

## **ТЕМА 5. Химическая кинетика и катализ. Элементы химической кинетики. Катализ и катализаторы.**

### **Цель занятия:**

Развитие и закрепление знаний законов и основных понятий химической кинетики (скорость, константа скорости, энергия активации, порядок и молекулярность реакций); оценки влияния различных факторов на скорость протекания реакций; приобретение экспериментальных навыков изучения зависимости скорости реакции от концентрации.

Формирование теоретических основ и практических навыков химической кинетики как научной базы изучения скоростей и механизмов метаболических процессов в организме.

Изучение общих положений и закономерностей гомогенного, гетерогенного, кислотно-основного катализа и особенностей кинетики ферментативных реакций; формирование начальных представлений о патологических нарушениях в организме при изменении активности ферментов; приобретение экспериментальных навыков определения константы скорости реакции.

### **Задачи занятия:**

- 1) В процессе занятия необходимо развить и закрепить у студентов:
  - знание закона действия масс и применять его для определения скорости реакции
  - умение определить молекулярность и порядок реакции и записывать кинетические уравнения первого, второго и нулевого порядков
  - умение оценивать влияние различных факторов на скорость протекания реакций
  - представление об энергии активации для объяснения различных скоростей реакций
- 2) Развить практические умения обращаться с лабораторным оборудованием, проводить химический эксперимент, соблюдая правила техники безопасности.
- 3) Воспитать ценностное отношение к химическим объектам.

### **Мотивационная характеристика необходимости изучения темы:**

Знание закономерностей и механизмов протекания химических реакций, являющихся предметом изучения химической кинетики, имеет большое практическое значение, поскольку в живых организмах протекает множество химических реакций. На основе закономерностей химической кинетики и термодинамики можно прогнозировать протекание во времени биохимических превращений. Все биохимические реакции являются сложными. Практически все процессы метаболизма являются последовательными реакциями (например, метаболизм глюкозы и др.). Пероксидное окисление липидов протекает по механизму цепных реакций. В результате сопряжения с процессами метаболического окисления глюкозы осуществляется большинство

биохимических процессов в организме. Фотохимическими реакциями являются процессы, лежащие в основе действия зрительного анализатора и при образовании загара кожи. Важно знать и влияние различных внешних воздействий на скорость метаболических превращений. Например, аналогично реакциям, протекающим в неживой природе, при повышении температуры человеческого тела в результате какого-либо заболевания скорость биохимических превращений в нем сильно возрастает.

Особый интерес для медиков представляет изучение кинетики ферментативных реакций, поскольку практически все реакции в организме протекают с участием биологических катализаторов-ферментов; кроме того, ферментные препараты используются в терапии многих заболеваний.

Скоростью реакций, проходящих в организме, в значительной степени обусловлено действие различных лекарственных веществ. При хранении лекарственных препаратов протекают химические реакции, скорость которых определяет срок годности лекарств. Медицинская дисциплина "фармакокинетика" изучает закономерности всасывания лекарственных веществ в кровь, распределения их по органам и тканям, метаболизма и выведения из организма. С этой целью через определенные интервалы времени определяют содержание лекарственных препаратов и их метаболитов в различных биологических жидкостях и органах организма. На основании таких данных определяются доза и режим назначения, а также токсическое действие лекарственных веществ и других биологически активных веществ.

#### **Вопросы для самоподготовки:**

Ознакомиться с решением типовых задач (см. Н.Л.Глинка "Задачи и упражнения по общей химии", гл.V.2, стр. 86-91).

1. Решить задачи (из Н.Л.Глинка "Задачи и упражнения по общей химии", гл.V.2) №331, 332, 334, 335, 340.
2. Константа скорости мономолекулярной реакции равна  $8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ . Вычислите время, за которое начальная концентрация реагента уменьшится на  $\frac{1}{4}$ .
3. Некоторая реакция первого порядка прошла на 34,5% за 4,9 мин. ( $T = 298\text{K}$ ). Рассчитайте константу скорости этой реакции.

#### **Вопросы для аудиторного контроля знаний:**

Химическая кинетика и катализ. Элементы химической кинетики.

Цель и задачи химической кинетики. Химическая кинетика как основа для изучения скоростей и механизмов биохимических процессов. Реакции простые и сложные, гомогенные и гетерогенные. Скорость гомогенных химических реакций и методы ее измерения.

Зависимость скорости реакции от концентрации. Кинетические уравнения. Константа скорости реакции. Порядок реакции. Закон действующих масс для скорости реакции. Кинетические уравнения реакций нулевого, 1-го и 2-го порядков. Период полупревращения: важность показателя для фармакологии и анестезиологии. Молекулярность реакций. Кинетический

метод определения активности ферментов в сыворотке крови: диагностическая ценность, область применения.

