

ЗАНЯТИЕ №

ТЕМА: ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Медико-биологическое значение: Многие биохимические процессы в организме можно рассматривать как обратимые по направлению реакции. Среди них такие жизненно-важные процессы, как связывание гемоглобином кислорода, перенос диоксида углерода и транспортная роль белков, гидролиз универсального источника энергии для организма - АТФ и др. Зная константу равновесия можно дать качественную оценку направления многих биохимических превращений в организме для медицинской диагностики. В соответствии с принципом Ле-Шателье можно прогнозировать многие нарушения в организме, вызываемые изменением температуры, давления и концентрации метаболитов; регулировать многие биохимические и физиологические процессы. В частности, понимать влияние изменений парциального давления кислорода на процесс переноса его в организме; смещение равновесий буферных систем на постоянство pH биологических жидкостей и тканей; распределение ионов по обе стороны биологических мембран (равновесие Доннана); действие радиоактивного иона стронция, связанное с равновесным процессом замещения кальция - основного компонента костной ткани - на стронций. Резкое смещение химических равновесий в организме может вызвать смерть.

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. Ферменты, содержащиеся в слюне (около 50), оказывают влияние на проницаемость эмали для различных веществ, в том числе и лекарственных препаратов. Например, фосфатазы, катализирующие расщепление органических эфиров фосфорной кислоты, играют важную роль в минерализации тканей зуба, а также в течении физиологических процессов в тканях полости рта.

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.

Изучение темы необходимо будущему врачу для успешного усвоения многих вопросов биохимии, фармакологии, физиологии, терапии.

Цель занятия: Развитие знаний и системного подхода к рассмотрению равновесных процессов, имеющих медико-биологическое значение; формирование навыков определения направления и глубины протекания химических и биохимических процессов при различных воздействиях на систему и экспериментального изучения смещения химического равновесия.

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.

К занятию необходимо:

1. ИЗУЧИТЬ следующие программные вопросы: Химическое равновесие. Обратимые и необратимые по направлению реакции. Константа химического равновесия и способы ее выражения: K_p , K_c , K_a . Предмет и основные понятия химической кинетики. Смещение химического равновесия при изменении температуры, давления и концентрации. Принцип Ле-Шателье. Уравнения изотермы и изобары химической реакции.

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 её измерения.

Зависимость скорости реакции от концентрации. Закон действующих масс для скорости реакции. Константа скорости реакции. Молекулярность реакции. Порядок реакции. Уравнения кинетики реакций 1-го, 2-го и нулевого порядков. Период полупревращения. Молекулярность реакций.

Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции и его особенности для биохимических процессов. Энергетические диаграммы экзо- и эндотермических реакций. Энергетический барьер реакции. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Понятие о теории активных соударений и теории переходного состояния.

Понятие о кинетике сложных реакций: конкурирующих, последовательных, сопряженных, обратимых, цепных. Фотохимические реакции и их роль в жизнедеятельности организмов и окружающей среды.

Катализ и катализаторы. Механизм гомогенного и гетерогенного катализа. Энергетическая диаграмма каталитической реакции. Ферменты как биологические катализаторы, особенности их действия. Общая схема действия ферментов. Уравнение Михаэлиса-Ментен и его анализ.

2. ОЗНАКОМИТЬСЯ с решением типовых задач (см. Практикум по общей химии, стр. 25-27, стр. 51-53, и Н.Л. Глинка "Задачи и упражнения по общей химии", стр. 93, прим.6,7, стр. 86 - 91).

2. РЕШИТЬ задачи (из Н.Л. Глинка "Задачи и упражнения по общей химии", стр. 98 NN 352, 353, 359, 362).

3. 4. ПОДГОТОВИТЬСЯ к выполнению лабораторной работы.

Литература:

/1/ гл. 2, 3; /2/ гл.1, 1.5; /3/ гл.2., 2.3; /4/ гл.3, 17, 18; /5/ гл.V.2.

