

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова



**Т.М. Рощина, М.В. Жирякова,  
Л.А. Тифлова, А.Ю. Ермилов**

***ПРАКТИКУМ по ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ***  
для студентов кафедр биоинженерии и биофизики  
биологического факультета МГУ

**МОСКВА 2017**

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова**

**Т.М. Рощина, М.В. Жирякова,  
Л.А. Тифлова, А.Ю. Ермилов**

***ПРАКТИКУМ по ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ***  
**для студентов кафедр биоинженерии и биофизики  
биологического факультета МГУ**

**Учебно-методическое пособие  
для студентов биологического факультета МГУ,  
обучающихся по специальности «биофизика»**

Издание 2-е, исправленное и дополненное

**МОСКВА 2017**

УДК 541.1

**Рощина Т.М., Жирякова М.В., Тифлова Л.А., Ермилов А.Ю.**  
***Практикум по физической химии*** для студентов кафедр  
биоинженерии и биофизики биологического факультета МГУ  
Издание 2-е, исправленное и дополненное

**Учебно-методическое пособие для студентов биологического  
факультета МГУ, обучающихся по специальности «биофизика».**  
Москва, 2017. 110 с.

*Утверждено методической комиссией кафедры физической химии  
химического факультета МГУ.*

**Рецензент: д.х.н. Е.В. Скокан.**

В настоящем пособии представлены описания расчётных и практических задач, которые выполняют студенты второго курса биологического факультета МГУ, обучающиеся по специальности «биофизика». Предшественником данного пособия было его первое издание 2010 г. Необходимость нового издания пособия обусловлена обновлением оборудования и модернизацией задач практикума в рамках Программы развития МГУ, целесообразностью введения новой задачи («Определение термодинамических характеристик химических реакций методом ЭДС»), появлением усовершенствованной версии программы «KINET» для численного моделирования кинетики сложных химических реакций.

Авторы выражают искреннюю признательность д.х.н. Е.В. Скокану за ценные замечания и советы при подготовке пособия, а также профессору К.В. Шайтану за поддержку и организацию публикации пособия.

© Химический факультет МГУ, 2017.

## **СОДЕРЖАНИЕ**

I. Расчёт термодинамических характеристик фазовых переходов по литературным данным .....	4
II. Расчёт константы скорости и определение порядка реакции .....	12
III. Расчёт параметров уравнения Михаэлиса–Ментен и определение типа ингибирования .....	15
IV. Анализ кинетических кривых химических реакций с применением программы «KINET» .....	18
V. Определение энергии сгорания органического вещества .....	29
VI. Определение термодинамических характеристик химических реакций методом ЭДС .....	42
VII. Определение термодинамических характеристик адсорбции или растворения методом газовой хроматографии .....	60
VIII. Исследование кинетики ферментативной реакции. Определение параметров уравнения Михаэлиса–Ментен .....	73
IX. Моделирование строения органических молекул методами молекулярной механики .....	93
Литература .....	109

**Внимание!** При оформлении каждой задачи в рабочей тетради приведите название задачи (и цель работы), выпишите основные уравнения, заполните таблицы и изобразите графики. После выполнения работы письменно ответьте на вопросы и выполните задания, которые приведены в конце описания работы.

# 1. РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПО ЛИТЕРАТУРНЫМ ДАННЫМ

## Теоретическое введение

Процессы испарения жидкости и сублимации твёрдого вещества, а также плавление и полиморфные переходы при постоянных температуре и давлении относятся к фазовым переходам первого рода. Мольные энергии Гиббса фаз в равновесии при таком фазовом превращении равны, а первые производные энергии Гиббса по температуре и давлению (энтропия и объём) изменяются скачком.

Зависимость давления пара от температуры при равновесии двух фаз в однокомпонентных системах выражается **уравнением Клаузиуса–Клапейрона**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m \cdot T}, \quad (I-1)$$

где  $p$  и  $T$  – давление и температура фазового перехода,  $\Delta H_m$  – мольная энтальпия фазового перехода,  $\Delta V_m$  – изменение мольного объёма при фазовом переходе. Для фазовых переходов с участием газовой фазы (в области, достаточно удалённой от критической) можно сделать два допущения: 1) пренебречь мольным объёмом конденсированной фазы по сравнению с мольным объёмом фазы газовой,  $\Delta V_m \approx V_m(g)$ ; 2) считать газ идеальным. Тогда уравнение (I-1) для перехода в пар одного моля жидкости можно преобразовать к виду:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{\Delta V_m T} = \frac{p \Delta_{\text{исп}} H_m}{RT^2}, \\ \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{RT^2}, \end{aligned} \quad (I-2)$$

где  $\Delta_{\text{исп}} H_m$  – мольная энтальпия испарения.

Аналогичное уравнение получают для равновесия твёрдое тело–пар:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{субл}} H_m}{RT^2}, \quad (I-3)$$

где  $\Delta_{\text{субл}} H_m$  – мольная энтальпия сублимации (возгонки).

В узком интервале температур энтальпию испарения или сублимации можно считать постоянной величиной. В общем случае это не так, например, при испарении изменение теплоёмкости

$\Delta C_p = C_p(\text{г}) - C_p(\text{ж}) < 0$ , и поэтому энтальпия испарения уменьшается с ростом температуры. После интегрирования уравнения (I-2) или (I-3) получим:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_m}{RT} + C, \quad (\text{I-4})$$

где  $\Delta H_m$  – мольная энтальпия испарения или сублимации,  $C$  – постоянная интегрирования.

Выражение (I-4) является уравнением прямой в координатах  $\ln p$  от  $\frac{1}{T}$ , тангенс угла которой равен  $-\frac{\Delta H_m}{R}$ . Мольная энтальпия пара, который считается идеальным газом, не зависит от давления при постоянной температуре, зависимостью мольной энтальпии конденсированной фазы от давления можно пренебречь, и тогда в формулах (I-2)–(I-4) величина энтальпии фазового перехода является стандартной мольной энтальпией перехода:  $\Delta H_m \approx \Delta H_m^\circ$ .

График будет нагляднее, если записать уравнение (I-4) в виде

$$\ln \frac{p}{p_{\text{ст}}} = -\frac{\Delta H_m}{RT} + C' = \frac{A'}{T} + C' = A \cdot \frac{10^3}{T} + C', \quad (\text{I-5})$$

где  $p_{\text{ст}}$  – стандартное давление,  $C'$  – постоянная интегрирования, причём  $\Delta S_m^\circ = RC'$ .

Выражение (I-5) является уравнением прямой в координатах  $\ln \frac{p}{p_{\text{ст}}}$  от  $\frac{10^3}{T}$ , из тангенса угла которой можно найти энтальпию фазового перехода:  $\Delta H_m = -A \cdot R \cdot 10^3$ . При помощи уравнения (I-5) также можно определить нормальную температуру кипения исследуемой жидкости  $T_{\text{н.т.к.}}$  (при 1 атм или 760 мм рт. ст.).

По полученным данным рассчитывают величину стандартной энтропии испарения  $\Delta_{\text{исп}} S_m^\circ$  при нормальной температуре кипения исследуемой жидкости:

$$\Delta_{\text{исп}} S_m^\circ = \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m^\circ}{T_{\text{н.т.к.}}}.$$

Если найденное значение энтропии испарения лежит в пределах  $\Delta_{\text{исп}} S_m^\circ \approx 20 \div 22$  э.е., то для этой жидкости выполняется эмпирическое правило Трутона.

Согласно закону Гесса энтальпия плавления  $\Delta_{\text{пл}}H_m$  вблизи тройной точки, где энтальпии фазовых переходов не зависят от  $T$  и  $p$ , равна

$$\Delta_{\text{пл}}H_m = \Delta_{\text{субл}}H_m - \Delta_{\text{исп}}H_m.$$

Аналогичное уравнение связывает энтропии плавления ( $\Delta_{\text{пл}}S_m$ ), сублимации ( $\Delta_{\text{субл}}S_m$ ) и испарения ( $\Delta_{\text{исп}}S_m$ ).

### Выполнение задачи

По зависимостям давления насыщенного пара от температуры, приведённым в таблицах I-1 и I-2, постройте графики в линейных координатах, с помощью которых можно определить  $\Delta_{\text{исп}}H_m$  и  $\Delta_{\text{субл}}H_m$  воды. В качестве стандартного давления используйте 760 мм рт. ст. Рассчитайте мольную энтальпию испарения воды  $\Delta_{\text{исп}}H_m$  и мольную энтальпию сублимации (возгонки) льда  $\Delta_{\text{субл}}H_m$ , а также их погрешности. Для расчётов и построения графиков воспользуйтесь возможностями программы «Excel».

**Таблица I-1.** Давление насыщенного пара жидкой воды при температурах от 0 до 25°C.

$t, ^\circ\text{C}$	0	5	10	15	20	25
$p, \text{мм рт. ст.}$	4.581	6.539	9.204	12.782	17.527	23.75

**Таблица I-2.** Давление насыщенного пара льда при разных температурах.

$t, ^\circ\text{C}$	0	-1	-2	-3	-4	-5	-10
$p, \text{мм рт. ст.}$	4.579	4.216	3.879	3.566	3.276	3.008	1.946

Вычислите энтальпию  $\Delta_{\text{пл}}H_m$ , энергию Гиббса  $\Delta_{\text{пл}}G_m$  и энтропию  $\Delta_{\text{пл}}S_m$  плавления воды в тройной точке.

По данным табл. I-3 рассчитайте энтальпию испарения  $\Delta_{\text{исп}}H_m$  в области более высоких температур, чем в табл. I-1, и энтропию  $\Delta_{\text{исп}}S_m^\circ$  в нормальной точке кипения воды.

**Таблица I-3.** Давление насыщенного пара жидкой воды при температурах от 70 до 100°C.

$t, ^\circ\text{C}$	70	75	80	85	90	95	100
$p, \text{мм рт. ст.}$	233.73	289.13	355.22	433.56	525.85	633.99	760

**Этап 1.** Расчёт  $\Delta_{\text{исп}}H_m$  и  $\Delta_{\text{исп}}S_m^\circ$  в области от 0°C до 25°C

Войдите в файл «Excel», на листе в один столбец (например, В) внесите значения давления пара над жидкой водой, а в другой (например, С) – соответствующую температуру (приведены в табл. I-1). В следующие столбцы (например, D и E) той же строки введите формулы для расчёта  $\ln \frac{p}{p_{\text{ст}}}$  и  $\frac{10^3}{T}$ , как показано в табл. I-4. После ввода в другую строку последующих значений давления пара и соответствующей температуры скопируйте в неё формулы для расчёта.

**Внимание!** Обычно числа в «Excel» вводятся с помощью запятой, например, **4,581**.

**Таблица I-4.** Представление зависимости давления насыщенного пара жидкой воды от температуры на листе «Excel».

	$p, \text{мм рт. ст.}$ (столбец В)	$t, ^\circ\text{C}$ (столбец С)	$\ln(p/760)$ (столбец D)	$\frac{10^3}{T}, \text{K}^{-1}$ (столбец E)
1	4,581 (ячейка B2)	0 (ячейка C2)	=LN(B2/760)	=1000/(273,15+C2)
2	6,539 (ячейка B3)	5 (ячейка C3)	=LN(B3/760)	=1000/(273,15+C3)
...	...	...	...	...

Для определения коэффициентов уравнения (I-5) и их погрешностей обработайте экспериментальные данные методом наименьших квадратов. Для этого на листе «Excel» выделите свободный диапазон размером шесть ячеек (диапазон из двух столбцов и трёх строк), как в табл. I-5. Вызовите диалоговое окно «Мастера функций»  $f_x$ , выберите категорию «Статистические», затем опцию «ЛИНЕЙН» (или «ЛИНЕЙН» из категории «10 недавно использовавшихся»). В окно введите ссылки на значения  $y$  и  $x$  ( $y = \ln \frac{p}{p_{\text{ст}}}$ ,  $x = \frac{10^3}{T}$ ), далее задайте: «Конст» равна 1, «Статистика» равна 1 и нажмите комбинацию

клавиш «Ctrl Shift Enter». В выделенном поле появятся результаты статистической обработки данных ( $R^2$  – квадрат коэффициента корреляции, # – таким значком в приведённой ниже табл. I-5 отмечено значение массива данных, которое для расчёта не требуется).

**Таблица I-5.** Регрессионная статистика для расчёта энтальпии испарения или сублимации и их погрешностей.

$A$	$C'$
$\delta A$	$\delta C'$
$R^2$	#

Погрешности (доверительные интервалы) представляют собой произведения  $\tau \cdot \delta A$  или  $\tau \cdot \delta C'$ , где  $\delta A$  и  $\delta C'$  – стандартные отклонения (квадратный корень из дисперсии) соответствующего коэффициента,  $\tau$  – фактор Стьюдента. Погрешности для энтальпии фазового перехода равны  $R \cdot \tau \cdot \delta A$ , а для энтропии фазового перехода –  $R \cdot \tau \cdot \delta C'$ .

Значения фактора Стьюдента  $\tau$  для доверительной вероятности 0.95 и числа точек измерений  $n$ , т.е. числа значений давления насыщенных паров, приведены в табл. I-6.

**Таблица I-6.** Значения фактора Стьюдента  $\tau$  для доверительной вероятности 0.95 и числа точек (измерений)  $n$ .

$n - 2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\tau$	12.7	4.3	3.2	2.8	2.6	2.4	2.4	2.3	2.3	2.2

Фактор Стьюдента можно также найти с помощью меню «Мастера функций»  $f_x$ , выбрав опции «Статистические», «СТЮДРАСПОБР», при этом в окно «Вероятность» вводят значение 0,05, а в окно «Степени свободы» – значение  $f$ , равное  $n - 2$ .

**Этап 2.** Расчёт  $\Delta_{\text{субл}} H_m$  и  $\Delta_{\text{субл}} S_m$

Коэффициенты уравнения (I-5) для определения термодинамических характеристик сублимации (возгонки) определите таким же образом, как и на этапе 1.

По результатам расчётов заполните таблицу I-7. При расчёте  $\pm \tau \cdot \delta \Delta_{\text{пл}} H_m$  в первом приближении можно сложить погрешности, найденные для  $\Delta_{\text{исп}} H_m$  и  $\Delta_{\text{субл}} H_m$ .

**Таблица I-7.** Результаты расчётов термодинамических характеристик фазовых равновесий с указанием доверительного интервала.

в кДж·моль <sup>-1</sup>						в Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	
$\Delta_{\text{исп}} H$	$\pm \tau \delta \Delta_{\text{исп}} H$	$\Delta_{\text{субл}} H$	$\pm \tau \delta \Delta_{\text{субл}} H$	$\Delta_{\text{пл}} H$	$\pm \tau \delta \Delta_{\text{пл}} H$	$\Delta_{\text{пл}} G$	$\Delta_{\text{пл}} S$
В интервале температур 0÷25°C		В интервале температур -10÷0°C		В тройной точке			

### Этап 3. Графическое оформление задачи

С помощью кнопки «Мастер диаграмм» на панели «Стандартная» по-

стройте график зависимости  $\ln \frac{p}{p_{\text{ст}}}$  от  $\frac{10^3}{T}$  для равновесия жидкость–

пар, выбрав в «Мастере диаграмм» тип диаграммы «Точечная», на которой соединительные линии отсутствуют. Для этого используйте один из вариантов построения графика со следующими шагами:

- 1) в открытом окне «Мастера диаграмм» выберите «Далее»;
- 2) затем выберите опции «Ряд», «Добавить»;
- 3) в поле «Имя» введите слово «жидкость»;
- 4) для указания данных в поле «Значения у» щёлкните по расположенной справа кнопке этого поля и выделите на рабочем листе соответствующий диапазон данных;
- 5) аналогично введите значения  $x$ , выделив соответствующий диапазон данных;
- 6) выберите «Далее»; введите заголовки осей  $y$  и  $x$ ;
- 7) выберите опции «Далее» и «Готово».

