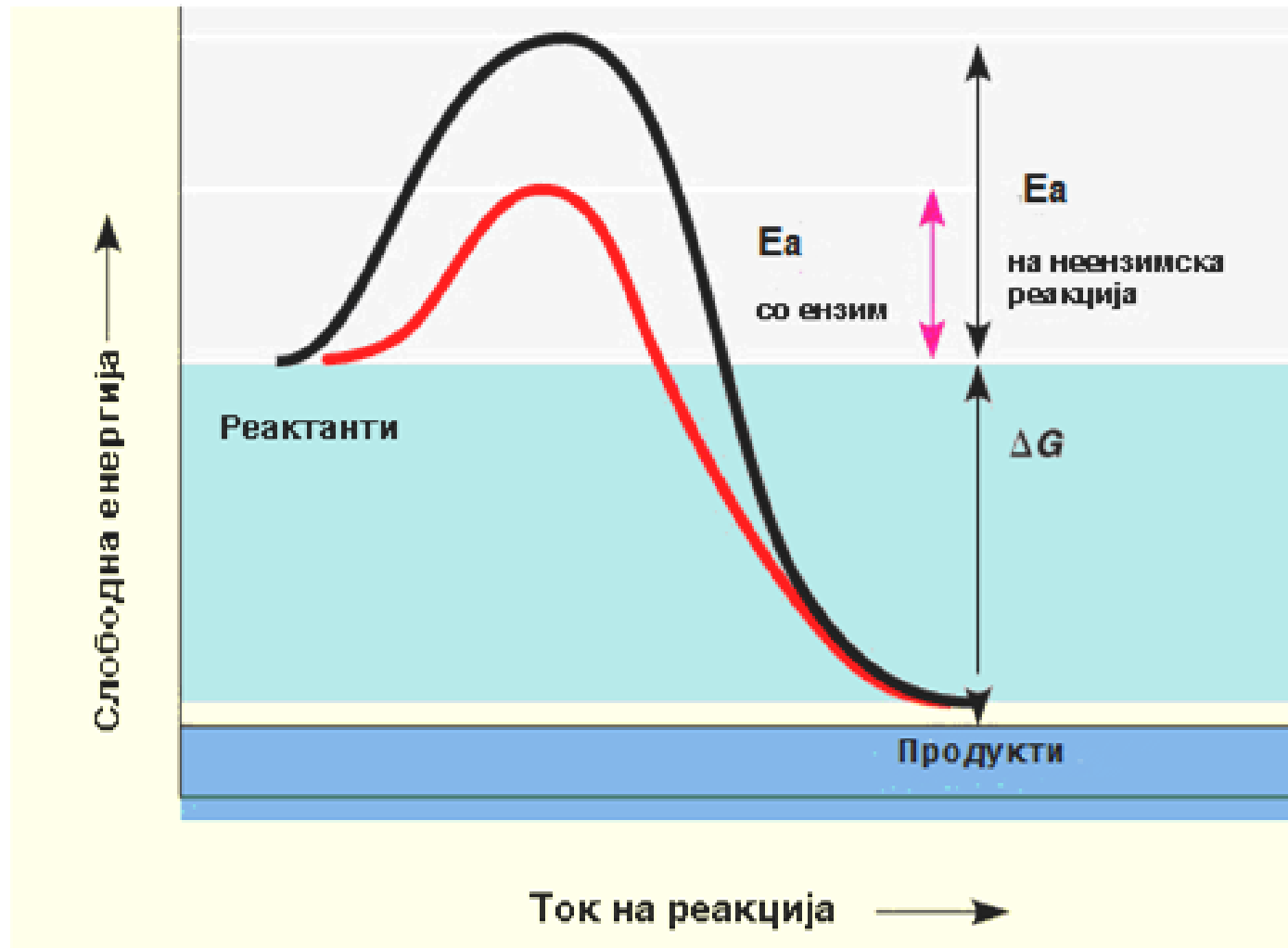
- Едноставни протеини
  - пепсин, трипсин
- Кофактори
  - $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , ретко едновалентни како  $K^+$
- Сложени протеини
  - апоензими (протеински дел)
  - коензими (мала моларна маса, Н-врски, често витамини)
    - простетичка група (ковалентно сврзана, дел на ензимот)
  - холоензим: каталитички активниот ензим
- Активен центар