Учебно-исследовательская работа: (УИРС): "Качественные опыты по химическому равновесию"

Опыт 1. *Смещение химического равновесия при изменении концентрации реагентов.*

Для опыта воспользуемся реакцией образования железа (III) тиоцианата: $\text{FeCl}_3 + 3\text{KNCS} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{NCS})_3 + 3\text{KCl}$ (точнее, в данной реакции получают тиоцианатные комплексы железа (III) с числом тиоцианатных групп у атома железа от 1 до 6).

Железо (III) тиоцианат интенсивно окрашен в красный цвет, раствор FeCl_3 – в желтоватый, а растворы KNCS и KCl бесцветны. При изменении концентрации $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ окраска раствора изменяется, что позволяет визуально установить направление смещения равновесия.

В лабораторном журнале для записи и анализа наблюдений подготовьте таблицу по следующей форме:

Пробирка	Добавлено в пробирку	Наблюдение – изменение интенсивности окраски	Вывод – направление смещения равновесия
1	FeCl_3 (р)		
2	KNCS (р)		
3	KCl (т)		
4	-		

К 20 мл воды в небольшом стакане прибавьте по 1-2 капли насыщенных растворов FeCl_3 и KNCS . Полученный раствор разлейте в четыре пробирки. Затем в 1-ю пробирку прибавьте несколько капель концентрированного раствора FeCl_3 . Что наблюдается? Запишите в таблицу наблюдаемое изменение окраски и укажите направление смещения равновесия (стрелка вправо или влево).

Затем во 2-ю пробирку прибавьте несколько капель концентрированного раствора KNCS . Снова отметьте и запишите в таблицу наблюдаемое изменение окраски и укажите направление смещения равновесия. Наконец, в 3-ю пробирку прибавьте немного кристаллического KCl . Сравните окраску в 3-й пробирке после прибавления KCl с окраской раствора в пробирке 4-й, которую оставьте для сравнения, запишите изменение окраски и укажите направление смещения равновесия. Запишите, соответствуют ли наблюдаемые направления смещения химического равновесия принципу Ле Шателье.

Опыт 2. Смещение химического равновесия при изменении температуры. В стакане вместимостью 250 мл нагрейте воду (почти до кипения). В две пробирки внесите по 4-5 мл раствора крахмала и прибавьте туда же по 3-4 мл раствора диiodа. Запишите наблюдения (цвет образовавшегося раствора). Нагрейте одну из пробирок, опустив её на несколько минут в стакан с горячей водой. Вторую пробирку оставьте для сравнения. Наблюдайте изменение окраски. Как изменяется окраска раствора в нагретой пробирке по сравнению с холодной? Запишите наблюдения в лабораторный журнал. Охладите нагретую пробирку. Что происходит? Запишите уравнение изученного равновесия:



Основываясь на результатах наблюдений, сделайте вывод о направлении смещения равновесия в системе при её нагревании и охлаждении. Исходя из принципа Ле Шателье, ответьте на вопрос – экзо- или эндотермической является реакция образования иодкрахмала и реакция его диссоциации.

В отчете по лабораторной работе запишите также выражения закона действующих масс для изученных равновесий.