График построен.

Выделите точки левой кнопкой мыши, далее правой кнопкой вызовите ниспадающее меню, выделите «Добавить линию тренда», в окне «Тип» линии тренда задайте «Линейная», а в параметрах отметьте опцию «показывать уравнение на диаграмме» и не помечайте «пересечение кривой с осью  $Y$  в точке: 0». Понятно, что параметры уравнения будут такими же, как и найденные с помощью статистичес-

кой обработки данных. Однако, в этом случае нет возможности получить значения  $\delta$  – стандартных отклонений коэффициентов  $A$  и  $C'$  уравнения (I-5).

На этой же диаграмме постройте график зависимости  $\ln \frac{p}{p_{\text{ст}}}$  от

$\frac{10^3}{T}$  для равновесия лёд–пар. Используйте один из вариантов построения второго графика со следующими шагами:

- 1) правой кнопкой выделите диаграмму, в ниспадающем меню выделите «Исходные данные», «Ряд», «Добавить»;
- 2) в поле «Имя» введите слово «лёд»;
- 3) введите значения  $y$ , выделив соответствующий диапазон данных;
- 4) введите значения  $x$ , выделив соответствующий диапазон данных;
- 5) выберите опции «Далее» и «Готово»;
- 6) добавьте линию тренда с уравнением на диаграмме.

Теперь на одной диаграмме представлены зависимости  $\ln \frac{p}{p_{\text{ст}}}$

от  $\frac{10^3}{T}$  для равновесия жидкость–пар и для равновесия лёд–пар. В тетради на одном рисунке изобразите эскизы графиков этих зависимостей.

**Этан 4.** Расчёт  $\Delta_{\text{исп}}H_m$  и  $\Delta_{\text{исп}}S_m^{\circ}$  в области от 70°C до 100°C

Для расчёта энтальпии испарения и энтропии испарения в нормальной точке кипения на основании данных табл. I-3 выполните те же действия, что и на этапе 1, и заполните таблицу I-8. Оцените нормальную температуру кипения ( $T_{\text{н.т.к.}}$ ) воды с применением параметров уравнения (I-5), рассчитанных по данным табл. I-1.

**Таблица I-8.** Результаты расчёта энтальпии и энтропии испарения воды в интервале температур от 70°C до 100°C с указанием доверительного интервала.

в кДж·моль <sup>-1</sup>		в Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>		К
$\Delta_{\text{исп}}H_m$	$\pm \tau \cdot \delta \Delta_{\text{исп}}H_m$	$\Delta_{\text{исп}}S_m^{\circ}$	$\pm \tau \cdot \delta \Delta_{\text{исп}}S_m^{\circ}$	$T_{\text{н.т.к.}}$ (расчёт)

**Выполните следующие задания и ответьте на вопросы.**

1. Заполните таблицы I-5, I-7 и I-8.
2. В тетради на одном рисунке изобразите эскизы графиков зависимостей  $\ln \frac{p}{p_{ст}}$  от  $\frac{10^3}{T}$  для равновесия жидкость–пар (в интервале температур  $0 \div 25^\circ\text{C}$ ) и для равновесия лёд–пар.
3. Что такое фазовые переходы I рода? Приведите четыре примера.
4. Зависит ли величина давления пара жидкости от количества взятого вещества?
5. Объясните, в чём причина различий значений  $\Delta_{исп}H_m$ , рассчитанных Вами для разных интервалов температур.
6. Нарисуйте примерный график зависимости энтальпии испарения от температуры.
7. Подчиняется ли вода правилу Трутона?
8. В чём причина различий нормальной температуры кипения ( $T_{н.т.к.}$ ) воды, рассчитанной Вами по данным табл. I-1 с применением параметров уравнения (I-5), и реальной величины?

## II. РАСЧЁТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

### Теоретическое введение

Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических реакций в зависимости от условий их проведения, включая концентрации участников процесса, температуру, присутствие катализаторов и другие факторы.

В простейшем случае в кинетике выделяют две задачи.

- 1) *Прямая задача.* Известно кинетическое уравнение (примеры приведены в табл. II-1), константа скорости и концентрации реагентов или продуктов реакции. Требуется найти концентрацию какого-либо из участников реакции в заданный момент времени или определить время, за которое концентрация интересующего нас вещества достигнет определённого значения. Решению прямых задач посвящён раздел IV.
- 2) *Обратная задача.* Получены экспериментальные данные по зависимости концентрации реагентов от времени. Требуется определить порядок реакции и константу скорости. Существует несколько способов решения этой задачи.

**Таблица II-1.** Кинетические уравнения простых необратимых реакций и их решения.

Порядок реакции $n$	Уравнения для скорости реакции	Результаты интегрирования	Время полупревращения $\tau_{1/2}$
0	$-\frac{dC_A}{dt} = k_0$	$y = C_{A0} - C_A = k_0 t$	$\frac{C_{A0}}{2k_0}$
1	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$y = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$
2	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$	$y = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_2 t$	$\frac{1}{C_{A0} k_2}$
$n$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_n C_A^n$	$y = \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} = (n-1)k_n t$	$\frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) C_{A0}^{n-1}}$

## Выполнение задачи

В работе для решения простой обратной задачи предлагается использовать так называемый способ подстановки, подходящий для определения порядка и константы скорости необратимых реакций целочисленных порядков. Для этого в интегральные уравнения, приведённые в табл. II-1, подставляют экспериментальные данные, описывающие кинетическую кривую, т. е. зависимость концентрации от времени. Затем выбирают подходящее уравнение, с применением которого получают значение константы скорости, не зависящее в пределах ошибки эксперимента от времени и/или концентрации.

Для необратимой реакции  $A + B \rightarrow C$  определите порядок и константу скорости при температуре  $107^\circ\text{C}$ , используя данные табл. II-2, а также порядок и константу скорости при температуре  $117^\circ\text{C}$ , используя данные табл. II-3. Начальные концентрации  $C_{A0}$  и  $C_{B0}$  реагирующих веществ одинаковы.

**Таблица II-2.** Концентрация вещества А ( $C_A$ )  
в зависимости от времени реакции ( $t$ ) при  $107^\circ\text{C}$ .

$t$ , МИН	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$C_A$ , ММОЛЬ·Л <sup>-1</sup>	4.00	3.28	2.68	2.20	1.80	1.47
$t$ , МИН	0.6	0.8	1.0	1.5	1.9	2.0
$C_A$ , ММОЛЬ·Л <sup>-1</sup>	1.20	0.81	0.54	0.19	0.09	0.07

**Таблица II-3.** Концентрация вещества А ( $C_A$ )  
в зависимости от времени реакции ( $t$ ) при  $117^\circ\text{C}$ .

$t$ , МИН	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$C_A$ , ММОЛЬ·Л <sup>-1</sup>	4.00	3.15	2.48	1.95	1.53	1.2
$t$ , МИН	0.6	0.8	1.0	1.2	1.9	2.0
$C_A$ , ММОЛЬ·Л <sup>-1</sup>	0.95	0.59	0.36	0.22	0.041	0.033

В программе «Excel» на одной диаграмме (тип диаграммы «Точечная», причём соединительные линии отсутствуют) постройте графики зависимостей  $y = f(t)$ , где  $t$  – время реакции,  $y = C_{A0} - C_A$ ,

$y = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ ,  $y = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$ . Определите зависимость, для которой

порядок реакции выбран правильно. Проведите для этой зависимости

линию тренда и найдите по ней среднестатистическое значение константы скорости. В этом случае в параметрах линии тренда следует отметить опции «показывать уравнение на диаграмме» и «пересечение кривой с осью  $Y$  в точке: 0». На одном рисунке изобразите эскизы графиков трёх зависимостей  $y = f(t)$ .

Рассчитайте время полупревращения (период полупревращения)  $\tau_{1/2}$  вещества А. Формулы для расчёта времени полупревращения реагента представлены в табл. II-1.

Заполните табл. II-4 (*для всех величин приведите размерности!*). Энергию активации  $E_A$  рассчитайте с помощью найденных Вами констант скоростей и времён полупревращения.

**Таблица II-4.** Кинетические параметры реакции.

Температура	$n$	$k$	$\tau_{1/2}$	$E_A$ (из $k$ )	$E_A$ (из $\tau_{1/2}$ )
107°C					
117°C					

### III. РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ МИХАЭЛИСА–МЕНТЕН И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ИНГИБИРОВАНИЯ

#### Выполнение задачи

Теоретическое введение к задаче приведено в разделе VIII.

Рассчитайте максимальную скорость реакции, константу Михаэлиса и константу диссоциации комплекса фермент–ингибитор в реакции окисления N-метилглутамата, катализируемого N-метилглутаматдегидрогеназой, в присутствии ингибитора  $\alpha$ -кетоглутарата по данным табл. III-1. Определите тип ингибирования (конкурентное или неконкурентное).

**Таблица III-1.** Начальная скорость реакции ( $v_0$ ) при разных начальных концентрациях субстрата ( $[S]_0$ ).

<b>без ингибитора</b>	$v_0 \cdot 10^6$ , М·мин <sup>-1</sup>	1.67	1.43	1.33	1.25	1.00	0.81
	$[S]_0 \cdot 10^4$ , М	1.00	0.625	0.500	0.417	0.264	0.200
<b>с ингибитором</b> (концентрация $[I]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ М)	$v_0 \cdot 10^6$ , М·мин <sup>-1</sup>	1.56	1.00	0.77	0.57	0.45	
	$[S]_0 \cdot 10^4$ , М	5.00	1.67	1.00	0.667	0.50	

#### Основные уравнения

В отсутствие ингибитора скорость ферментативной реакции описывается **уравнением Михаэлиса–Ментен**, подробный вывод которого рассмотрен в разделе VIII:

$$v_0 = \frac{v_{\max} [S]_0}{K_M + [S]_0},$$

где  $v_0$  – начальная скорость ферментативной реакции,  $v_{\max}$  – максимальная скорость,  $K_M$  – константа Михаэлиса,  $[S]_0$  – начальная концентрация субстрата.

В присутствии ингибитора уравнение видоизменяется:

в случае конкурентного ингибирования

$$v_0 = \frac{v_{\max} [S]_0}{K_{M, \text{эфф}} + [S]_0}, \quad K_{M, \text{эфф}} = K_M \left( 1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right);$$

в случае неконкурентного ингибирования

$$v_0 = \frac{v_{\max, \text{эфф}} [S]_0}{K_M + [S]_0}, \quad v_{\max, \text{эфф}} = \frac{v_{\max}}{\left( 1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right)},$$

где  $K_{M, \text{эфф}}$  и  $v_{\max, \text{эфф}}$  – эффективные параметры уравнения Михаэлиса–Ментен в присутствии ингибитора,  $[I]_0$  – концентрация ингибитора,  $K_I$  – константа диссоциации комплекса фермент–ингибитор.

Задачу решите графически в программе «Excel». Для этого на трёх диаграммах (тип – «Точечная», соединительные линии отсутствуют) постройте по две зависимости (в отсутствие и в присутствии ингибитора), соответствующие следующим уравнениям:

1) на первой диаграмме

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]_0} \quad (\text{III-1.1})$$

$$\text{и } \frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max, \text{эфф}}} + \frac{K_{M, \text{эфф}}}{v_{\max, \text{эфф}}} \cdot \frac{1}{[S]_0}; \quad (\text{III-1.2})$$

2) на второй диаграмме

$$\frac{[S]_0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{[S]_0}{v_{\max}} \quad (\text{III-2.1})$$

$$\text{и } \frac{[S]_0}{v_0} = \frac{K_{M, \text{эфф}}}{v_{\max, \text{эфф}}} + \frac{[S]_0}{v_{\max, \text{эфф}}}; \quad (\text{III-2.2})$$

3) на третьей диаграмме

$$v_0 = v_{\max} - K_M \cdot \frac{v_0}{[S]_0} \quad (\text{III-3.1})$$

$$\text{и } v_0 = v_{\max, \text{эфф}} - K_{M, \text{эфф}} \cdot \frac{v_0}{[S]_0}. \quad (\text{III-3.2})$$

Для каждой зависимости проведите линию тренда и по ней определите  $v_{\max}$  и  $K_M$  – параметры уравнения Михаэлиса–Ментен в отсутствие ингибитора, а также  $v_{\max, \text{эфф}}$  и  $K_{M, \text{эфф}}$  – эффективные

параметры уравнения в присутствии ингибитора. Для этого в параметрах линии тренда отметьте «показывать уравнение на диаграмме» и не помечайте «пересечение кривой с осью  $Y$  в точке: 0». Определите тип ингибирования и рассчитайте  $K_I$  – константу диссоциации комплекса фермент–ингибитор.

Заполните табл. III-2 (для всех величин приведите размерности!).

**Таблица III-2.** Значения параметров уравнения Михаэлиса–Ментен и константы диссоциации комплекса фермент–ингибитор, рассчитанные по разным уравнениям.

Уравнения	Без ингибитора			С ингибитором, тип ингибирования – ...			
	$v_{\max}$	$K_M$	$R^2$	$v_{\max, \text{эфф}}$	$K_{M, \text{эфф}}$	$K_I$	$R^2$
(III-1.1) и (III-1.2)							
(III-2.1) и (III-2.2)							
(III-3.1) и (III-3.2)							

Изобразите в рабочей тетради три рисунка с эскизами графиков зависимостей (без ингибитора и с ингибитором) в координатах:

$$1) \frac{1}{v_0} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right);$$

$$2) \frac{[S]_0}{v_0} = f([S]_0);$$

$$3) v_0 = f\left(\frac{v_0}{[S]_0}\right).$$

На основании сопоставления квадратов коэффициентов корреляции  $R^2$  выберите координаты, которые являются наиболее удачными для определения параметров уравнения Михаэлиса–Ментен из приведённых данных.

#### IV. АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОГРАММЫ «KINET»

Программа для численного моделирования кинетики сложных химических реакций «KINET» предназначена для решения прямых и обратных кинетических задач. Она создана доцентом химического факультета МГУ А.В. Абраменковым и находится в свободном доступе на сайте химического факультета:

<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/KINET2012/welcome.html>

К программе приложена инструкция с картинками и набор примеров.

В настоящем пособии описаны основные возможности программы, позволяющие решить прямую кинетическую задачу, а именно рассчитать концентрации участников реакции в заданный момент времени и изобразить на экране монитора кинетические кривые. Для этого следует предложить механизм реакции, задать значения констант скорости элементарных стадий и начальные концентрации участников реакции. *Перед выполнением задач рекомендуется рассчитать необходимые величины с помощью «Excel».*

##### ***Основные правила использования программы «KINET»***

На рабочем столе откройте папку «KINET» и в папке «KINET» откройте приложение «wkinet».

Ввод исходных данных всегда начинается с вкладки «Механизм». Задайте на ней уравнения элементарных реакций (в колонке «Реакция») и их константы скорости (в колонке «k или A»). В случае реакции  $A \rightarrow B$  уравнение записывают в виде  $A = B$ . Если реагентов или продуктов больше одного, то их обозначения вводятся со знаком «+», например,  $D + C = N + M$  или  $2G = F + L$  (см. рис. IV-1). Необходимо использовать буквы латинского алфавита и учитывать регистр. Остальные колонки оставьте пустыми. При этом все расчёты программа проведёт при температуре 25°C.

**Обратите внимание, что при анализе нескольких реакций значения констант скорости должны быть в единой системе размерностей!**

По заданному набору реакций программа составляет систему дифференциальных уравнений, являющуюся математической моделью рассматриваемого процесса. Чтобы увидеть эти уравнения, перейдите на вкладку «Модель». В левой части вкладки находится список всех участников реакций, для которых необходимо задать начальные концентрации также в единой размерности (рис. IV-2).

Обратите внимание, что в «KINET» численные значения вводятся с точкой, например, 0.01. Иногда при вводе численных значений удобно использовать экспоненциальный формат, например,  $10^{-8}$  вводится как 1E-8, а  $2 \cdot 10^{-4}$  – как 2E-4.