# Каталитички својства на ензимите

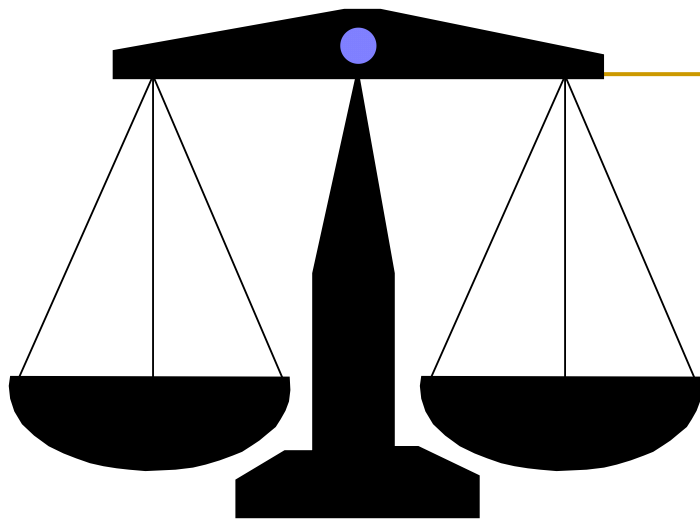
- Сите карактеристики на хемиските катализатори
- Висока молекулска активност (при дадено  $c$ ,  $pH$ ,  $T$ )
  - $10^3 - 10^7$  молекули/min
- Голема специфичност (апсолутна специфичност)
- Стереохемиска специфичност !!!
  - L-лактат дехидрогеназа делува само на L-лактат, а не делува на D-лактат



# Енергетика на ензимските реакции

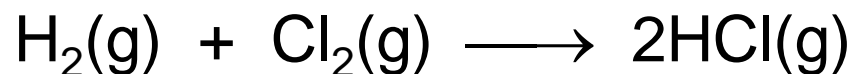


# Хемиска рамнотежа

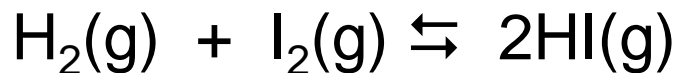
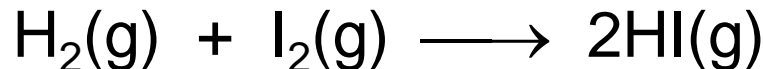


# Конечни и реверзибилни реакции

- конечни – иреверзибилни

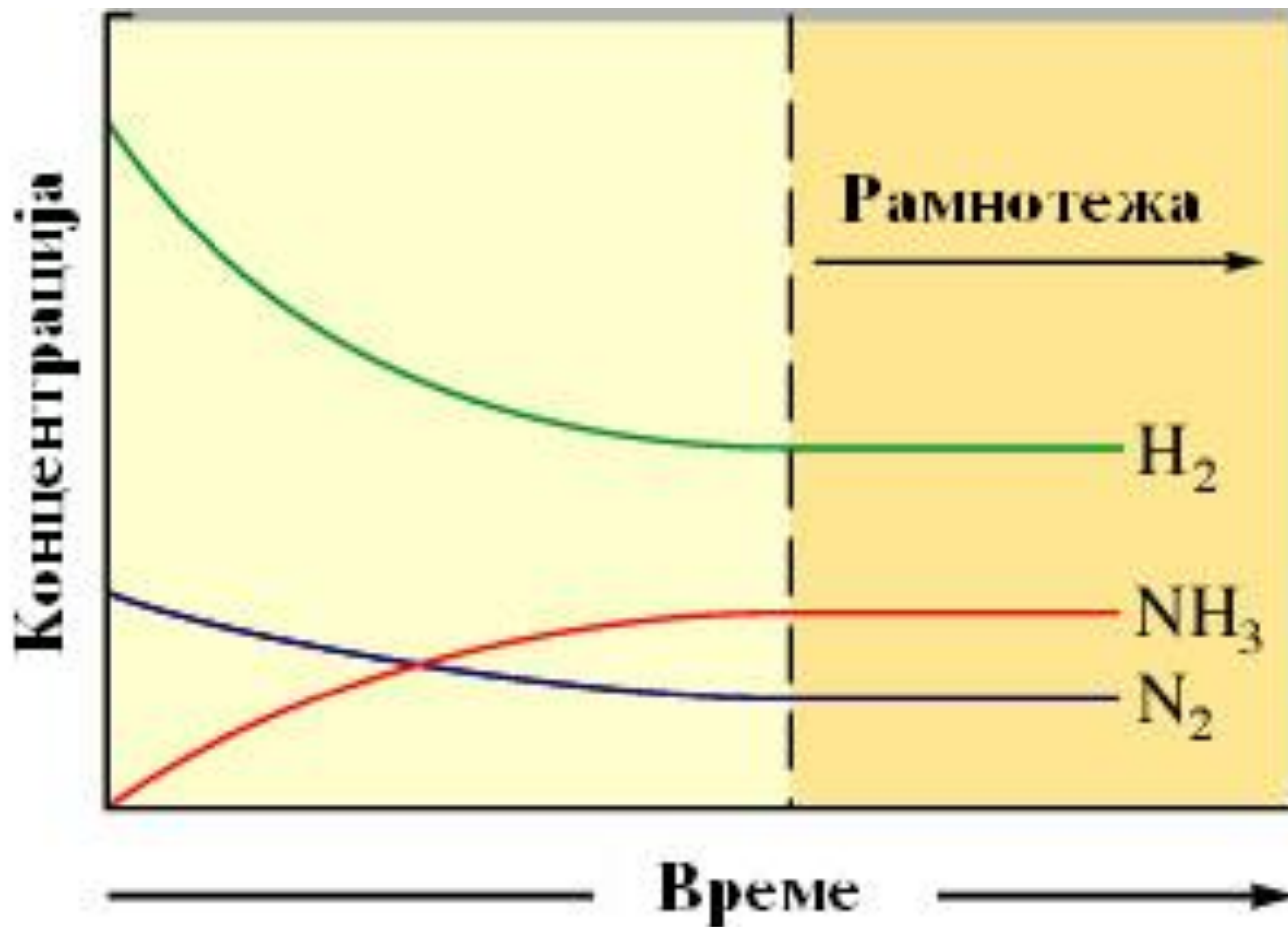
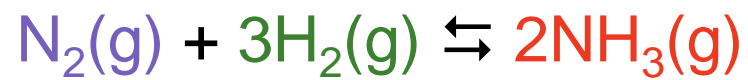