Вопросы для самоконтроля подготовленности к занятию
и защиты работы

1. (см. Практикум по общей химии стр. 29, 30, NN 11, 12, 14).
2. Какое состояние является пределом протекания химических и фазовых превращений? Почему оно устойчиво?
3. Назовите термодинамические критерии равновесного состояния.
4. Определите понятие "Стационарное состояние". Чем оно отличается от равновесного?
5. Какое из состояний - равновесное, стационарное характерно для живой клетки?
6. Сформулируйте закон действующих масс для равновесия. От каких факторов зависит и не зависит константа равновесия (природы реагирующих веществ, концентрации, давления, наличия катализатора, температуры)?
7. Каково соответствие между значениями константы равновесия K (> 1 , < 1 , $= 1$) и значениями ΔG^0 (< 0 , > 0 , $= 0$)?
8. В некоторых условиях способность веществ А и В к взаимодействию по реакции $2A + B \leftrightarrow 2C$ характеризуется величиной ΔG^0 , равной $-1,7$ кДж/моль, в других условиях $\Delta G^0 = -33,4$ кДж/моль. В каких условиях:
 - а) константа равновесия реакции больше;
 - б) больше глубина протекания реакции;
 - в) реакция дальше от равновесного состояния?
9. Одной из стадий обмена гликогена является реакция: глюкозо-1-фосфат $\leftarrow$ ~~фосфоглюкомутаза~~ $\rightarrow$ глюкозо-6-фосфат. Рассчитать для нее ΔG^0 если константа равновесия при 25^0C равна 17. Являются ли стандартные условия в данном случае равновесными?
10. Рассчитать константу равновесия процесса оксигенирования гемоглобина при 25^0C , если ΔG^0 реакции равно $-1,56$ кДж/моль.
11. Причиной токсичности оксида углерода (угарного газа) является преобладающая над кислородом способность его связывать гемоглобин: $\text{HbO}_{2(g)} + \text{CO}_{(r)} \rightarrow \text{HbCO}_{(p)} + \text{O}_{2(r)}$
Как помочь больному:
 - а) увеличить (уменьшить) общее давление;
 - б) увеличить (уменьшить) концентрацию или парциальное давление кислорода, например, вынести больного на свежий воздух, использовать кислородную подушку (обратные воздействия)?
12. 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.
13. Каков физический смысл константы скорости реакции? Какие факторы влияют на ее величину?
14. Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению константы скорости химической реакции: а) изменение давления, б) изме-

нение температуры, в) изменение объема реакционного сосуда, г) изменение концентрации реагирующих веществ?

15. Можно ли по сумме стехиометрических коэффициентов судить о молекулярности и порядке реакции? Ответ мотивируйте.

16. Что такое температурный коэффициент скорости реакции? Как зависит его величина от значения энергии активации?

17. Константа скорости взаимодействия глюкозы с гексокиназой равна $3 \cdot 10^9$ л/моль·с. Чему равна скорость реакции при концентрации глюкозы $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, гексокиназы - $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

18. Константа скорости гидролиза пестицида фенулона при 18°C равна $4,3 \cdot 10^{-6}$ мин⁻¹. Исходная концентрация пестицида в пробе воды равна 0,05 моль/л. За какое время концентрация его снизится до 0,01 моль/л?

19. Содержание витамина В₁₂ в крови после инъекции изменяется следующим образом:

Время, час	1	6	72	96
Содержание витамина, мг/кг	0,42	0,37	0,05	следы

Определите период полупревращения витамина в метаболиты и константу скорости.

20. Приведите примеры параллельных и последовательных реакций, протекающих в организме.

УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

Для изучения биологических и медицинских дисциплин учение о растворах имеет основополагающее значение, поскольку растворы играют важную роль в жизни человека. Биологические жидкости являются той средой в живых организмах, в которых протекают все процессы метаболизма (транспорт питательных веществ и лекарственных препаратов, выведение продуктов жизнедеятельности). Лекарственные вещества эффективны лишь в виде растворов или должны перейти в растворенное состояние в организме. Кровь, лимфа, внутриклеточная и спинномозговая жидкости, желудочный сок, желчь и др. - все это водные растворы, имеющие различный химический состав. Поэтому все жизненные процессы, протекающие в живых организмах, регулирование этих процессов с помощью лекарств - все это зависит от различных свойств растворов.

В процессе изучения химии Вы ознакомитесь со свойствами растворов низкомолекулярных соединений (НМС) электролитов и неэлектролитов, высокомолекулярных соединений (ВМС), комплексных соединений, коллоидов, приобретете практические навыки приготовления растворов заданной концентрации и количественного анализа веществ в растворе.