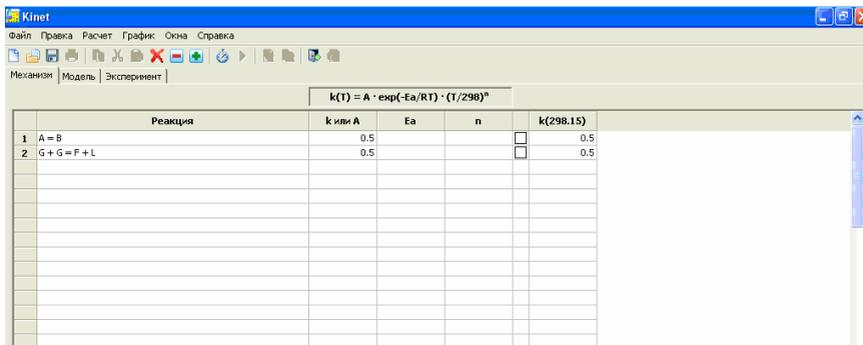


Рис. IV-1. Рабочее окно программы «KINET», вкладка «Механизм» с заданными уравнениями реакций и константами скорости.

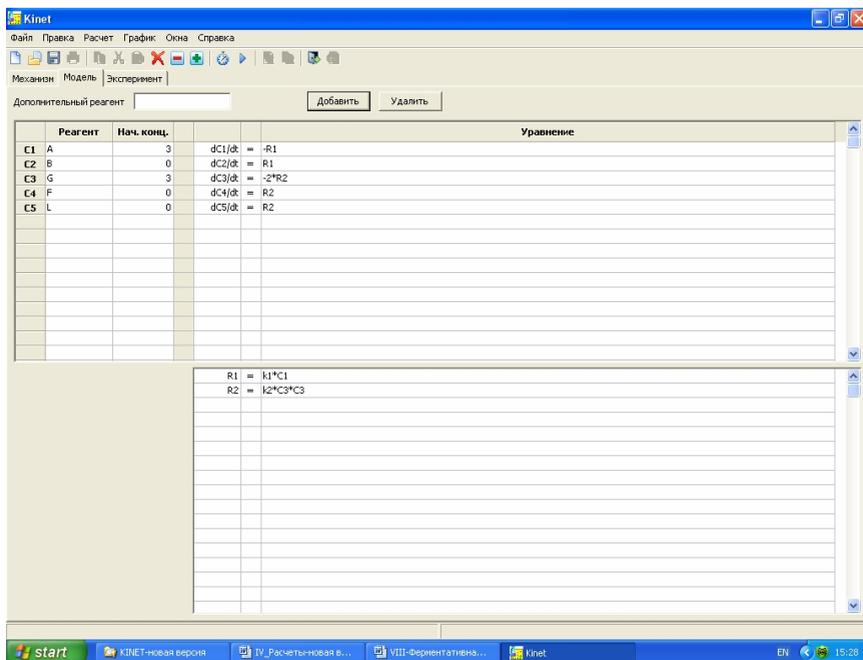


Рис. IV-2. Рабочее окно программы «KINET», вкладка «Модель» с заданными начальными концентрациями реагентов.

Для построения кинетических кривых в рабочей строке программы выберите опцию «Расчёт» (пункт «Прямая задача» выбран по умолчанию) и опцию «Режим». В открывшемся окне «Режим» в строке «tmax» задайте предел по времени, например, 5 единиц (рис. IV-3), нажмите «ОК».

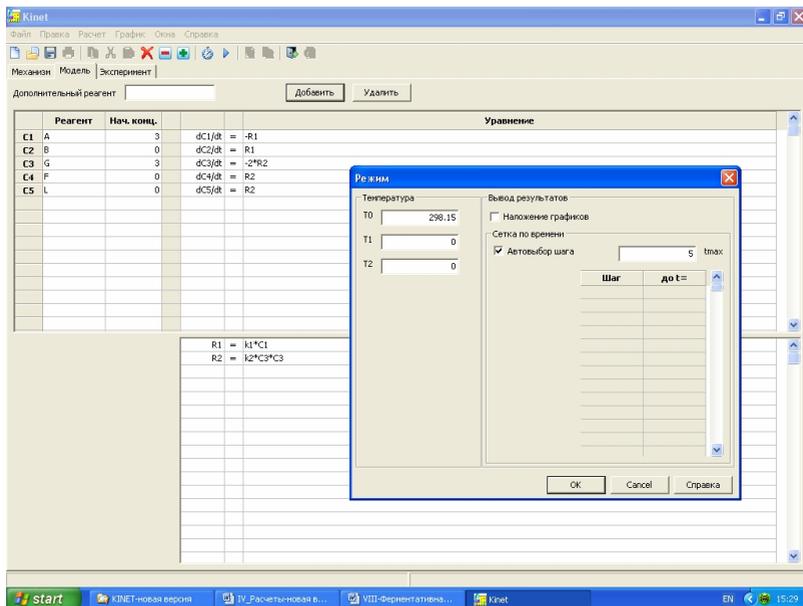


Рис. IV-3. Задание предела по времени в окне «Режим».

Запустите расчёт кинетических кривых. Это можно сделать тремя способами: выбрав в меню опции «Расчёт» и «Старт», нажав в командной строке кнопку «Старт»  или клавишу F5. На экране появится график с кинетическими кривыми для всех участников процесса. Для обозначения кривых воспользуйтесь опциями «График», «Показать обозначения» (рис. IV-4).

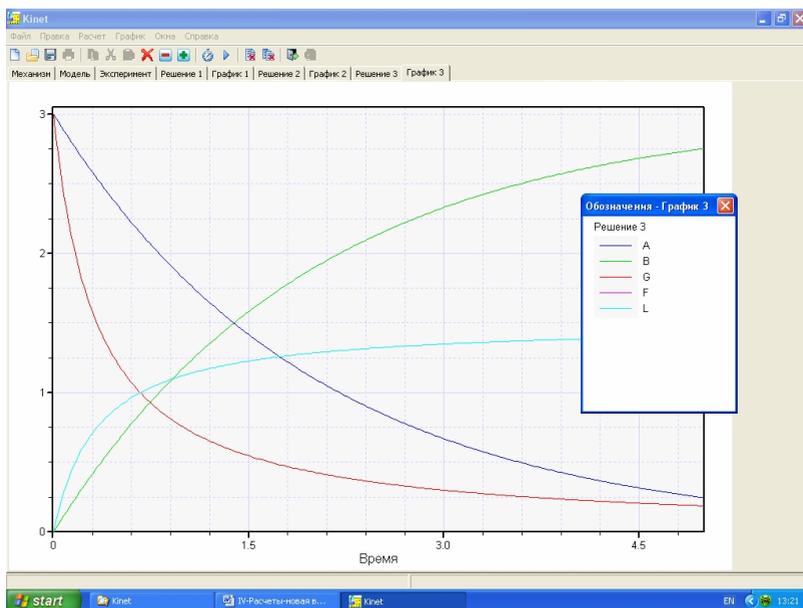


Рис. IV-4. Кинетические кривые с обозначениями, предел по времени 5.

Если кривые для нескольких участников накладываются друг на друга, можно навести курсор мыши на кривую и щёлкнуть левой кнопкой – появится прямоугольник с текстом, где указано название вещества или нескольких веществ, а также *координаты точки*, т. е. время и концентрация. Соответствующие данные (время и концентрацию) можно посмотреть во вкладке «Решение...» слева от «График...» (рис. IV-4).

Чтобы изменить вертикальный масштаб (предел по концентрации), выберите опции «График», «Формат». В окне «Формат графика» выберите вкладку «Масштаб» и в строке соответствующей оси координат (ось ординат) в строке «Способ масштабирования» выберите в выпадающем меню «Ручной» вместо «Авто». В строках «Параметры» задайте минимальное и максимальное значения, а также «Шаг меток» (шаг основных делений, у которых ставятся числовые метки) и «Малые дел.» (количество малых делений между двумя основными) (рис. IV-5).

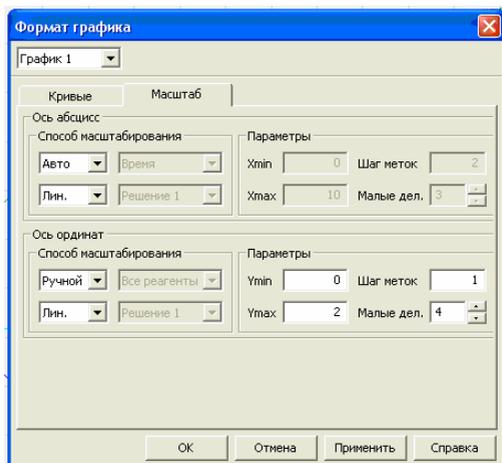


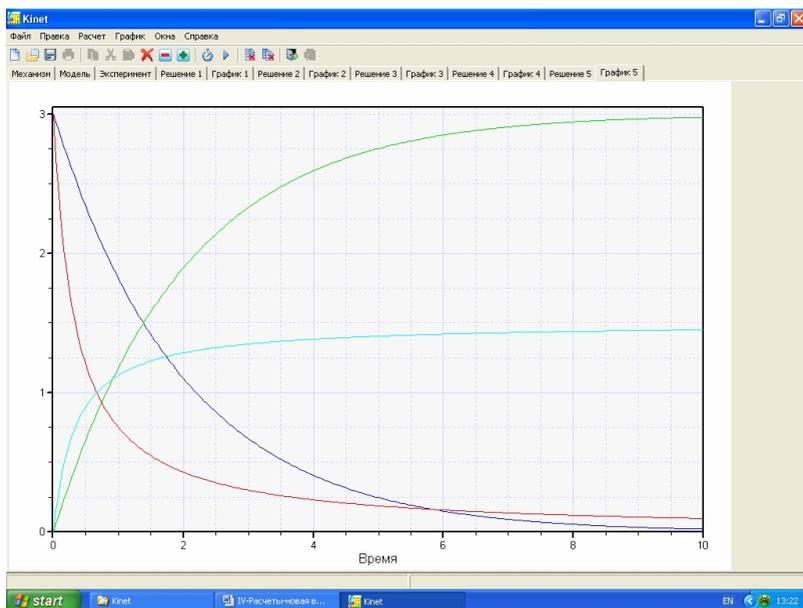
Рис. IV-5. Панель управления форматом графика, вкладка «Масштаб».

Таким же образом можно *уменьшить* предел по времени (по оси абсцисс). Чтобы *увеличить* предел по времени, необходимо провести новый расчёт. Для этого в рабочей строке программы вновь выберите опцию «Расчёт», пункт «Прямая задача» и опцию «Режим». В окне «Режим» в строке «tmax» задайте больший предел по времени, например, 10 единиц (рис. IV-6), нажмите «ОК». Затем запустите расчёт кинетических кривых (например, выбрав в меню опции «Расчёт», «Старт»).

Если необходимо изменить значение константы скорости или саму реакцию, вернитесь на вкладку «Механизм», а если значение концентрации какого-либо из веществ, то на вкладку «Модель». После чего повторите все описанные выше операции.

Если реакция сложная, например, обратимая первого порядка  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ , то на вкладке «Механизм» вводят реакцию  $A = B$  с константой скорости прямой реакции и реакцию  $B = A$  с константой скорости обратной реакции.

Если в системе протекает последовательная реакция  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} P$ , то вводят реакцию  $A = B$  с константой скорости первой стадии реакции и реакцию  $B = P$  с константой скорости второй стадии.



**Рис. IV-6.** Кинетические кривые, предел по времени 10.

В некоторых случаях бывает необходимо изобразить результаты нескольких решений одной задачи на общем графике, например, чтобы сравнить поведение кинетических кривых при разных вариантах кинетической схемы либо при разных значениях начальных концентраций или констант скорости. Для этой цели предусмотрен режим «Наложение графиков». При построении первого из графиков задайте механизм и модель реакции (т. е. схему реакции, константы скорости и начальные концентрации), затем выберите опцию «Расчёт», пункт «Прямая задача» и опцию «Режим». В окне «Режим» отметьте галочкой опцию «Наложение графиков» (рис. IV-7).

Измените константы скорости или начальные концентрации реагентов на соответствующих вкладках и запустите новый расчёт. Для того чтобы можно было различить кинетические кривые, отвечающие разным решениям, они на общем графике отображаются линиями одного цвета, но разной толщины (рис. IV-8).

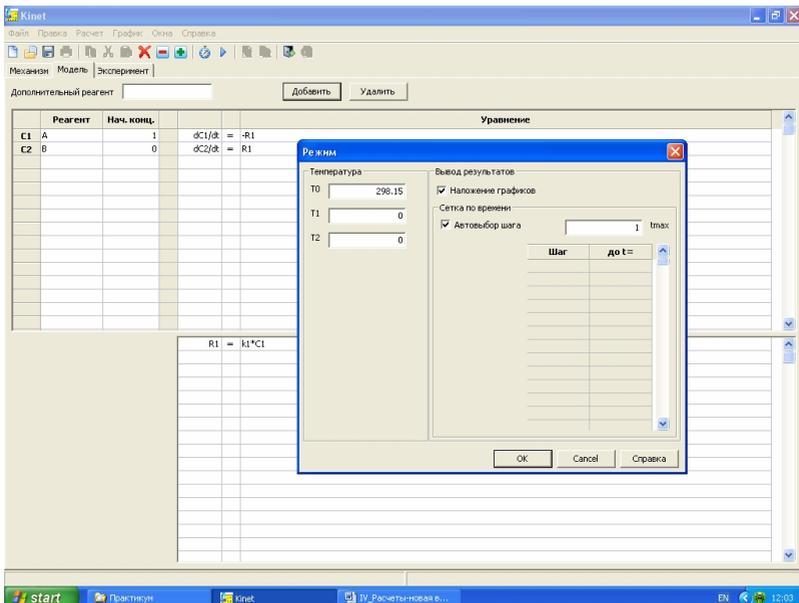


Рис. IV-7. Выбор опции «Наложение графиков».

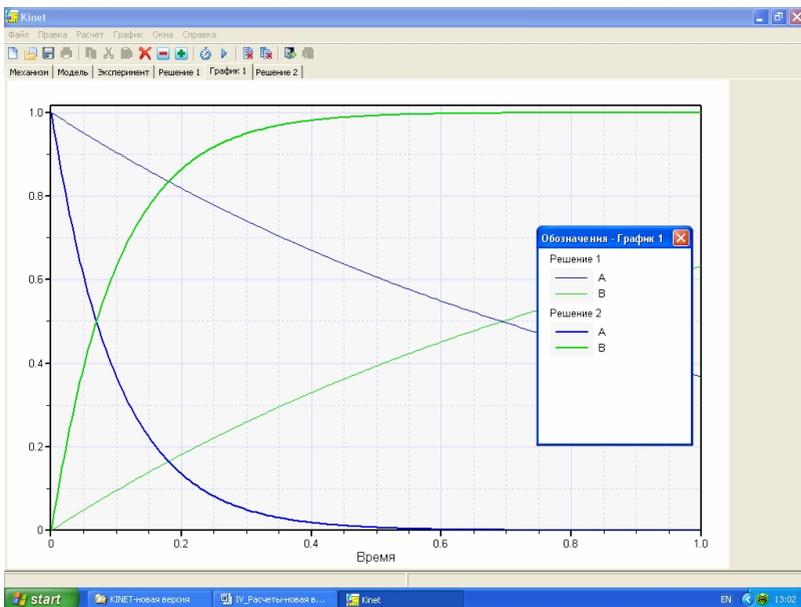


Рис. IV-8. Кинетические кривые, отвечающие разным значениям констант скорости одной и той же реакции.

Выполните задания по выбору преподавателя.