- повратни – реверзибилни



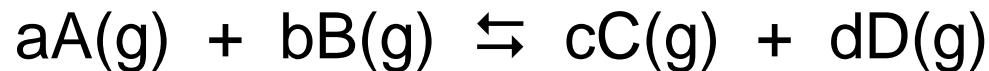
појдовна  
реакција

повратна (реверзна)  
реакција



# Рамнотежа во хомогени системи

- Гасови или раствори.



- Gouldberg & Waage од законот за дејство на масите

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad v_2 = k_2[C]^c[D]^d$$

$$v_1 = v_2$$



$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{закон за хемиска рамнотежа } K_c \quad K_p$$

# Рамнотежа во хомогени системи

- Единиците за  $K$  зависат од стехиометриските коефициенти на реактантите и продуктите во реакцијата
- Кај гасовите  $K_c$  и  $K_p$  не се идентични (само ако  $\Delta n=0$ )
- $K$  зависи од  $T$

# Рамнотежа во хомогени системи

- Ако  $K \gg 1$ , во рамнотежата доминираат продуктите  
$$\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2\text{(g)}$$
  $K_c = 4,57 \cdot 10^9$
- Ако  $K \ll 1$ , во рамнотежата доминираат реактантите  
$$\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO(g)}$$
  $K_c = 4,57 \cdot 10^{-4}$
- Ако  $K \cong 1$ , концентрациите на продуктите и реактантите се со приближни вредности

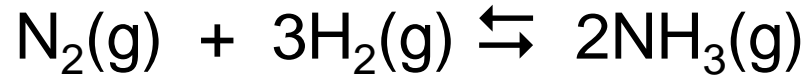
# Влијание на промена на условите врз системи во рамнотежа

- **LeChâtelier:** ако се смени некој од надворешните услови, ќе се воспостави нова рамнотежа така да се спротивстави на промената
  - Промена на концентрација
  - Промена на притисок и волумен
  - Промена на температура (се менува  $K$ )