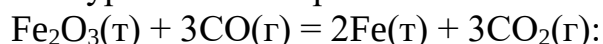
Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции. Энергетические диаграммы экзо- и эндотермических реакций. Энергетический барьер реакции. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Понятие о теориях активных соударений и переходного состояния. Основы методов вычислительной химии, позволяющих предсказывать строение переходного комплекса.

Понятие о кинетике сложных реакций: параллельных, последовательных, сопряженных, обратимых, цепных. Фотохимические реакции.

Катализ и катализаторы. Механизм гомогенного и гетерогенного катализа. Энергетическая диаграмма каталитической реакции. Ферменты как биологические катализаторы, особенности их действия. Общая схема действия ферментов. Ферменты как мишени для разработки лекарственных средств. Строение активных центров металлоферментов. Понятие об изоморфном замещении, металлотоксикозах.

### Тесты для проверки уровня знаний:

1. Укажите кинетическое уравнение скорости химической реакции



а)  $v = 3k[\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot [\text{CO}]^3$       б)  $v = k[\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot [\text{CO}]$       в)  $v = k[\text{CO}]^3$

2. Для какой из реакций увеличение давления системы вдвое будет больше влиять на численное значение скорости ( $v$ ) реакции?



3. От какого фактора зависит энергия активации реакции?

- а) от концентрации реагирующих веществ  
б) от температуры  
в) от природы реагирующих веществ

4. Как изменится скорость реакции  $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$ , если концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  уменьшить в 3 раза, а температуру системы увеличить на  $20^\circ$  (температурный коэффициент скорости  $\gamma$  равен 3)?

- а) не изменится      б) увеличится в 3 раза      в) увеличится в 9 раз

5. Скорость некоторой реакции при  $50^\circ\text{C}$  равна 16 моль/л·с. Определить скорость реакции при  $30^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент скорости реакции ( $\gamma$ ) равен 2.

- а) 4      б) 64      в) 8

### Учебно-исследовательская работа (УИРС):

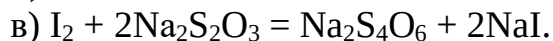
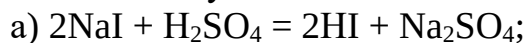
"Определение константы скорости реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода"

**Цель:** Научиться экспериментально определять константу скорости химической реакции, протекающей как реакция I-го порядка.

### Содержание работы:

Реакция протекает по уравнению:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ .

Количество прореагировавшей  $\text{H}_2\text{O}_2$  определяют по эквивалентному количеству выделившегося йода, который определяют титрованием раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  $\text{HI}$  образуется при действии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (взятой в избытке) на иодид натрия. В данном случае имеют место следующие реакции:



Реакции (а) и (в) протекают практически мгновенно, поэтому скорость суммарного процесса определяется скоростью более медленной реакции (б).

### Выполнение эксперимента.

1. В колбу отмерьте 50мл раствора  $\text{NaI}$ , 2,5мл 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и дайте смеси **постоять 5 мин.**
2. Через 5мин. в колбу из бюретки прибавьте 1мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 5 капель раствора крахмала и 5мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
3. Тщательно перемешайте содержимое колбы и отметьте время ( $\tau_0$ ) появления **голубого** окрашивания.
4. **Быстро** прибавьте в колбу из бюретки еще 1мл раствора тиосульфата натрия, перемешайте до исчезновения голубого окрашивания и отметьте, через какое время ( $\tau_1$ ) вновь появится такое же окрашивание. Так повторите 4 раза, отмечая время ( $\tau_2$ ,  $\tau_3$  и т.д.) в секундах (**с момента  $\tau_0$** ).
5. После этого в колбу внесите 3 капли раствора молибдата аммония и прибавляйте из бюретки в содержимое колбы (титруйте) раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до исчезновения желто-бурой окраски.
6. Отметьте по бюретке (*считая с самого начала работы*) общее число мл (А) раствора тиосульфата натрия.
7. Для каждого промежутка времени ( $\tau_1 - \tau_4$ ) с точностью до **третьей** значащей цифры вычислите константу скорости (К) по уравнению:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{A-1}{(A-1)-X}$$

где А - 1 - начальная концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;

Х - количество прореагировавшей  $\text{H}_2\text{O}_2$

(для  $\tau_1$  Х = 1, для  $\tau_2$  Х = 2 и т.д.);

τ - время в секундах (начиная от  $\tau_0$ );

8. Результаты измерений занесите в таблицу по форме:

| Время (τ) от начала опыта до появления <b>каждого</b> голубого окрашивания, с | Время появления голубого окрашивания (астрономическое время) | Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл прореагировавшего к данному моменту времени (Х) | Константа скорости, К, с <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
|                                                                               |                                                              |                                                                                                       |                                        |

9. Вычислите среднее значение константы скорости и сделать выводы.