**Задание IV-1.** Изобразите на экране монитора кинетические кривые для необратимых реакций первого порядка  $A \rightarrow B$  и второго порядка  $D + C \rightarrow N + M$ , если константы скорости одинаковы и равны  $k = 0.2$  (время выражено в с, а концентрация в ммоль·л<sup>-1</sup>). Начальные концентрации: а)  $[A]_0 = [D]_0 = [C]_0 = 5$  ммоль·л<sup>-1</sup>,  $[B]_0 = [N]_0 = [M]_0 = 0$ .

Затем изобразите на экране монитора кинетические кривые для этих же реакций при следующих начальных концентрациях: б)  $[A]_0 = [D]_0 = [C]_0 = 0.5$  ммоль·л<sup>-1</sup>,  $[B]_0 = [N]_0 = [M]_0 = 0$ .

Можно ли сделать вывод, что реакция первого или второго порядка идёт быстрее при одинаковых начальных условиях? Зависит ли время полупревращения  $\tau_{1/2}$  веществ А и D от начальной концентрации исходных веществ? Ответ обоснуйте.

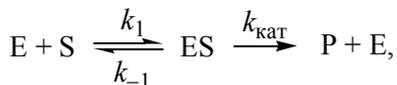
Заполните табл. IV-1.

**Таблица IV-1.** Уравнения для расчёта  $\tau_{1/2}$  и их значения.

Вариант	Уравнение для расчёта $\tau_{1/2}$		Значение $\tau_{1/2}$	
	Реагент			
	A	D	A	D
а				
б				

Изобразите два рисунка (отдельно для вариантов а и б) с двумя эскизами графиков кинетических кривых при временах реакции, в три раза превышающих время полупревращения вещества с наибольшим  $\tau_{1/2}$ .

**Задание IV-2.** Механизм ферментативной реакции может быть представлен следующей схемой:



причём  $k_1 = 10^7$  М<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>,  $k_{-1} = 1000$  мин<sup>-1</sup> и  $k_{\text{кат}} = 100$  мин<sup>-1</sup>. Начальные концентрации фермента  $[E]_0$  и субстрата  $[S]_0$  равны  $10^{-8}$  М и  $2 \cdot 10^{-4}$  М соответственно, а остальные вещества отсутствуют. Изобразите кинетические кривые для следующих случаев:

- а) Возьмите предел по времени 200 мин.  
 б) Возьмите предел по времени 10 мин, а по оси концентраций –  $5 \cdot 10^{-6}$  М. Как зависит скорость реакции, т. е.  $\frac{d[P]}{dt}$ , от времени?  
 в) Возьмите предел по времени 1 мин, а по оси концентраций –  $7 \cdot 10^{-9}$  М. Обратите внимание на соотношение концентраций фермент-субстратного комплекса и фермента. Заполните табл. IV-2. Соответствующие данные (время и концентрацию) можно посмотреть на вкладке «Решение...» слева от «График...» (см. рис. IV-4).

**Таблица IV-2.** Концентрации фермент-субстратного комплекса и отношения концентраций фермент-субстратного комплекса и фермента.

Время реакции, мин	0.5	5
[ES]		
[ES]/[E]		

**Задание IV-3.** Посмотрите, как выглядят кинетические кривые для всех участников газофазной реакции



Начальное давление А равно 100 Па, а остальных участников реакции 0. Константы скорости элементарных стадий равны:  $k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2 = 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$ ,  $k_3 = 1 \text{ ч}^{-1}$ ,  $k_4 = 2.9 \text{ ч}^{-1}$ . Возьмите предел по времени 2, 10, 100, 1000, 12000, 100000 ч. Укажите, какая из стадий является лимитирующей. Рассчитайте время  $\tau_{\text{макс}}$  достижения максимальной концентрации (давления) вещества В. Оцените время  $\tau$ , при котором давления В и Р будут равны. Заполните табл. IV-3. Проверьте полученные величины с помощью вкладки «Решение...» слева от «График...» (см. рис. IV-4).

**Таблица IV-3.** Уравнения для расчёта  $\tau_{\text{макс}}$  и  $\tau$  и их значения.

Уравнение для расчёта		Значение	
$\tau_{\text{макс}}$	$\tau$	$\tau_{\text{макс}}$	$\tau$

Изобразите два рисунка с эскизами кинетических кривых:

а) при времени, в два раза превышающем время достижения максимальной концентрации (давления) вещества В;

б) при времени, в два раза превышающем время, при котором концентрации (давления) веществ В и Р будут равны. Обратите внимание, что в последнем случае вещества А, С, D в реакционной системе практически отсутствуют, а кинетические кривые для промежуточного продукта В и продукта реакции Р почти такие же, как для необратимой реакции типа  $B \xrightarrow{k_2} P$ .

**Задание IV-4.** В обратимой реакции первого порядка  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$  начальная концентрация исходного вещества  $[A]_0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , а продукта  $[B]_0 = 0$ . Константа скорости прямой реакции равна  $1 \text{ с}^{-1}$ . Константа равновесия  $K$  равна: а) 1, б) 2, в) 0.5. Заполните табл. IV-4.

**Таблица IV-4.** Константы равновесия и константы скорости обратной реакции.

Вариант	$K$	$k_{-1}$
а	1	
б	2	
в	0.5	

Изобразите на одном графике эскизы кинетических кривых для вариантов а, б и в.

**Задание IV-5.** В параллельной реакции первого порядка из вещества А получаются три продукта В, С и D. Начальные концентрации исходного вещества  $[A]_0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , а всех продуктов равны 0. Константы скорости элементарных стадий равны:  $k_1 = 0.1 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2 = 1 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_3 = 1 \text{ ч}^{-1}$ . Рассчитайте времена полупревращения всех веществ. Запишите в тетради механизм реакции с указанием констант скоростей отдельных стадий и начальных концентраций. Изобразите на одном графике эскизы кинетических кривых, задав предел по времени, в два раза превышающий время полупревращения вещества А. Зависит ли время полупревращения  $\tau_{1/2}$  вещества А от его начальной концентрации?

**Задание IV-6.** В системе протекает последовательная реакция  $A \rightarrow B \rightarrow P$ . Начальные концентрации:  $[A]_0 = 1$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[B]_0 = 0$ ,  $[P]_0 = 0$ . Рассчитайте время достижения максимальной концентрации  $\tau_{\text{макс}}$  промежуточного вещества и время достижения точки перегиба  $\tau_{\text{перег}}$  кинетической кривой для продукта. Изобразите кинетические кривые для всех участников реакции, если

- а) константа скорости первой стадии  $k_1 = 100$  мин<sup>-1</sup>, а второй  $k_2 = 1$  мин<sup>-1</sup>;  
 б)  $k_1 = 10$  с<sup>-1</sup>,  $k_2 = 600$  мин<sup>-1</sup>;  
 в)  $k_1 = 1$  мин<sup>-1</sup>,  $k_2 = 1000$  мин<sup>-1</sup>;  
 г)  $k_1 = 1$  мин<sup>-1</sup>,  $k_2 = 100000$  мин<sup>-1</sup>.

В каком случае при решении прямой кинетической задачи можно применить принцип квазистационарных концентраций? Оцените, насколько точно выполняется условие  $[B]_{\text{точное}} = [B]_{\text{стационарное}}$  в выбранном Вами варианте (вариантах). Заполните табл. IV-5.

**Таблица IV-5.** Время достижения максимальной концентрации  $\tau_{\text{макс}}$  промежуточного вещества и время достижения точки перегиба  $\tau_{\text{перег}}$  кинетической кривой для продукта.

Вариант	а	б	в	г
$\tau_{\text{макс}}$				
$\tau_{\text{перег}}$				

**Задание IV-7.** В системе протекают четыре необратимые параллельные реакции. Начальная концентрация исходного вещества  $[A]_0 = 11$  ммоль·л<sup>-1</sup>, а продукты В, С, D и G отсутствуют. Константы скорости элементарных стадий равны 2 с<sup>-1</sup>, 60 мин<sup>-1</sup>, 3 с<sup>-1</sup> и 5 с<sup>-1</sup>. Изобразите кинетические кривые и найдите отношение концентраций продуктов реакции  $[B] : [C] : [D] : [G]$  через 0.01, 1 и 100 с. Заполните табл. IV-6.

**Таблица IV-6.** Отношения концентраций продуктов реакции через разные промежутки времени.

Время реакции, с	0.01	1	100
$[B] : [C] : [D] : [G]$			

## V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СГОРАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

### Теоретическое введение

**Термохимия** – это раздел физической химии, который занимается, в основном, изучением тепловых эффектов химических реакций. Кроме того, термохимические исследования включают в себя определение температурных зависимостей теплоёмкости и энтальпий фазовых переходов, так как эти данные необходимы для пересчёта энтальпий, энтропий и энергий Гиббса реакций от одной температуры к другой.

По **закону Гесса** *тепловой эффект* реакции  $Q_V$  или  $Q_p$  не зависит от пути проведения процесса, а зависит только от природы и состояния исходных и конечных веществ. Условия применимости закона Гесса: 1)  $V = \text{const}$  ( $\Delta_r U(T) = Q_V$ ) или  $p = \text{const}$  ( $\Delta_r H(T) = Q_p$ ); 2) немеханические работы в системе отсутствуют; 3) начальная и конечная температуры системы практически равны.

Основным источником получения термохимических величин является калориметрия. Современная калориметрия – это совокупность методов определения теплоты, тепловой мощности и других тепловых величин, объединённых общностью теории измерений и измерительной техники.

Прибор для измерения тепловых величин называется *калориметром*. Калориметр обычно состоит из калориметрической системы и оболочки. Калориметрическая система представляет собой совокупность всех частей калориметра, между которыми распределяется измеряемая теплота. Оболочка – это устройство, регулирующее теплообмен калориметра с окружающей средой.

Для определения энергий сгорания веществ в основном используют калориметры переменной температуры с изотермической оболочкой, в которых мерой количества теплоты является изменение температуры калориметра. Для регулирования теплообмена такого калориметра с окружающей средой, как правило, применяется изотермическая оболочка, так как процесс сгорания вещества протекает достаточно быстро (в течение 10–15 минут).

Чтобы вещество сгорело полностью, процесс сжигания проводят при повышенном давлении кислорода (20–40 атм) в специальном герметичном сосуде, который называется калориметрической бомбой. При этом определяют тепловой эффект при постоянном объёме – изменение внутренней энергии при сгорании вещества  $\Delta_c U$ . Теплота

изучаемого процесса, который происходит в бомбе, передаётся калориметрической жидкости (обычно воде), в которую погружена эта бомба, а также мешалка для перемешивания жидкости и термометр для измерения её температуры. Инициирование реакции вещества с кислородом происходит за счёт пропускания тока по проволоке через сжигаемое вещество от специальных электродов, помещённых в калориметрическую бомбу.

Калориметрический эксперимент по определению  $\Delta_c U$  состоит из двух стадий: градуировки калориметра (определения его теплового значения) и непосредственного измерения  $\Delta_c U$ . При проведении опыта в калориметре переменной температуры теплоту  $Q$ , которая выделяется или поглощается при химической реакции, происходящей в калориметре, вычисляют по формуле:

$$Q = W \cdot \Delta T,$$

где  $W$  – тепловое значение калориметра,  $\Delta T$  – изменение его температуры. **Тепловым значением** (энергетическим эквивалентом) калориметра называют теплоту, которая необходима для нагревания калориметра на 1 К. Тепловое значение калориметра по физическому смыслу является его эффективной теплоёмкостью. Величину теплового значения, как правило, определяют экспериментально, а не рассчитывают из данных о теплоёмкостях всех частей системы, так как, во-первых, калориметрическая система не полностью изолирована от окружающей среды и не имеет строго определённых границ, а, во-вторых, значения теплоёмкостей отдельных частей калориметра часто не известны с достаточной точностью.

Для нахождения значения  $W$  в калориметр вводится известная теплота  $Q_{\text{изв}}$  и определяется вызванное этим изменение температуры калориметра  $\Delta T_{\text{изв}}$ , тогда

$$W = \frac{Q_{\text{изв}}}{\Delta T_{\text{изв}}}.$$

Обычно используют два способа введения тепла в калориметр: 1) проведение в калориметре процесса, тепловой эффект которого хорошо известен, – в методе калориметрии сгорания эталонной реакцией является сгорание бензойной кислоты; 2) нагревание калориметра электрическим током при точном измерении затраченной энергии (по закону Джоуля  $Q = I \cdot U \cdot t$ , где  $I$  – сила тока,  $U$  – напряжение на концах нагревателя,  $t$  – время пропускания тока). Если тепловое значение

калориметра найдено, то для определения теплоты исследуемого процесса  $Q_x$  необходимо измерить изменение температуры в опыте  $\Delta T_x$ :

$$Q_x = W \cdot \Delta T_x = \frac{Q_{\text{изв}}}{\Delta T_{\text{изв}}} \cdot \Delta T_x.$$

Отметим, что при проведении калориметрического опыта необходимо, чтобы  $\Delta T_x$  и  $\Delta T_{\text{изв}}$  были близки и лежали в пределах 1–2 К. Кроме того, очень важно, чтобы при проведении обоих опытов начальные и конечные температуры калориметрической системы были близки. При этом используют так называемый сравнительный метод измерений, преимущество которого состоит в том, что  $\Delta T_x$  и  $\Delta T_{\text{изв}}$  можно измерять в любых условных, но одинаковых единицах.

При проведении калориметрического опыта измеряемой величиной является изменение температуры во времени. Температуру определяют через равные промежутки времени, которые составляют 30 с. Этот интервал времени называют отсчётом. Калориметрический опыт принято делить на 3 периода. **Начальный период** – это часть опыта до инициирования процесса сгорания. В этом периоде наблюдают за начальным ходом калориметра – изменением температуры во времени в отсутствие теплового процесса. Из-за влияния окружающей среды ход калориметра в начальном периоде может быть отличен от нуля, но, как правило, является величиной постоянной. **Главный период** – это часть опыта, где происходит быстрое и часто неравномерное изменение температуры калориметра во времени. Главный период начинается иницированием реакции сгорания вещества, а заканчивается, когда выделившаяся в процессе сгорания теплота равномерно распределяется в калориметрической системе. **Конечный период** начинается в тот момент, когда ход калориметра снова станет постоянным.

Теплообмен калориметра с оболочкой обусловлен тремя механизмами передачи теплоты: теплопроводностью, конвекцией и тепловым излучением. При расчёте изменения температуры в измеряемую в главном периоде величину  $\Delta T'$  вводится поправка на теплообмен  $\delta$ :

$$\Delta T = \Delta T' - \delta.$$

Способ расчёта поправки на теплообмен из экспериментальных данных приведён ниже.

Кроме теплообмена калориметра с оболочкой на тепловой эффект сгорания вещества оказывают влияние и побочные процессы:

- 1) сгорание проволоки, которая используется для поджигания исследуемого вещества.

дуемого вещества; 2) образование водного раствора азотной кислоты (в кислороде, который применяется в калориметрии, всегда содержится примесь азота, в результате сгорания которого образуется оксид, растворяющийся в воде). При прецизионных (высокоточных) измерениях в величины теплового значения калориметра и энергии сгорания исследуемого вещества вводят соответствующие поправки.

## Экспериментальная часть

**Целью настоящей работы** является экспериментальное определение удельной энергии сгорания органического вещества и сравнение её с величиной, рассчитанной с использованием справочных данных.