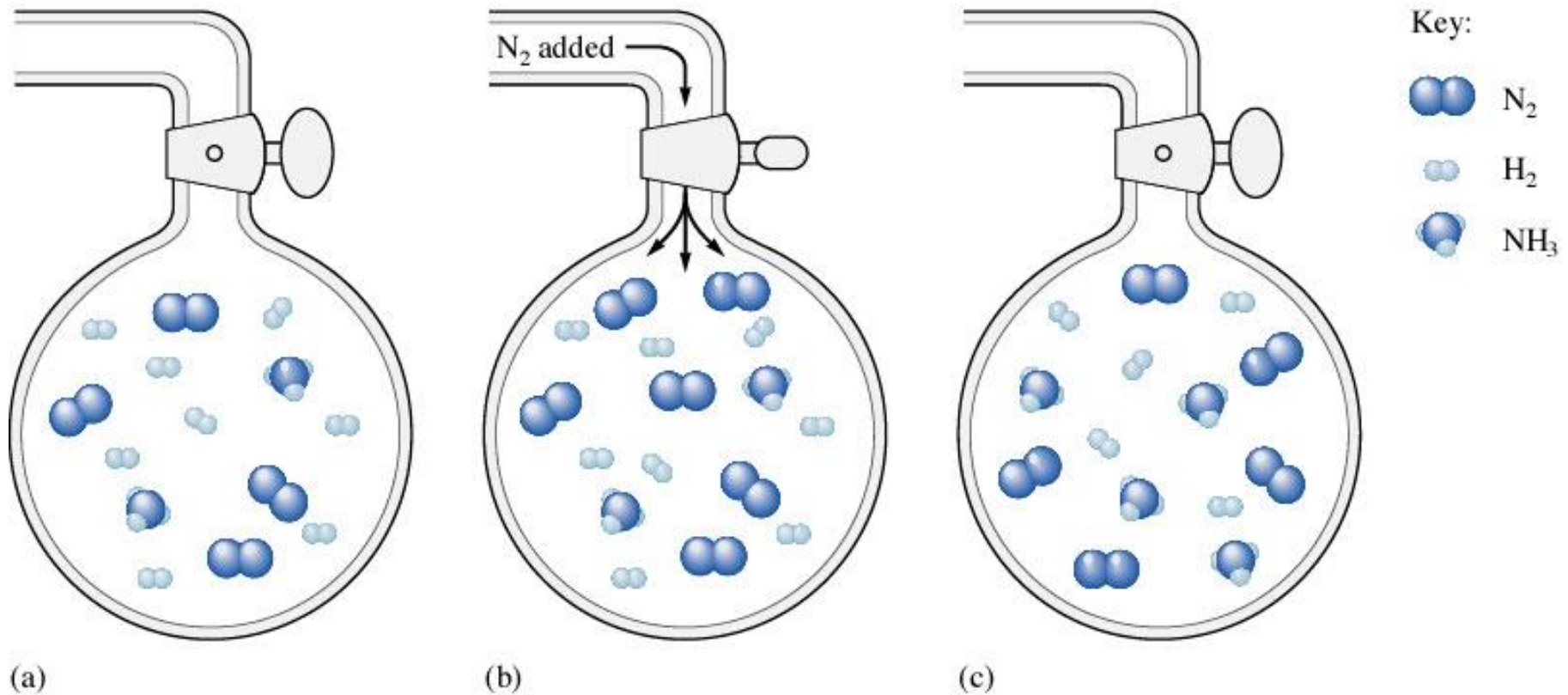


# Промена на концентрација

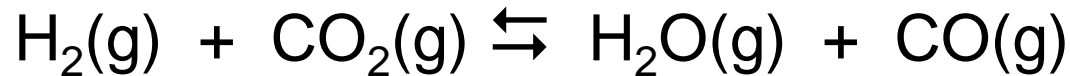
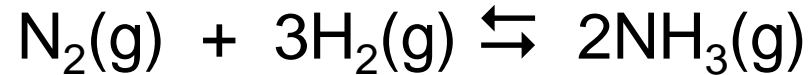


- Што се случува ако се намали концентрацијата на реактантите?
- Што се случува ако се зголеми концентрацијата на реактантите?
- Што ако се отстранува продуктот?
  - Приносот станува квантитативен !!!

# Влијание на додавање $N_2$ на рамнотежен систем при синтеза на амонијак

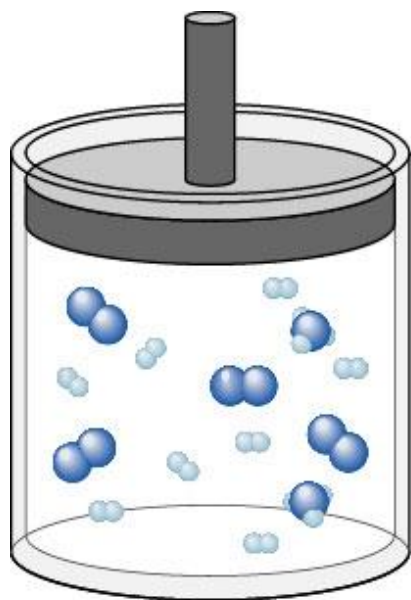


# Промена на притисок и волумен

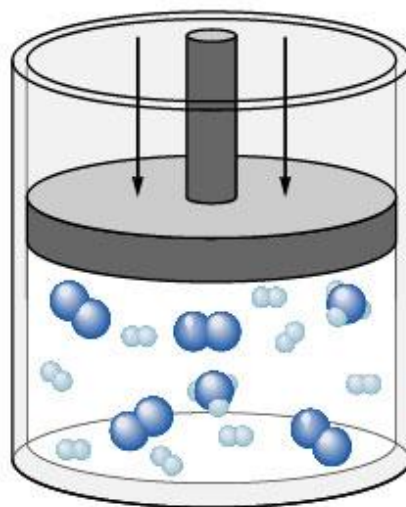


- Какви промени настануваат ако се смени притисокот/волуменот на некои од учесниците во наведените реакции?

