

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:

Предмет 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 в рамках стоматологии. 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.

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, применяемых в стоматологии. Строение активных центров металлоферментов, понятие о металлотоксикозах.

Тесты для проверки уровня знаний:

1. Укажите кинетическое уравнение скорости химической реакции
$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{CO}(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{т}) + 3\text{CO}_2(\text{г})$$

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?

а) $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{г})$ б) $2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{г})$
в) $\text{C}(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г})$
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 H_2 и I_2 уменьшить в 3 раза, а температуру системы увеличить на 20° (температурный коэффициент скорости γ равен 3)?

а) не изменится б) увеличится в 3 раза в) увеличится в 9 раз
5. Скорость некоторой реакции при 50°C равна 16 моль/л·с. Определить скорость реакции при 30°C , если температурный коэффициент скорости реакции (γ) равен 2.

а) 4 б) 64 в) 8

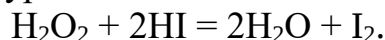
Учебно-исследовательская работа (УИРС):

"Определение константы скорости реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода"

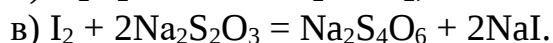
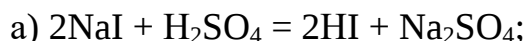
Цель: Научиться экспериментально определять константу скорости химической реакции, протекающей как реакция I-го порядка.

Содержание работы:

Реакция протекает по уравнению:



Количество прореагировавшей H_2O_2 определяют по эквивалентному количеству выделившегося йода, который определяют титрованием раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. HI образуется при действии H_2SO_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 NaI , 2,5мл 1М раствора H_2SO_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 H_2O_2 .
3. Тщательно перемешайте содержимое колбы и отметьте время (τ_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 (τ_1) вновь появится такое же окрашивание. Так повторите 4 раза, отмечая время (τ_2 , τ_3 и т.д.) в секундах (**с момента τ_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 (A) раствора тиосульфата натрия.
7. Для каждого промежутка времени ($\tau_1 - \tau_4$) с точностью до **третьей** значащей цифры вычислите константу скорости (K) по уравнению:

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

где $A - 1$ - начальная концентрация H_2O_2 ;

X - количество прореагировавшей H_2O_2

(для τ_1 $X = 1$, для τ_2 $X = 2$ и т.д.);

τ - время в секундах (начиная от τ_0);

8. Результаты измерений занесите в таблицу по форме:

Время (τ) от начала опыта до появления каждого 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 (X)	Константа скорости, K, с^{-1}

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 К 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°C приводит как правило, к необратимым изменениям в организме человека, а снижение температуры на 10° С (например, при хирургических операциях) - нет?

Список литературы:

Основная:

1. Общая химия: учебное пособие / С.В.Ткачёв, В.В.Хрусталёв. – Минск: Вышэйшая 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.