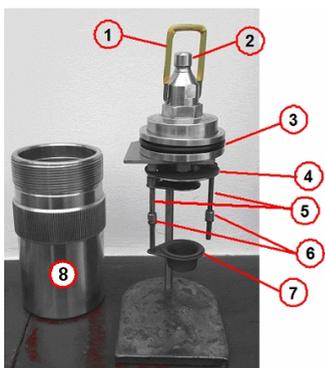
### *Аппаратура*

Для определения энергии сгорания вещества в настоящей работе используется автоматический калориметр ЖК-ОВС-600 с компьютером. Изменение температуры в опыте определяют с помощью датчика температуры (термометра сопротивления), который установлен на крышке калориметра и погружается при проведении опыта в калориметрический сосуд с водой. При изменении температуры калориметрической системы меняется сопротивление термометра, и оцифрованный сигнал с датчика выводится на экран компьютера. Значения температуры приводятся с точностью до  $(1-2) \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$ . Вода в калориметрическом сосуде перемешивается с помощью однолопастной мешалки. Температура воды в оболочке (термостате) поддерживается постоянной с точностью до  $1^\circ\text{C}$ . В калориметр вставляется калориметрическая бомба, изображённая на рис. V-1.

### *Подготовка к проведению калориметрического опыта*

Спрессуйте порошкообразное органическое вещество ( $\approx 1$  г) в таблетку в стальном цилиндре при помощи ручного пресса. Таблетку взвесьте на весах с точностью до  $0.0002$  г и через отверстие в ней вставьте проволоку длиной  $6-7$  см. Таблетку поместите над тиглем бомбы, концы проволоки прикрепите к электродам. На дно бомбы налейте примерно  $1$  мл воды, чтобы кислород в бомбе был насыщен водяным паром. Завинтите крышку бомбы.

Для заполнения бомбы кислородом используют специальное автоматическое устройство, которое соединено шлангом с редуктором



**Рис. V-1.** Калориметрическая бомба

1. Ручка для переноски бомбы
2. Клапан для впуска и выпуска кислорода
3. Герметизирующая прокладка
4. Изолирующий стол
5. Стержни-электроды
6. Скользящие цилиндры (втулки), зажимающие проволоку для поджига таблетки
7. Кронштейн для тигля
8. Корпус бомбы

на баллоне. Предварительно опустив ручку **1** на бомбе (рис. V-1), наденьте устройство для напуска кислорода на её верхнюю часть, оттянув вниз ручку. Откройте ключом вентиль на баллоне и заполните бомбу кислородом. Процесс заполнения бомбы занимает 30–45 с, давление в бомбе должно составлять 2.8–3 МПа (его определяют по манометру на редукторе или на автоматическом устройстве). Когда процесс наполнения закончится, нажмите на красную кнопку на корпусе устройства для наполнения так, чтобы она была вдавлена, и отсоедините устройство. Поднимите ручку на бомбе, закройте вентиль на баллоне.

Поставьте бомбу за ручку в калориметрический сосуд и опустите ручку. Калориметр закройте крышкой и включите тумблер на лицевой панели, при этом загорится красная лампочка. Включите компьютер и загрузите обслуживающую программу, нажав на

экранный значок «zdhwlry2000 Shortcut»



В ходе опыта на экран будет выводиться график зависимости температуры калориметра ( $^{\circ}\text{C}$ ) от времени (с). Перед началом опыта в окнах слева под графиком введите код образца (любое натуральное число) и массу таблетки в г. Проверьте, чтобы в окне справа была отмечена опция «Calorific capacity». В окне, расположенном ниже, при этом отображается величина теплового значения калориметра, равная  $10000 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$ .

### ***Проведение калориметрического опыта***

Для запуска эксперимента, который выполняется прибором в автоматическом режиме, нажмите находящуюся в правой нижней части экрана кнопку «Start». На экране появится надпись «Is pouring water,

please wait for», которая означает, что калориметрический сосуд заполняется водой (2.1 л). Затем на экране появится надпись «Is preparing to experiment...», а затем надпись «In agitation...», сообщающая о включении мешалки.

После того как прибор будет готов к работе, он автоматически запустит запись хода калориметра (линия синего цвета на экране). В ходе опыта через каждые 30 с записывайте в тетрадь (в таблицу V-1) значения температуры калориметра, отображающиеся на оси ординат. Начальный период опыта составляет 8–9 отсчётов. В начале главного периода вещество поджигается, при этом цвет линии на экране становится зелёным. Главный период и следующий за ним конечный период составляют в общей сложности примерно 15 минут (30 отсчётов).

По окончании опыта на экране появится надпись «Experiment is finish». Вода автоматически начнёт выливаться из калориметрического сосуда, и появится надпись «Is draining water, please wait for». После этого внизу экрана отобразится значение рассчитанной калориметром удельной энергии сгорания в Дж·г<sup>-1</sup> в термохимической системе знаков. Запишите его в тетрадь, чтобы в дальнейшем сравнить с рассчитанным Вами значением.

Закройте программу, выключите компьютер и калориметр. Извлеките из калориметра бомбу. Наденьте на крышку бомбы специальную насадку, выпустите из бомбы кислород и открутите крышку бомбы. После вскрытия бомбы убедитесь в полном сгорании вещества (в отсутствии сажи на тигле и корпусе бомбы) и ополосните внутреннюю часть корпуса бомбы **8** (рис. V-1) дистиллированной водой.

Для проведения прецизионных измерений собирают и взвешивают несгоревшую часть проволоки, а также титруют промывные воды 0.1 М раствором NaOH с фенолфталеином. Так можно учесть теплоту, выделившуюся при сгорании использованной части проволоки и при образовании раствора азотной кислоты.

### ***Запись и обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы***

Результаты калориметрического опыта оформите в виде таблицы V-1.

По результатам опыта найдите изменение температуры с учётом поправки на теплообмен. Поправка на теплообмен вычисляется по формуле Реньо–Пфаундлера (формула и пример расчёта поправки на теплообмен приведены в Приложении к данной работе).

**Таблица V-1.** Протокол калориметрического опыта.

Вещество – ...;  $m(\text{таблетки}) = \dots \text{ г}$

Начальный период		Главный и конечный периоды	
№ отсчёта	Показания датчика	№ отсчёта	Показания датчика
1		10	
2		11	
...		...	
8		38	
9		39	
	$(T_0)$		

Истинное изменение температуры в калориметрическом опыте составляет

$$\Delta T = T_n - T_0 - \delta.$$

Температуру окончания главного периода  $T_n$  выберите таким образом, чтобы температурный ход после её достижения был практически постоянным. Рассчитанные значения занесите в таблицу V-2.

**Таблица V-2.** Расчёт поправки на теплообмен и истинного изменения температуры (пример расчёта приведён в Приложении).

$n$ , число отсчётов в главном периоде	$V_0$ , °C	$V_n$ , °C	$\Theta_0$ , °C	$\Theta_n$ , °C	$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i$ , °C	$\delta$ , °C	$\Delta T$ , °C

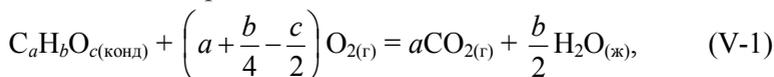
Рассчитайте удельную энергию сгорания  $\Delta_c U$  органического вещества (в Дж·г<sup>-1</sup>) по формуле:

$$-\Delta_c U = Q_x = \frac{W \cdot \Delta T}{m_x},$$

где  $Q_x$  – тепловой эффект реакции в термохимической системе знаков,  $W$  – тепловое значение калориметра (Дж·К<sup>-1</sup>);  $\Delta T$  – истинное изменение температуры калориметрической системы (°C);  $m_x$  – масса исследуемого вещества (г).

Отметим, что величина  $\Delta_c U$ , полученная в эксперименте, относится к реакции горения вещества при условиях, имеющихся в бомбе ( $p = 28\text{--}30$  атм), отличных от стандартных условий ( $p = 1$  бар). Поправка на приведение полученных данных к стандартным условиям сгорания (поправка Уошберна) лежит в пределах погрешности измерения и потому не учитывается.

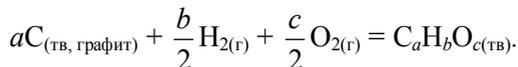
Проведите сравнение полученной Вами величины удельной энергии сгорания органического вещества со значением, рассчитанным из литературных данных, воспользовавшись сведениями табл. V-6 Приложения. Для этого запишите реакцию сгорания исследуемого вещества в кислороде



(где «конд» – конденсированная фаза – твёрдое или жидкое состояние вещества; «ж» – жидкая и «г» – газообразная фазы). Изменение энтальпии в процессе сгорания 1 моля вещества в эквимолярном количестве кислорода в стандартных условиях до углекислого газа и жидкой воды называется *стандартной энтальпией сгорания* вещества. **Принимают, что при сгорании азотосодержащих соединений процесс сгорания идёт до образования молекулярного азота, хлорсодержащих соединений – до образования соляной кислоты, а другие продукты должны быть указаны.** Чтобы рассчитать энтальпию сгорания исходного вещества, возьмите из справочных данных величины энтальпий образования участников реакции, и тогда

$$\Delta_c H_m = a \Delta_f H_m (CO_{2(r)}) + \frac{b}{2} \Delta_f H_m (H_2O_{(ж)}) - \Delta_f H_m.$$

Напомним, что *стандартной энтальпией образования* соединения является изменение энтальпии в процессе образования одного моля этого соединения из простых веществ в стандартном состоянии. Например,



Мольную энергию сгорания  $\Delta_c U_m$  (в Дж·моль<sup>-1</sup>) вычислите по формуле

$$\Delta_c U_m = \Delta_c H_m - \Delta(pV) = \Delta_c H_m - \Delta v RT,$$

где  $\Delta_c H_m$  – мольная энтальпия сгорания вещества ( $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ );  
 $\Delta v = \sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i$  – разность сумм стехиометрических коэффициентов газообразных продуктов  $\sum_j \nu_j$  и газообразных реагентов  $\sum_i \nu_i$  (в ходе реакции (V-1)  $\Delta v = \frac{c}{2} - \frac{b}{4}$ );  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ );  $T$  – температура, расчёт проводится для температуры 298.15 К.

Удельная энергия сгорания органического вещества (в  $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ ) равна

$$\Delta_c U = \frac{\Delta_c U_m}{M},$$

где  $M$  – молярная масса органического вещества ( $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

### ***Оценка величины погрешности полученного результата***

Оцените случайную погрешность калориметрических измерений, которая складывается, в основном, из нескольких величин: 1) погрешности в объёме наливаемой в калориметрический сосуд воды; 2) погрешности взвешивания веществ; 3) погрешности в измерении температуры; 4) погрешности определения теплового значения калориметра. Максимальная погрешность опыта получается суммированием всех величин. Пример оценки погрешности полученного результата приведён в Приложении.

### **Выполните следующие задания и ответьте на вопросы.**

1. Дайте определение теплового эффекта реакции.
2. Какую термодинамическую величину определяют при сжигании вещества в калориметрической бомбе? Как связаны между собой теплоты процесса при  $p = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ ?
3. Что называется тепловым значением калориметра? Из чего складывается эта величина?
4. Какие тепловые эффекты называются «стандартной энтальпией образования» и «стандартной энтальпией сгорания»? Запишите реакции сгорания и образования исследуемого органического соединения.
5. Объясните, в чём причины отличия рассчитанной по справочным данным величины удельной энергии сгорания от полученной Вами при выполнении задачи.

## Приложение

### Пример калориметрического опыта и определения удельной энергии сгорания бензойной кислоты

**Таблица V-3.** Протокол калориметрического опыта.

Вещество – бензойная кислота,  $m = 1.2273$  г

Начальный период		Главный период		Конечный период	
№ отсчёта	Показания датчика	№ отсчёта	Показания датчика	№ отсчёта	Показания датчика
1	22.271	10	22.564	32	25.475
2	22.273	11	23.672	33	25.473
3	22.272	12	24.477	34	25.471
4	22.272	13	24.703	35	25.470
5	22.273	14	25.057	36	25.469
6	22.273	15	25.163	37	25.466
7	22.272	16	25.232	38	25.463
8	22.272	17	25.304	39	25.462
9 ( $T_0$ )	22.272	18	25.335		
		19	25.370		
		20	25.399		
		21	25.415		
		22	25.435		
		23	25.448		
		24	25.459		
		25	25.465		
		26	25.470		
		27	25.473		
		28	25.474		
		29	25.475		
		30	25.477		
		31 ( $T_n$ )	25.474		

Расчёт поправки на теплообмен по формуле Реньо–Пфаундлера:

$$\delta = nV_0 + \frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \left( \frac{T_n + T_0}{2} + \sum_{i=1}^{i=n-1} T_i - n\Theta_0 \right),$$

где  $n$  – число отсчётов в главном периоде опыта;  $V_0$  – средний ход температуры за один отсчёт в начальном периоде;  $V_n$  – средний ход

температуры за один отсчёт в конечном периоде;  $\Theta_0$  – средняя температура калориметрической системы в начальном периоде;  $\Theta_n$  – средняя температура калориметрической системы в конечном периоде;  $T_0$  – последнее значение температуры в начальном периоде;  $T_n$  – последнее значение температуры в главном периоде;  $\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i$  – сумма значений температур в главном периоде за исключением последнего значения.

Тогда  $V_0$  – средний ход температуры за один отсчёт в начальном периоде:

$$V_0 = \frac{T_9 - T_1}{8} = \frac{22.272 - 22.271}{8} = 0.0001 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$V_n$  – средний ход температуры за один отсчёт в конечном периоде:

$$V_n = \frac{T_{39} - T_{31}}{8} = \frac{25.462 - 25.474}{8} = -0.0015 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$\Theta_0$  – средняя температура калориметрической системы в начальном периоде:

$$\Theta_0 = \frac{T_1 + T_9}{2} = \frac{22.271 + 22.272}{2} = 22.2715 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$\Theta_n$  – средняя температура калориметрической системы в конечном периоде:

$$\Theta_n = \frac{T_{31} + T_{39}}{2} = \frac{25.462 + 25.474}{2} = 25.468 \text{ } ^\circ\text{C};$$

сумма значений температур в главном периоде за исключением последнего значения:

$$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i = 22.564 + 23.672 + \dots + 25.475 + 25.477 = 526.867 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$\frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} = \frac{-0.0015 - 0.0001}{25.468 - 22.2715} = -0.0005;$$

$$n\Theta_0 = 22 \cdot 22.2715 = 489.973 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$nV_0 = 22 \cdot 0.0001 = 0.002 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$\frac{T_n + T_0}{2} = \frac{T_{31} + T_9}{2} = \frac{25.474 + 22.272}{2} = 23.873 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$\delta = 0.002 - 0.0005 \cdot (23.873 + 526.867 - 489.973) = -0.028 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Истинное изменение температуры в калориметрическом опыте:

$$\Delta T = T_n - T_0 - \delta = T_{31} - T_9 - \delta = 25.474 - 22.272 - (-0.028) = 3.230^\circ\text{C}.$$

**Таблица V-4.** Расчёт поправки на теплообмен и истинного изменения температуры.

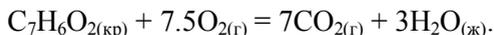
$n$ , число отсчётов в главном периоде	$V_0$ , °C	$V_n$ , °C	$\Theta_0$ , °C	$\Theta_n$ , °C	$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i$ , °C	$\delta$ , °C	$\Delta T$ , °C
22	0.0001	-0.0015	22.2715	25.468	526.867	-0.028	3.230

Тепловое значение калориметра, вычисленное в предварительно проведённом опыте, составляет  $10000 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Удельная энергия сгорания** бензойной кислоты  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$  вычисляется по формуле:

$$-\Delta_c U(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{кр})) = \frac{W \cdot \Delta T}{m_x} = \frac{10000 \cdot 3.230}{1.2273} = 26318 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}.$$

Сравним полученную величину со значением, рассчитанным по литературным данным. Для этого из справочника (или табл. V-6 Приложения) следует взять величины энтальпий образования бензойной кислоты, углекислого газа и жидкой воды. Запишем реакцию сгорания бензойной кислоты:



Мольная энтальпия сгорания бензойной кислоты равна:

$$\begin{aligned} \Delta_c H_m(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{кр})) &= 7\Delta_f H_m(\text{CO}_2(\text{г})) + 3\Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - \Delta_f H_m(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{кр})) = \\ &= 7 \cdot (-393.51) + 3 \cdot (-285.83) - (-385.14) = -3226.92 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Для реакции сгорания разность сумм стехиометрических коэффициентов газообразных продуктов и газообразных реагентов  $\Delta \nu = 7 - 7.5 = -0.5$ . Тогда мольная энергия сгорания бензойной кислоты вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_c U_m(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{кр})) &= \Delta_c H_m(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2(\text{кр})) - \Delta \nu RT = \\ &= -3226.92 - (-0.5) \cdot 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15 = -3225.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Удельная энергия сгорания бензойной кислоты, молярная масса которой  $122 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ , равна:

$$\Delta_c U = \frac{\Delta_c U_m}{M} = -\frac{3225.7}{122} = -26.4 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}.$$

Максимальная погрешность измеряемой удельной энергии сгорания рассчитывается на основании данных табл. V-5.