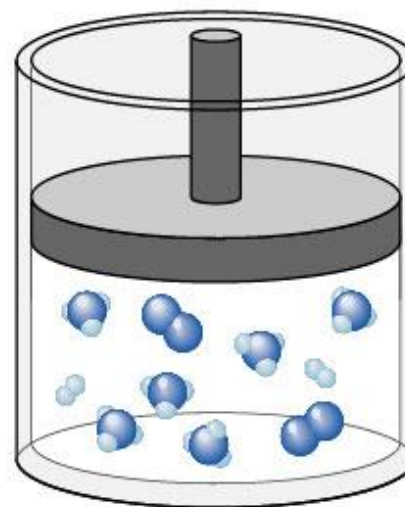
# Влијание на промената на волуменот на рамнотежен систем при синтеза на амонијак



(a)

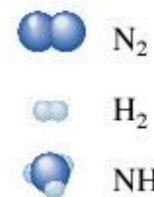


(b)



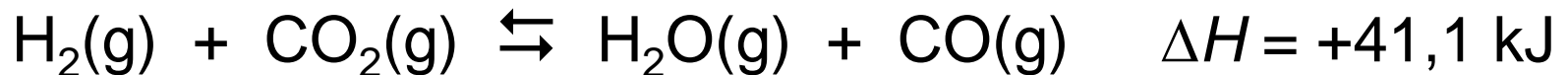
(c)

Key:



# Промена на температурата

- За да се предвиди влијанието на температурата мора да се знае дали процесот е ендотермен или егзотермен



- Да се предвиди како ќе биде промената на рамнотежата во наведените процеси ако се зголеми температурата? Ако се намали?

# Промена на температурата

=>

- Кај егзотермните реакции зголемувањето на температурата ги фаворизира реактантите – се намалува  $K$
- Кај ендотермните реакции зголемувањето на температурата ги фаворизира продуктите – се зголемува  $K$

---

# Влијание на катализатори врз положбата на рамнотежа

- Забрзуваат постигнување на рамнотежата, но не и вредноста на  $K$
  - Истото важи и за ензимите. Во организмот и во случај да е процесот реверзибилен, обично продуктот се троши – се отстранува и рамнотежата е секогаш поместена на десно.
-

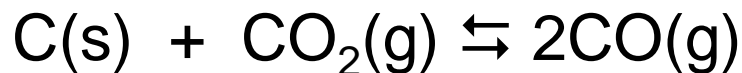
# Рамнотежа во хетерогени системи

- Учесниците во цврста агрегатна состојба не влегуваат во математичкиот израз:



$$K_c = [\text{CO}_2] \qquad K_p = p(\text{CO}_2)$$

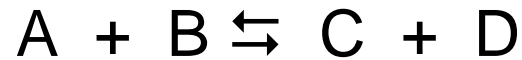
- Какво е влијанието на промена на притисокот во следниве процеси:





# Слободна енергија и константа на рамнотежа

- За општата хемиска реакција:



$\Delta G$  е дадена со изразот (за дадена температура):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

- Во рамнотежа,  $\Delta G = 0$        $0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

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

# Слободна енергија и константа на рамнотежа

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

$R$ - гасна константа ( $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  - температура

- Колку е **понегативна** вредноста на  $\Delta G^0_r$ , толку е поголема вредноста на  $K$
- Овозможува од  $K$  (која може да се определи експериментално) да се пресмета  $\Delta G^0$

$K_c > 1$        $\Delta G^0 < 0$       реакцијата е спонтана

$K_c < 1$        $\Delta G^0 > 0$       обратната реакција е спонтана

$K_c = 1$        $\Delta G^0 = 0$       реакцијата е во рамнотежа

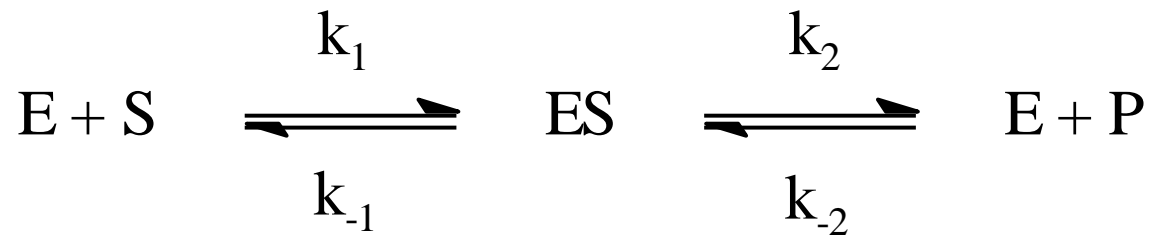
---

# Кинетика на ензимските реакции

- Врз брзината на ензимските реакции влијаат истите фактори кои влијаат на хемиските реакции:
    - Концентрација
    - pH
    - Температура
-