**Задания для самостоятельной работы:**

1. Как записать в общем виде закон действующих масс для скорости химической реакции?
2. В каких случаях скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов?
3. От каких факторов, кроме концентрации, зависит скорость химических реакций?
4. Какое уравнение отражает зависимость скорости реакции от температуры?
5. Что характеризует предэкспоненциальный множитель  $A$ , входящий в уравнение Аррениуса?
6. Что такое энергия активации реакции?
7. Как связана энергия активации со скоростью реакции?
8. Написать выражение скорости химических реакций, протекающих между:
  - а) водородом и кислородом,
  - б) азотом и водородом,
  - в) оксидом азота (II) и кислородом,
  - г) алюминием и кислородом.
9. Каков физический смысл константы скорости реакции? Какие факторы влияют на ее величину?
10. Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению константы скорости химической реакции:
  - а) изменение давления,
  - б) изменение температуры,
  - в) изменение объема реакционного сосуда,
  - г) изменение концентрации реагирующих веществ?
11. Можно ли по сумме стехиометрических коэффициентов судить о молекулярности и порядке реакции? Ответ мотивируйте.
12. Что такое температурный коэффициент скорости реакции? Как зависит его величина от значения энергии активации?
13. Приведите примеры параллельных и последовательных реакций, протекающих в организме.
14. Объясните, каков порядок и молекулярность изучаемой реакции? Почему в данном случае порядок и молекулярность не совпадают?
15. Сформулируйте сущность метода определения  $K$  скорости реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода и порядка данной реакции. Приведите химизм протекающих процессов.
16. Для чего в реакционную смесь добавляют молибдат аммония? Влияет ли концентрация его на скорость окисления иодоводородной кислоты?
17. В чем выражается отличие ферментов от химических катализаторов и как зависит скорость ферментативных реакций от температуры, pH среды, концентрации фермента и субстрата?
18. Будет ли изменяться при введении в систему катализатора:

- а) константа скорости реакции;
- б) скорость реакции;
- в) константа химического равновесия;
- г) время достижения состояния равновесия;
- д) выход продуктов реакции  $A + B \leftrightarrow AB$ ;
- ж) состав продуктов реакции?

19. Чем объясняется повышение скорости реакции при введении в систему катализатора:

- а) увеличением кинетической энергии молекул;
- б) возрастанием числа столкновений;
- в) ростом числа активных молекул;
- г) уменьшением энергии активации?

20. Объясните с позиций ферментативного катализа почему увеличение температуры тела на  $5^{\circ}\text{C}$  приводит как правило, к необратимым изменениям в организме человека, а снижение температуры на  $10^{\circ}\text{C}$  (например, при хирургических операциях) - нет?

### **Список литературы:**

Основная:

1. Общая химия: учебное пособие / С.В.Ткачѳв, В.В.Хрусталѳв. – Минск: Вышѳйшая школа, 2020. – гл.5.

2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для студентов мед., биол., агрон., ветеринар., экол. вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под ред. Ю. А. Ершова. – 10-е изд., перераб. и доп. - Москва: Юрайт, 2014. - гл.9 (9.1-9.8);

3. Общая и бионеорганическая химия : пособие для студентов учреждений высш. образования, обучающихся по специальностям: 1-79 01 01 «Лечебное дело», 1-79 01 02 «Педиатрия», 1-79 01 07 «Стоматология», 1-79 01 08 «Фармация» / В. П. Хейдоров [и др.] ; М-во здравоохранения Республики Беларусь, УО «Витебский гос. ордена Дружбы народов мед. ун-т» ; под ред. В. П. Хейдорова. - Витебск : [ВГМУ], 2023. – глава 2.

Дополнительная:

1. Болтromeюк, В.В. Общая химия: пособие для студентов обучающихся по специальностям 1-79 01 01 «Лечебное дело», 1-79 01 02 «Педиатрия», 1-79 01 04 «Медико-диагностическое дело», 1-79 01 05 «Медико-психологическое дело», 1-79 01 06 «Сестринское дело» / В.В. Болтromeюк. – Гродно: ГрГМУ, 2020. – 576 с.