**Таблица V-5.** Оценка величины погрешности полученного результата.

Стадия эксперимента	Точность определения	Ошибка
Определение теплового значения	Десятая доля процента	0.5–1% (в условиях практикума)
Определение количества воды (2.1 л)	Десятая доля процента	0.1–0.2% (в условиях практикума)
Взвешивание вещества (1.2273 г)	0.0002 г	0.016%
Измерение подъёма температуры в опыте (3.230 °C)	0.001 °C	0.031%

Суммарная максимальная погрешность измеренной величины составляет  $1 + 0.2 + 0.016 + 0.031 = 1.3\%$ , т. е.  $\Delta_c U = -26.3 \pm 0.3$  кДж·г<sup>-1</sup>.

**Таблица V-6.** Стандартные энтальпии образования некоторых веществ при 298.15 К.

Соединение	Формула	$\Delta_f H_{m, 298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Вода	H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-285.83
Диоксид углерода	CO <sub>2(г)</sub>	-393.51
Бензойная кислота	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2(кр)</sub>	-385.14
Парадиметиламино-бензальдегид	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>(кр)</sub>	-137.6
8-оксихинолин	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ON <sub>(кр)</sub>	-85.8
L-аланин	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>(кр)</sub>	-562.75
L-аспарагин	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2(кр)</sub>	-790.36
Лимонная кислота	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7(кр)</sub>	-1543.90
Фумаровая кислота	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4(кр)</sub>	-810.65
α-D-глюкоза	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6(кр)</sub>	-1274.45
Глицин	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>(кр)</sub>	-537.23
L-глутаминовая кислота	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N <sub>(кр)</sub>	-1009.18
L-молочная кислота	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3(кр)</sub>	-694.04
L-яблочная кислота	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5(кр)</sub>	-1103.32
Янтарная кислота	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4(кр)</sub>	-940.81

## VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ЭДС

### Теоретическое введение

#### *Равновесие в электрохимической цепи*

Измерение разности электродных потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи (метод ЭДС) широко применяется для определения термодинамических характеристик различных систем. В условиях электрохимического эксперимента равновесия устанавливаются с участием заряженных частиц (электронов и ионов). Термодинамическое описание систем, содержащих заряженные частицы, основано на рассмотрении энергии Гиббса  $G$ , полный дифференциал которой в этом случае равен:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + F \sum_i z_i \varphi dn_i,$$

где  $S$  – энтропия,  $T$  – температура,  $V$  – объём системы,  $p$  – давление,  $\mu_i$  – химический потенциал частиц вида  $i$ ,  $\varphi$  – электрический потенциал в той части системы, где находятся частицы  $i$ ,  $z_i$  – зарядовое число частиц  $i$  с учётом знака,  $n_i$  – число молей частиц  $i$ ,  $F = 96485$  Кл·моль<sup>-1</sup> – постоянная Фарадея.

Электрохимический потенциал  $\tilde{\mu}_i^\alpha$  заряженных частиц каждого вида  $i$  в фазе  $\alpha$  связан с их химическим потенциалом  $\mu_i^\alpha$  и электрическим потенциалом  $\varphi^\alpha$  частицы в той же фазе  $\alpha$  соотношением

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha$$

и представляет собой производную от энергии Гиббса по числу молей частиц при постоянстве давления, температуры и остального состава:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}.$$

Разность потенциалов между двумя контактирующими фазами  $\alpha$  и  $\beta$  называется гальвани-потенциалом:

$$\Delta_\alpha^\beta \varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha.$$

В случае разных по химической природе фаз эта величина не поддаётся экспериментальному определению. Разность потенциалов может быть измерена только между точками, находящимися в одной

фазе (когда разность химических потенциалов равна нулю). С этой целью необходимо составить правильно разомкнутую электрохимическую цепь, на концах которой находятся одинаковые по своему химическому составу металлы. Это можно обеспечить простым подключением к любым металлам медных проводов (или клемм вольтметра).

Электрохимическая цепь является равновесной при условии, что электрохимическое равновесие, характеризующееся равенством электрохимических потенциалов по всем заряженным частицам  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$  (при постоянных температуре и давлении), наблюдается на каждой фазовой границе, а разность потенциалов  $E$  на концах правильно разомкнутой цепи скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока.

В качестве примера рассмотрим цепь, представленную на рис. VI-1. Электролитом в ней является соляная кислота. Один из электродов представляет собой пластину из платины, на которую нанесена высокодисперсная платина (так называемый платинированный платиновый электрод). К поверхности этого электрода под атмосферным давлением подаётся газообразный водород, который адсорбируется на платине с образованием атомов  $H_{адс}$ . Второй электрод изготовлен из металлического серебра, а его поверхность покрыта слоем малорастворимой соли  $AgCl$ . Чтобы ионы серебра из раствора не попадали на платиновый электрод, на котором серебро будет осаждаться и затруднять адсорбцию водорода, между электро-

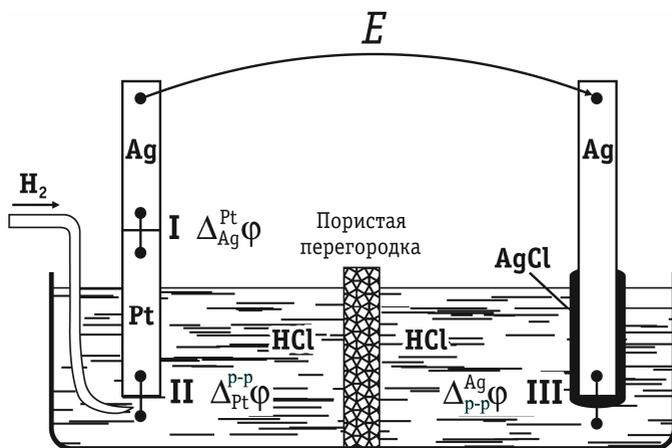
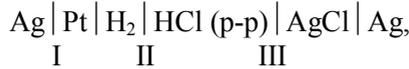


Рис. VI-1. Скачки потенциала в цепи  $Ag | Pt | H_2 | HCl (p-p) | AgCl | Ag$ .

дами располагается пористая перегородка. Цепь заканчивается одинаковыми по химическому составу металлами. Схема такой цепи может быть записана в виде

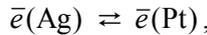


где вертикальные чёрточки обозначают границы раздела фаз. Электрод, на котором происходит окисление, (анод) принято записывать слева, а электрод, на котором идёт восстановление, (катод) – справа.

Разность потенциалов  $E$  на концах этой цепи складывается из трёх гальвани-потенциалов:

$$E = \Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{p-p}} \varphi + \Delta_{\text{p-p}}^{\text{Ag}} \varphi. \quad (\text{VI-1})$$

На границе I устанавливается равновесие



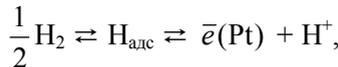
условием которого является равенство

$$\tilde{\mu}_{\bar{e}}^{\text{Ag}} = \tilde{\mu}_{\bar{e}}^{\text{Pt}}, \text{ т. е. } \mu_{\bar{e}}^{\text{Ag}} - F\varphi^{\text{Ag}} = \mu_{\bar{e}}^{\text{Pt}} - F\varphi^{\text{Pt}}.$$

Следовательно,

$$\Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi = \frac{\mu_{\bar{e}}^{\text{Pt}} - \mu_{\bar{e}}^{\text{Ag}}}{F}. \quad (\text{VI-2})$$

На границе II устанавливается равновесие



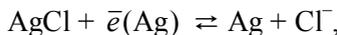
условие которого можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{\text{H}_2} = \tilde{\mu}_{\bar{e}}^{\text{Pt}} + \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{p-p}}, \text{ т. е. } \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} = \mu_{\bar{e}}^{\text{Pt}} - F\varphi^{\text{Pt}} + \mu_{\text{H}^+}^{\text{p-p}} + F\varphi^{\text{p-p}}.$$

Следовательно,

$$\Delta_{\text{Pt}}^{\text{p-p}} \varphi = \varphi^{\text{p-p}} - \varphi^{\text{Pt}} = \frac{1}{F} \left( \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\bar{e}}^{\text{Pt}} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{p-p}} \right). \quad (\text{VI-3})$$

Наконец, на границе III реализуется равновесие



определяемое условием

$$\mu_{\text{AgCl}} + \tilde{\mu}_{\bar{e}}^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{p-p}}, \text{ т. е. } \mu_{\text{AgCl}} + \mu_{\bar{e}}^{\text{Ag}} - F\varphi^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p-p}} - F\varphi^{\text{p-p}},$$

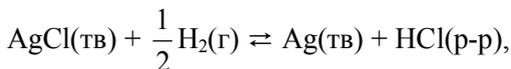
а потому

$$\Delta_{\text{p-p}}^{\text{Ag}} \varphi = \varphi^{\text{Ag}} - \varphi^{\text{p-p}} = \frac{1}{F} \left( \mu_{\text{AgCl}} + \mu_{\bar{e}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p-p}} \right). \quad (\text{VI-4})$$

После подстановки выражений (VI-2)–(VI-4) в уравнение (VI-1) получаем:

$$E = \frac{1}{F} \left[ \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \left( \mu_{\text{H}^+}^{\text{p-p}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p-p}} \right) \right] = \frac{1}{F} \left( \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{HCl}}^{\text{p-p}} \right). \quad (\text{VI-5})$$

В целом в обсуждаемой цепи протекает химическая реакция



изменение энергии Гиббса в которой  $\Delta G = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{HCl}}^{\text{p-p}} - \mu_{\text{AgCl}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}$ .

Поэтому уравнение (VI-5) можно представить в виде  $E = -\frac{\Delta G}{F}$ .

Полученный результат можно обобщить на любые химические реакции, которые протекают в электрохимической цепи с переносом не одного, а  $n$  электронов:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (\text{VI-6})$$

Величина  $E$ , равная разности потенциалов на концах равновесной правильно разомкнутой электрохимической цепи, называется её *электродвижущей силой* (ЭДС). Она однозначно связана с изменением энергии Гиббса в ходе соответствующей химической реакции. Если же хотя бы на одной фазовой границе равновесие не устанавливается, то разность потенциалов на концах цепи не равна ЭДС, и равенство (VI-6) не выполняется. При самопроизвольном протекании реакции в цепи  $\Delta G_{p,T} < 0$ , а  $E > 0$ . Такая электрохимическая цепь, в которой происходит превращение химической энергии самопроизвольно протекающей реакции в электрическую энергию, называется *гальваническим элементом*.

В рассмотренной цепи отсутствует граница двух растворов различного состава. Такая цепь называется *цепью без переноса*. Если же в цепи существует граница раздела двух растворов электролитов, различающихся либо по виду электролита (*химические цепи*), либо по концентрации (*концентрационные цепи*), то такие цепи называются *цепями с переносом*. На границе раздела двух электролитов возникает *диффузионный потенциал*, причиной возникновения которого является различие в подвижностях ионов электролита.

Диффузионный потенциал – это гальвани-потенциал между точками, находящимися в разных по химическому составу или по концентрации фазах, поэтому его нельзя измерить. Точный расчёт диффузионного потенциала также невозможен, т. к. для этого требуется знание активностей отдельных ионов. Таким образом, диффузионный потенциал вносит неопределённый вклад в разность потенциалов гальванического элемента, и хотя обычно этот вклад невелик, но всё же его желательно уменьшить или устранить совсем. Для этой цели применяют солевые мостики, т. е. соединяют электродные растворы трубкой с концентрированным раствором электролита, не участвующего в электродных процессах (KCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). Подвижности катиона и аниона этого электролита должны иметь близкие величины.

Электрохимические цепи строго равновесны лишь тогда, когда они не содержат границы раздела между разными растворами, т. е. являются цепями без переноса. Цепи с переносом не являются полностью равновесными.

Гальванический элемент состоит, по меньшей мере, из двух электродов, или полуэлементов. Электродные реакции принято записывать как реакции восстановления, поэтому суммарная реакция представляет собой разность полуреакций на катоде и аноде, а измеряемая в опыте ЭДС цепи равна разности электродных потенциалов катода  $E_K$  и анода  $E_A$ :

$$E = E_K - E_A .$$

Однако абсолютное значение потенциала отдельного электрода определить невозможно, т. к. невозможно измерить разность потенциалов между двумя точками, находящимися в разных фазах. Экспериментально измеряется только ЭДС цепи, т. е. разность электродных потенциалов между клеммами потенциометра. Задача практического определения электродного потенциала была решена путём использования условной шкалы, в которой потенциалы электродов сопоставляют с потенциалом электрода сравнения, полагая последний равным нулю при любой температуре. Для водных растворов наибольшее распространение получил стандартный водородный электрод (СВЭ). Таким образом, *электродный потенциал* – это ЭДС электрической цепи, составленной из данного электрода и стандартного водородного электрода. Электродный потенциал считается положительным, если при работе в качестве источника тока в паре со стандартным водородным электродом на исследуемом электроде происходит восстановление, и отрицательным, если на нём происходит окисление.

### **Зависимость ЭДС от активностей участников электрохимической реакции и температуры**

Рассмотрим зависимость ЭДС от активностей окисленной и восстановленной форм веществ и ионов, участвующих в электродных реакциях, на примере системы, приведённой на рис. VI-1. Участниками протекающей в системе реакции являются газообразный водород, ионы водорода, хлорид-ионы, металлическое серебро и твёрдый хлорид серебра. Химические потенциалы твёрдых веществ ( $\text{Ag}$  и  $\text{AgCl}$ ) соответствуют их стандартным значениям:  $\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^{\circ}$  и  $\mu_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{AgCl}}^{\circ}$ . Если водород подаётся к платиновому электроду под давлением 1 атм, то  $\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^{\circ}$ . С другой стороны,  $\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}^+}$  и  $\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$ . Тогда уравнение (VI-5) для ЭДС цепи можно записать в виде

$$E = \frac{1}{F} \left[ \left( \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + \mu_{\text{AgCl}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ} - \mu_{\text{H}^+}^{\circ} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} \right) - RT \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) \right] =$$

$$= -\frac{\Delta G^{\circ}}{F} - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}), \quad (\text{VI-7})$$

где  $\Delta G^{\circ}$  – стандартное изменение энергии Гиббса для рассматриваемой реакции,  $E^{\circ}$  – стандартная ЭДС цепи.

Распространяя уравнение (VI-7) на любые химические реакции, протекающие в электрохимической системе при прохождении через неё  $n$  электронов, получаем общий вид **уравнения Нернста** для ЭДС электрохимической цепи:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\prod a_i^{v_i}}{\prod a_j^{v_j}} \right),$$

где индекс  $i$  относится к исходным веществам, участвующим в реакции, а индекс  $j$  – к продуктам этой реакции.

Произведение активностей отдельных ионов в уравнении (VI-7) заменяют средними ионными активностями ( $a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}$ ), которые в отличие от активностей отдельных ионов можно определить экспериментально:

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}.$$

Применим к электрохимическим цепям, находящимся при постоянном давлении, **уравнение Гиббса–Гельмгольца**:

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{VI-8})$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии в ходе химической реакции.