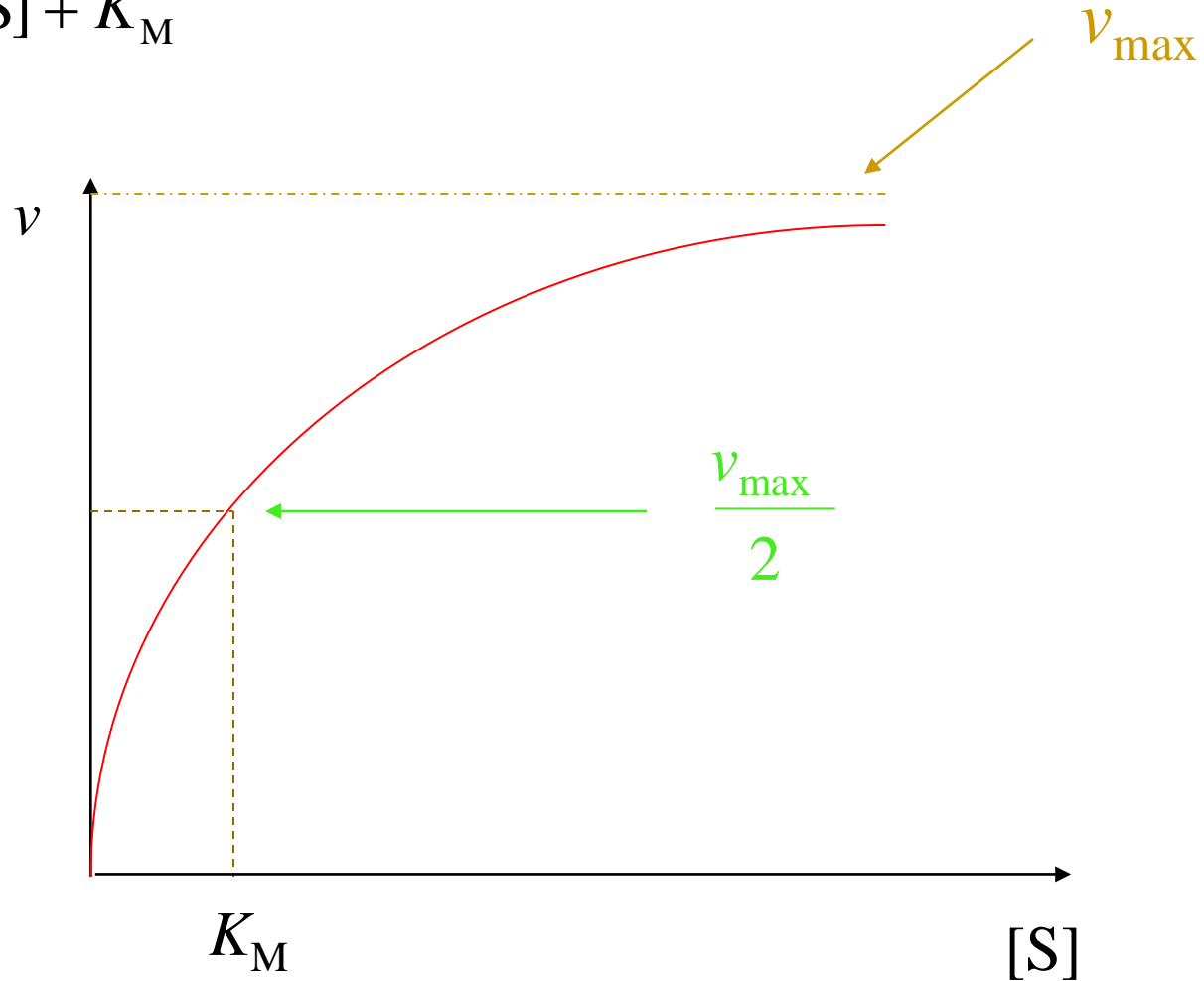
# Влијание на концентрацијата врз брзината на ензимските реакции

- *A. J. Brown & V. Henri* 1902
- *Michaelis & Menten* 1913



$$v = v_{\max} \cdot \frac{[\text{S}]}{[\text{S}] + K_M}$$

$$v = v_{\max} \cdot \frac{[S]}{[S] + K_M}$$



3a  $v = \frac{1}{2} v_{\max}$ ,  $K_M = [S]$

# Влијание на рН врз брзината на ензимските реакции

- рН има големо влијание врз брзината
- Оптимална активност за повеќето ензими е при рН = 6-8
- Има и исклучоци
  - пепсин                      2
  - аргиназа                    10

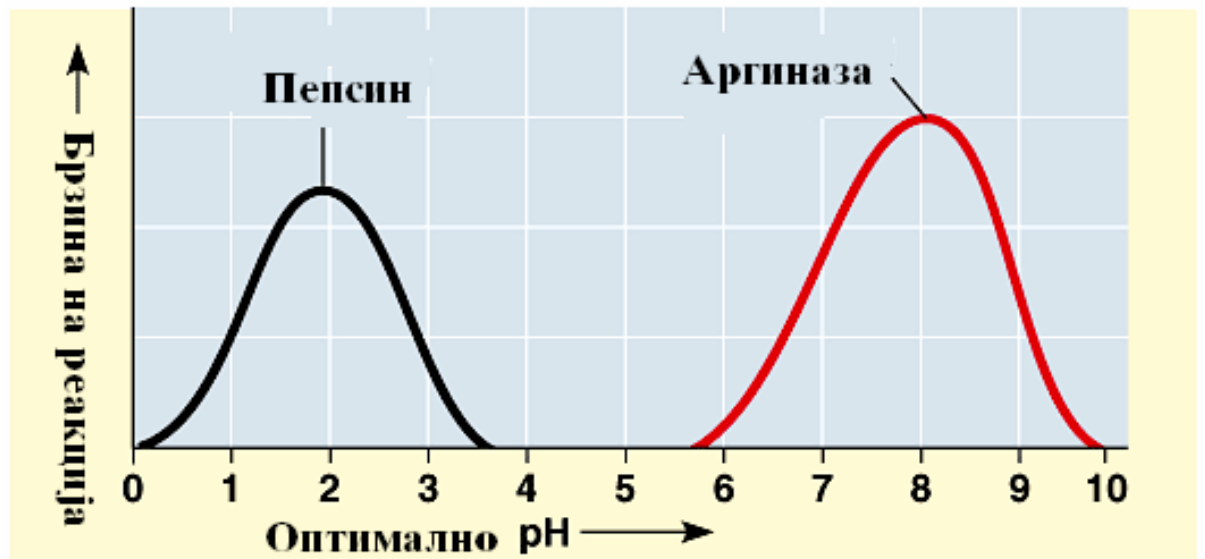
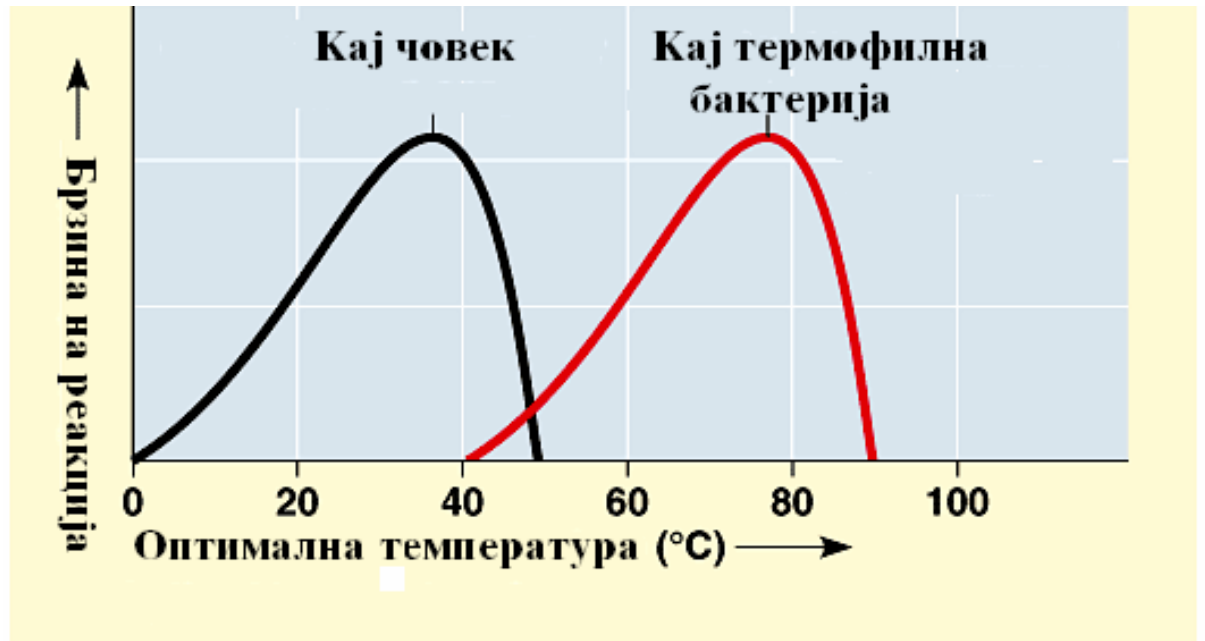
---