Разделив все члены уравнения (VI-8) на  $-nF$ , получаем с учётом формулы (VI-6):

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p,$$

где величина  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  называется температурным коэффициентом ЭДС.

Т. к.  $\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$ , то  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{nF}$ . Таким образом, температурный коэффициент ЭДС характеризует изменение энтропии в ходе соответствующей химической реакции.

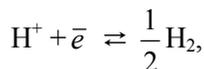
### **Классификация электродов**

Электроды различаются по химической природе веществ, участвующих в электродном процессе, и характеру достигаемых равновесий. В *электродах первого рода* имеет место равновесие между электронейтральными частицами (например, атомами металла) и соответствующими ионами в растворе. Примером могут служить цинковый и медный электроды. Электродный потенциал таких полуэлементов определяется активностью соответствующих ионов в растворе. Так, для цинкового полуэлемента, на котором протекает реакция восстановления цинка  $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$ , электродный потенциал может быть записан в виде:

$$E = E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

К электродам первого рода иногда относят также многие *газовые электроды*, в том числе водородный. Газовые электроды представляют собой полуэлементы, состоящие из металлического химически-инертного проводника, контактирующего одновременно с соответствующим газом и с раствором, содержащим ионы этого газа. Чаще всего металлом в таких электродах является платина, которая для создания развитой поверхности покрывается платиновой чернью.

Газовые электроды являются более сложными по сравнению с электродами первого рода, т. к. их потенциал определяется не только активностью ионов в растворе, но и парциальным давлением газа. Так, в случае водородного электрода, в котором протекает реакция

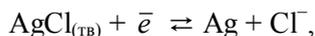


электродный потенциал имеет вид:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\left( p_{\text{H}_2} / p_{\text{ст}} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

(стандартный электродный потенциал водородного электрода при любой температуре условно принимается равным нулю).

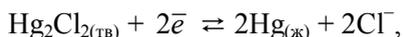
*Электроды второго рода* состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли и погружённого в раствор хорошо растворимой соли с этим же анионом. В таких электродах устанавливаются два равновесия: одно – между атомами металла и катионом труднорастворимой соли, другое – между анионом труднорастворимой соли и анионом в растворе. Окисленной формой является труднорастворимая соль, восстановленной – атомы металла и анион раствора. Примером может служить хлорсеребряный электрод: серебряная проволока, покрытая слоем AgCl и погружённая в раствор хорошо растворимого хлорида (KCl, HCl и т. д.): Ag | AgCl | HCl (см. рис. VI-1). Электродная реакция может быть записана в виде:



а электрод обратим по отношению к аниону, т. е. его потенциал является функцией активности аниона:

$$E = E_{\text{Ag}|\text{AgCl},\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Другим часто используемым электродом второго рода является каломельный электрод, в котором паста из ртути и каломели Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> помещена в раствор KCl определённой концентрации: Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | KCl. На электроде идёт реакция



а электродный потенциал записывается аналогично тому, как это было сделано для хлорсеребряного электрода:

$$E = E_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

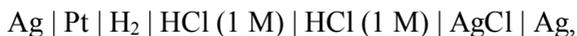
Электроды второго рода часто используют в качестве электродов сравнения, т. к. их электродный потенциал хорошо воспроизводим и точно измерен.

*Окислительно-восстановительными электродами* (или *редокс-электродами*) называют системы, состоящие из инертного металла, погружённого в раствор вещества с двумя различными формами окисления. Например,  $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ . Сам металл (например, платина) участия в химической реакции не принимает, а служит лишь инертным переносчиком электронов между окисленной и восстановленной формами. Величина редокс-потенциала системы зависит от активностей окисленной и восстановленной форм:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}, \quad E = E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}.$$

## Экспериментальная часть

**Целью настоящей работы** является расчёт термодинамических характеристик химической реакции  $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{HCl}$ , протекающей в цепи



с использованием экспериментальных данных, полученных методом ЭДС.

### *Аппаратура*

Для проведения измерений ЭДС в рамках настоящей работы используется стандартное электрохимическое оборудование, которое можно найти в любой лаборатории, занимающейся электрохимическими исследованиями: универсальный потенциостат/гальваностат (рис. VI-2) с компьютерным управлением. Этот прибор предназначен не только для измерения потенциала электрода, но и позволяет изменять его по произвольному закону, варьируя ток в цепи. Таким образом, этот прибор предназначен для проведения существенно более сложных исследований, однако в данной работе он будет использоваться, фактически, в качестве высокоомного цифрового вольтметра.



Рис. VI-2. Внешний вид потенциостата.

Для термодинамически строгого измерения ЭДС, то есть разности потенциалов на концах **равновесной** электрохимической цепи, требуется установление равновесия на фазовых границах. Необходимым, но не всегда достаточным, условием для этого является отсутствие электрического тока в цепи, что достигается компенсацией разности потенциалов от внешнего источника тока. Технически обеспечить такой режим измерения, особенно в автоматическом режиме, крайне трудоёмко, поэтому в большинстве рутинных исследований стремятся минимизировать ток, текущий в цепи. К сожалению, при подключении любого измерителя напряжения (вольтметра) в цепи начинает протекать пусть очень малый, но вполне измеримый электрический ток, что, в свою очередь, в той или иной мере нарушает равновесия на фазовых границах и приводит к отклонению измеряемой разности потенциалов от величины ЭДС. Степень данного отклонения определяется величиной протекающего тока и природой конкретной исследуемой электрохимической системы. Обычные цифровые вольтметры имеют входное сопротивление 20 МОм, то есть протекающий в цепи ток составляет десятки наноампер, что во многих случаях приводит к существенному искажению измеряемой величины разности потенциалов. Поэтому обычные вольтметры не могут быть использованы для измерения ЭДС. Профессиональное электрохимическое оборудование обеспечивает ток в цепи измерения потенциала, не превышающий единиц пикоампер, то есть, примерно на четыре порядка меньше по сравнению с обычными вольтметрами. В частности, использующийся в настоящей задаче потенциостат имеет

входное сопротивление 100 ГОм и обеспечивает входной ток, не превышающий 10 пА.

Общий вид измерительной установки представлен на рис. VI-3. Она состоит из термостата, стеклянной ячейки с двумя электродами, потенциостата и компьютера. Ячейка представляет собой два сосуда-полуэлемента, содержащих два различных раствора с погружёнными в них электродами. Сочетание различных полуэлементов позволяет составлять разнообразные гальванические элементы. Рассмотрим полуэлементы, которые будут использованы при выполнении данной задачи.

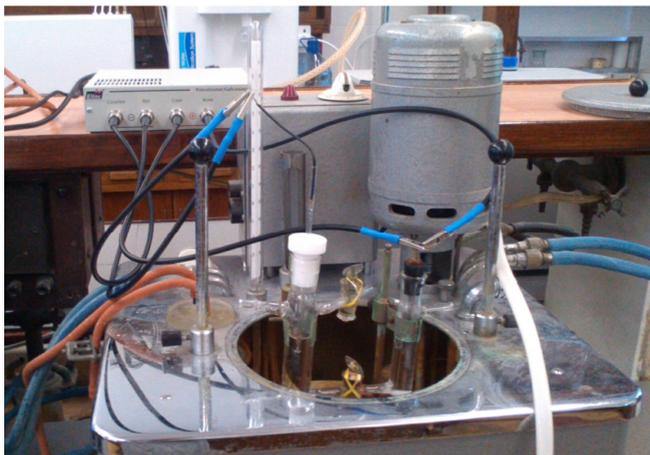
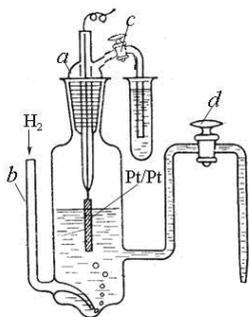


Рис. VI-3. Внешний вид измерительной установки.

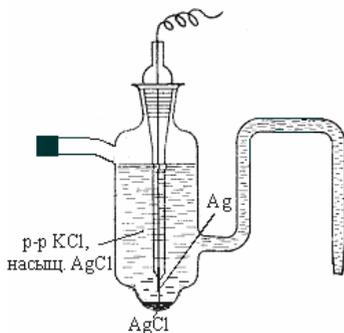
**Водородный электрод.** В практикуме используют наиболее простую форму сосуда для водородного газового электрода, представленную на рис. VI-4. В нижнюю часть полый пришлифованной стеклянной пробки *a* впаяна платиновая проволока с платинированным платиновым электродом. Такой электрод представляет собой кусочек платиновой фольги или сетки, покрытый слоем высокодисперсной платины (платиновой чернью). Электрод на 3/4 погружён в раствор. Через трубку *b* к платиновому электроду подводят водород. Кран *c* во время пропускания водорода должен быть открыт. Для заполнения раствором П-образного отвода осторожно открывают кран *d* и спускают из сосуда часть раствора, следя за тем, чтобы в трубочке не оказалось пузырьков воздуха. Для достижения хорошо проводящего контакта кран *d* должен быть смочен раствором.



**Рис. VI-4.** Водородный электрод:  
*a* – стеклянная пробка,  
*b* – стеклянная трубка, *c*, *d* – краны.

Для получения правильных и воспроизводимых результатов платиновый электрод должен быть насыщен водородом при давлении 1 атм, что достигается хорошей герметизацией сосуда. Скорость пропускания водорода устанавливают такой, чтобы можно было сосчитать каждый пузырёк.

**Подготовка электрода к работе выполняется сотрудником практикума!**



**Рис. VI-5.** Хлорсеребряный электрод.

**Хлорсеребряный электрод** (рис. VI-5) представляет собой серебряную проволоку или пластину, покрытую тонким слоем хлорида серебра и погружённую в раствор  $\text{HCl}$  ( $\text{KCl}$ ), насыщенный  $\text{AgCl}$ . Серебряная пластина (проволока) припаяна к медному подводящему проводу.

### **Порядок проведения опыта**

Соберите и заполните 1 М соляной кислотой электрохимическую ячейку, установите её в термостат при комнатной температуре ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ). Точное значение температуры, определённое по прецизионному термометру, запишите в таблицу VI-1. Температура термостата в области  $20\text{--}70^\circ\text{C}$  поддерживается постоянной с точностью  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ .

Подключите газовый шланг от генератора водорода к водородному электроду и аккуратно отрегулируйте вентилем скорость подачи газа: один-два пузырька в секунду (не более). **Внимание:** если резко повернуть вентиль, возможно выплёскивание раствора из ячейки потоком газа! Увеличение газового потока сверх указанной величины не приводит к ускорению насыщения платины водородом и снижению времени, необходимого для стабилизации потенциала водородного

электрода. Т. к. в практикуме используется единая газовая магистраль, то, увеличивая интенсивность пропускания газа, Вы можете помешать корректному проведению эксперимента на соседних установках.

Включите компьютер и потенциостат (тумблер на задней стенке прибора в правом углу). После окончания загрузки компьютера запустите программу управления потенциостатом «Ps\_Pack». В появившемся окне программы (рис. VI-6) нажмите кнопку «Подключиться к потенциостату» (1), чтобы программа идентифицировала прибор и начала с ним работать. После чего в окне (2) появится сообщение «Подключились к прибору ...», а внешний вид окна программы изменится (рис. VI-7).



Рис. VI-6. Первичное окно программы управления потенциостатом.

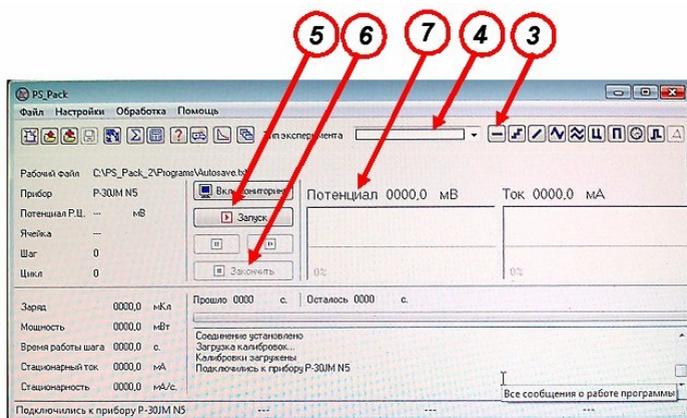


Рис. VI-7. Основное рабочее окно программы.

Нажмите на кнопку (3) «Стационарные режимы» (рис. VI-7) и в появившемся окне (рис. VI-8) задайте сценарий измерений. Для этого в разделе «Основное» (рис. VI-8) установите режим работы «Вольтметр» (8). Проверьте, чтобы в разделе «Подготовка» «Передобработка перед основным режимом» (9) была выключена. В разделе «Завершение» задайте продолжительность измерений «По времени», установив 7200 с (10). В разделе «Прибор» установите скорость регистрации данных 1 точка в секунду (11) и диапазон потенциала 6 В (12). После этого сохраните сделанные изменения, нажав на кнопку «Применить» (13), и закройте окно кнопкой «Выйти» (14).

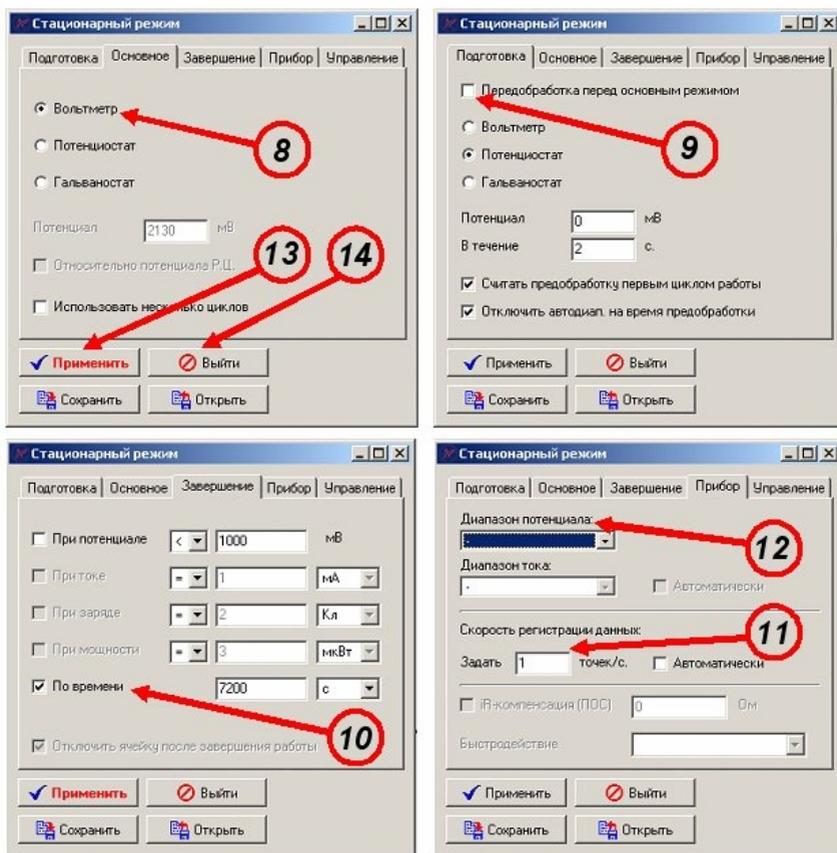


Рис. VI-8. Задание программы измерений.

После этого в поле рабочего окна программы (рис. IV-7) «Тип эксперимента» (4) должна появиться надпись «Стационарные режимы». Запуск и остановка процесса измерений осуществляется нажатием кнопок «Запуск» (5) и «Закончить» (6). Измеряемая величина разности потенциалов отображается в поле (7). Под ним в режиме реального времени выводится осциллограмма сигнала, по которой можно визуально контролировать уровень электрического шума в ходе измерений. Типичный вид окна программы в ходе измерений представлен на рис. VI-9.