## Влијание на температурата врз брзината на ензимските реакции

- **Оптимална температура** за најголем број ензими е 40 - 50 °C
  - Ако се зголеми  $T$  се денатурираат
  - Има и исклучоци
    - растителна уреаза: 60 °C
  - На 0 °C практично се неактивни
-

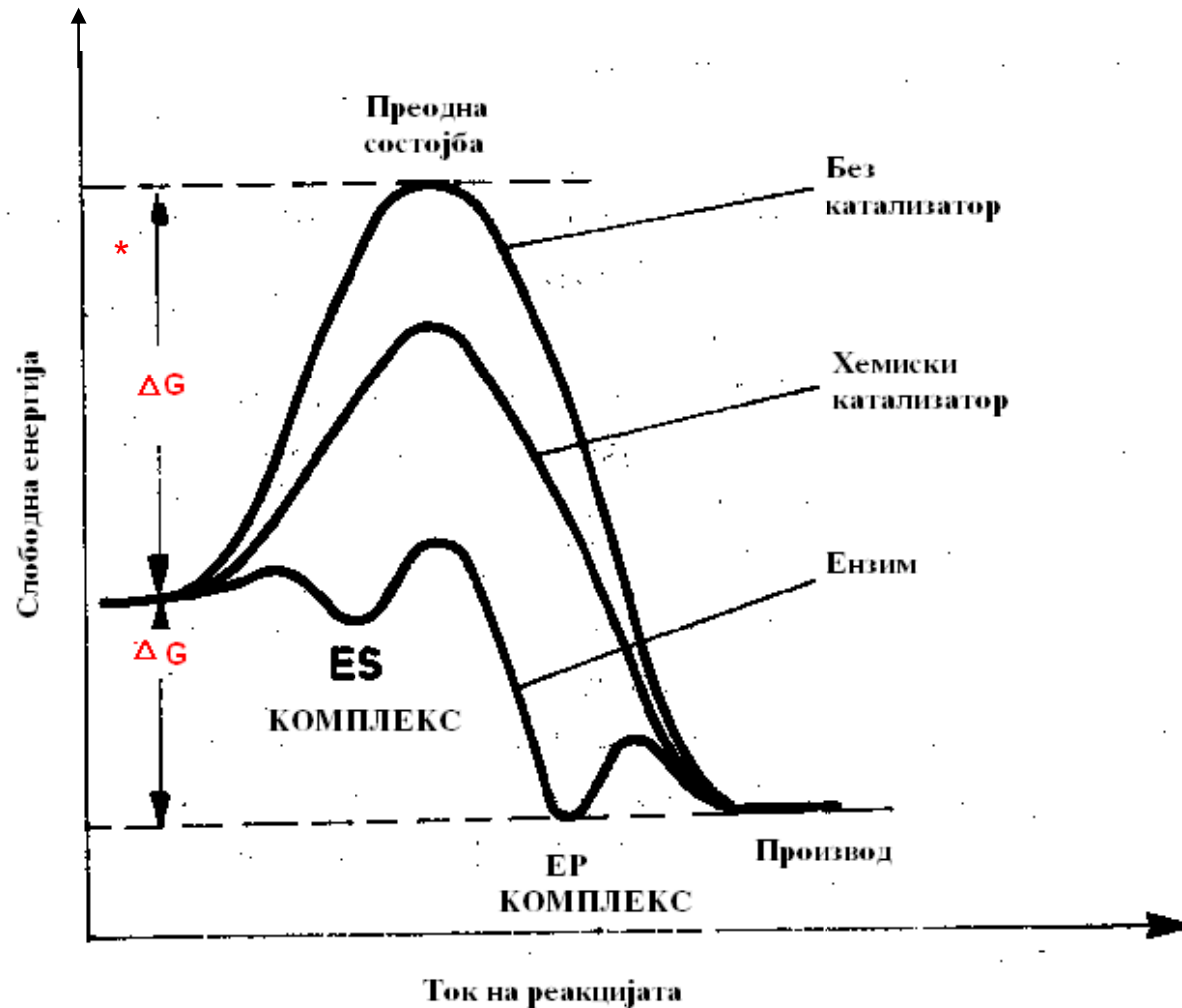
Влијание на:

pH и T °C





# Енергетика на катализирана неензимска и ензимска реакција



---

# Литература

1. **ОПШТА И ОРГАНСКА ХЕМИЈА за студенти по медицина.**  
**Крстевска М, Алабаковска С, Ефремова Аарон С, Лабудовиќ Д, Цековска С. Универзитет „Св. Кирил и Методиј”, Медицински факултет, Скопје, 2014; стр. 118-147**
-