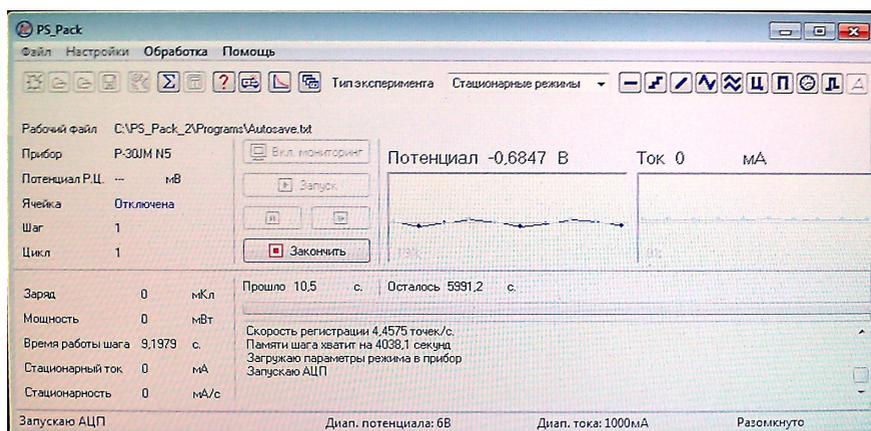


Рис. VI-9. Вид окна программы в ходе измерений.

Подключите провода от разъёмов **Comp** и **Work** с помощью «крокодилов» к хлорсеребряному электроду, а провод от разъёма **Ref** к водородному электроду сравнения. Старайтесь избегать переподключения электродов в процессе работы потенциостата в режиме регистрации, **обязательно останавливайте измерения, если нужно отключить/подключить провода к ячейке.**

Запустите процесс измерения и записывайте значения разности потенциалов  $E(t)$  исследуемой цепи через каждые 5 минут в табл. VI-1. Дождитесь стабилизации показаний, соответствующей окончанию насыщения платины водородом в водородном электроде. При этом третий знак после запятой в значении измеряемого потенциала не должен меняться (обычно на это уходит 30-35 минут). Равновесное значение ЭДС при данной температуре запишите в последнюю колонку таблицы.

После определения ЭДС при комнатной температуре выключите подачу газа и повысьте температуру термостата до 25°C, вращая головку контактного термометра по часовой стрелке (загорание красной лампочки указывает на работу нагревателя). После установления необходимой температуры снова начните пропускать водород, записывая значения разности потенциалов, до установления равновесного значения. Повысьте температуру термостата ещё на 5 градусов и повторите измерения при температуре 30 и 35°C. Полученные экспериментальные данные запишите в табл. VI-1.

**Таблица VI-1.** Экспериментальные данные по зависимости ЭДС от температуры.

Температура $T$ , °C	Время $t$ , мин	Разность потенциалов $E(t)$ , В	Равновесное значение $E(T)$ , В
~20	5		
	10		
	15		
	20		
	25		
	30		
	35		
	...		
25			
30			
35			

По окончании всех измерений остановите регистрацию потенциала кнопкой «Закончить», затем выйдите из программы. Только после этого отключите потенциостат тумблером на задней стенке прибора. Затем выключите компьютер, разберите и вымойте ячейку, приведите рабочее место в порядок и сдайте его сотруднику практикума.

***Запись и обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы***

Внесите в компьютерную программу (например, «Excel» или «Origin») значения температуры и соответствующие им значения ЭДС. Постройте график зависимости  $E = f(T)$ , проведите линейную

аппроксимацию данных и определите угловой коэффициент прямой линии, который соответствует значению температурного коэффициента ЭДС  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$  реакции в исследуемом интервале температур.

Запишите его в табл. VI-2. Оцените величину погрешности полученного результата с учётом разброса точек.

Стандартную ЭДС при 25°C  $E_{298}^{\circ}$  определите по формуле

$$E^{\circ} = E + \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} = E + \frac{2RT}{F} \ln(\gamma_{\pm} \cdot C)_{\text{HCl}},$$

используя экспериментальное значение ЭДС, полученное при 25°C, и справочное значение среднего ионного коэффициента активности  $\gamma_{\pm}$  для 1 М раствора соляной кислоты в приближении, что  $\gamma_{\pm}$  равен среднему ионному коэффициенту в шкале моляльностей при 1 моль·кг<sup>-1</sup>.

Найденные значения  $E_{298}^{\circ}$  и  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$  используйте для определения термодинамических характеристик реакции. Результаты запишите в табл. VI-2 и сравните их с величинами, рассчитанными из справочных данных (стандартные энтальпии образования и энтропии участников реакции предварительно запишите в табл. VI-3).

**Таблица VI-2.** Термодинамические характеристики реакции.

$$E_{298}^{\circ} = \dots, \text{В} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \dots \pm \dots, \text{В} \cdot \text{К}^{-1}$$

Результаты расчёта по экспериментальным данным			Результаты расчёта по справочным данным		
$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>

**Таблица VI-3.** Справочные данные для участников реакции.

Участник реакции	AgCl	H <sub>2</sub>	Ag	H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	Cl <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>					
$S_{298}^{\circ}$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>					

**Выполните следующие задания и ответьте на вопросы.**

1. Какое устройство называют гальваническим элементом? Чем отличается течение реакции в гальваническом элементе от обычной реакции, осуществляемой в сосуде?
2. Какая цепь называется правильно разомкнутой?
3. Что означает термин ЭДС? Какова размерность ЭДС? Как измерить ЭДС? Можно ли измерить ЭДС обычным вольтметром?
4. Запишите протекающие на электродах и в цепи реакции (с указанием агрегатных состояний всех участников).
5. Запишите уравнения Нернста для электродных потенциалов и ЭДС цепи. Получите формулу  $E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln(\gamma_{\pm} \cdot C)_{\text{HCl}}$  для исследованной в задаче цепи из общего уравнения Нернста. Изменится ли это уравнение, если давление водорода в системе составит 2 бар?
6. При увеличении давления водорода в системе ЭДС увеличится или уменьшится? Ответ обоснуйте.
7. Рассчитайте на основании справочных данных об электродных потенциалах и коэффициентах активности по уравнению Нернста ЭДС исследованной цепи при 298 К. Сравните полученные Вами результаты с рассчитанными значениями.
8. Определите константу равновесия протекающей в цепи реакции при температуре 298 К. Будет ли константа равновесия возрастать или уменьшаться при увеличении температуры? Ответ обоснуйте.
9. Можно ли однозначно ответить на вопрос – пойдёт ли самопроизвольно (при постоянных температуре и давлении) экзотермическая химическая реакция, для которой температурный коэффициент ЭДС имеет положительный знак?
10. Как связаны между собой изменения энтальпии и внутренней энергии химической реакции? Рассчитайте  $\Delta U_{298}^{\circ}$  протекающей в цепи реакции.

## VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ ИЛИ РАСТВОРЕНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

### Теоретическое введение

**Адсорбция**, т. е. обычно увеличение концентрации вещества на поверхности твёрдого тела, и **растворение** газов и паров в жидкости составляют основу многих технологических операций и научных исследований. К наиболее важным из них относятся различные варианты газовой хроматографии, катализ, очистка и концентрирование веществ и объектов, защита органов дыхания человека от угрожающих здоровью факторов.

Процесс адсорбции или растворения газов и паров в жидкой фазе (общий термин – сорбция) можно описать уравнением

$$A_{(\text{газ})} \rightleftharpoons A_{(\text{сорб})},$$

где  $A_{(\text{газ})}$  – вещество в газообразном состоянии,  $A_{(\text{сорб})}$  – вещество в сорбированном состоянии.

В равновесии химические потенциалы вещества в газообразном состоянии  $\mu_{(\text{газ})}$  и в сорбированном состоянии  $\mu_{(\text{сорб})}$  одинаковы:

$$\mu_{(\text{газ})} = \mu_{(\text{сорб})}.$$

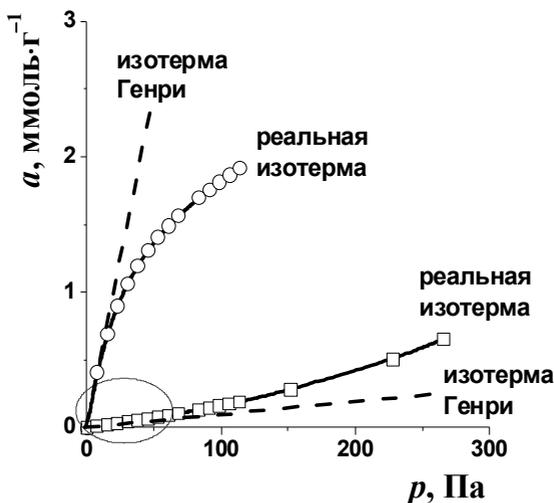
При близких к нулевым концентрациях сорбата, т. е. в линейной области изотермы сорбции, где выполняется **закон Генри** – количество адсорбированного или растворённого вещества прямо пропорционально равновесному давлению или равновесной концентрации газа (рис. VII-1), можно записать:

$$\mu_{(\text{сорб})} = \mu_{(\text{сорб})}^{\circ} + RT \ln \frac{a}{a_{\text{ст}}},$$

$$\mu_{(\text{газ})} = \mu_{(\text{газ})}^{\circ} + RT \ln \frac{c}{c_{\text{ст}}},$$

где  $\mu_{(\text{сорб})}^{\circ}$  и  $\mu_{(\text{газ})}^{\circ}$  – стандартные химические потенциалы вещества (сорбата) в жидкой фазе или на поверхности адсорбента и в газовой фазе соответственно,  $a$  и  $c$  – равновесные концентрации в сорбированном и газообразном состоянии,  $a_{\text{ст}}$  и  $c_{\text{ст}}$  – концентрации в стандартном состоянии ( $a_{\text{ст}} = 1$  и  $c_{\text{ст}} = 1$ ). Размерность  $a_{\text{ст}}$  и  $c_{\text{ст}}$  такая же, как  $a$  и  $c$  соответственно. Принимается, что закон Генри выполняется при

$a_{ст} = 1$ , т. е. и в гипотетической области; коэффициент активности вещества в сорбированном состоянии стремится к 1; газ идеальный.



**Рис. VII-1.** Различные типы реальных изотерм сорбции (точки и сплошные линии) и соответствующих изотерм Генри (пунктирные линии). Овалом выделена область реальных изотерм, где выполняется закон Генри, т. е. величина сорбции прямо пропорциональна давлению газа.

Общее определение стандартных химических потенциалов задаётся уравнениями:

$$\mu_{(сорб)}^0 = \lim_{a \rightarrow 0} \left( \mu_{(сорб)} - RT \ln \frac{a}{a_{ст}} \right),$$

$$\mu_{(газ)}^0 = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \mu_{(газ)} - RT \ln \frac{c}{c_{ст}} \right).$$

Стандартная (безразмерная) константа Генри  $K_{Г}$  для процесса  $A_{(газ)} \rightleftharpoons A_{(сорб)}$  равна:

$$K_{Г} = \lim_{a, c \rightarrow 0} \frac{a/a_{ст}}{c/c_{ст}}.$$

Расчёт термодинамических функций для процесса сорбции проводят с помощью известных термодинамических выражений:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{Г},$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

$$\ln K_{\Gamma} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} = -\frac{\Delta U^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} + 1 = \frac{q}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} + 1, \quad (\text{VII-1})$$

где стандартные термодинамические функции ( $\Delta G^{\circ}$  – энергия Гиббса,  $\Delta H^{\circ}$  – энтальпия,  $\Delta U^{\circ}$  – внутренняя энергия,  $q$  – теплота, равная  $-\Delta U^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  – энтропия) относятся к процессам сорбции. Например,  $\Delta H^{\circ} = H^{\circ}_{(\text{сорб})} - H^{\circ}_{(\text{газ})}$ , где  $H^{\circ}_{(\text{сорб})}$  – стандартная энтальпия вещества в адсорбированном или растворённом состоянии,  $H^{\circ}_{(\text{газ})}$  – стандартная энтальпия газообразного вещества. Верхний индекс означает то или иное выбранное стандартное состояние, как это принято в термодинамике.

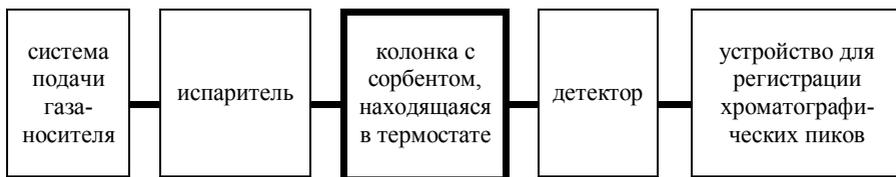
Понятно, что выбор стандартного состояния определяет численные значения  $K_{\Gamma}$ ,  $\Delta G^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$ . При этом принимают, что величины  $\Delta U^{\circ}$  и  $\Delta H^{\circ}$  практически не зависят от выбора  $a_{\text{ст}}$  и  $c_{\text{ст}}$ ,  $H^{\circ}_{(\text{сорб})} \approx U^{\circ}_{(\text{сорб})}$ , но  $H^{\circ}_{(\text{газ})} = U^{\circ}_{(\text{газ})} + RT$ , как для идеального газа.

Величины  $q$  (или  $\Delta U^{\circ}$ ) и  $\Delta S^{\circ}$  рассчитывают по данным о температурной зависимости констант Генри  $K_{\Gamma}$  согласно уравнению (VII-1) в приближении, что  $q$  (или  $\Delta U^{\circ}$ ) и  $\Delta S^{\circ}$  не зависят от температуры.

### ***Связь термодинамических величин с хроматографическими параметрами удерживания***

Наряду со статическими методами для исследования термодинамических характеристик адсорбции и растворения газов и паров используют метод *газовой хроматографии* (ГХ).

К основным узлам газового хроматографа относится система подачи газа-носителя (баллон с газом-носителем, азотом или гелием, и редуктор), испаритель (инжектор) для перевода введённой пробы исследуемого вещества в газовую фазу, колонка с адсорбентом или неподвижной жидкой фазой (общий термин – *сорбент*), находящаяся в термостате, детектор, устройство, позволяющее регистрировать хроматографические пики, например, компьютер с соответствующим программным обеспечением (рис. VII-2).



**Рис. VII-2.** Основные узлы газового хроматографа.

В качестве детекторов в ГХ наиболее широко применяются пламенно-ионизационный детектор и катарометр. Пламенно-ионизационный детектор фиксирует изменение электропроводности водородного пламени в процессе ионизации органических соединений при сгорании. Катарометр фиксирует изменение теплопроводности смеси газов и паров в зависимости от состава. При нулевой концентрации исследуемых веществ в хроматографической колонке на устройстве для регистрации зависимости сигнала детектора от времени наблюдается основная (базовая) линия. При введении веществ в колонку на фоне основной линии появляются выходные кривые, которые называют хроматографическими пиками.

В хроматографической колонке имеет место многократное установление равновесия, связанного с распределением тестового вещества (*сорбата*) между неподвижной фазой (*сорбентом*) и подвижной фазой (газом-носителем). В отличие от аналитической хроматографии, в которой одной из основных задач является разделение хроматографических пиков сорбатов и их идентификация, при использовании метода ГХ в физической химии применяют сорбаты различного химического строения, и объектом исследования является природа взаимодействий в системе сорбат–сорбент.

В *газо-жидкостной хроматографии* сорбентом, как правило, является жидкость, предварительно нанесённая на инертный твёрдый носитель или химически привитая на стенки капилляра. При этом *сорбат* взаимодействует с жидкостью (неподвижной жидкой фазой), растворяясь в последней. В *газо-адсорбционной хроматографии* неподвижной фазой является твёрдое тело, которое получило название *адсорбент*. В этом случае исследуемое вещество принято называть *адсорбатом*.

В условиях ГХ газ проходит через хроматографическую колонку с конечной скоростью и, строго говоря, в ней не успевает установиться термодинамическое равновесие. Однако при благоприятных условиях (выбор оптимальной скорости газа-носителя,

температуры, размеров пор и зёрен сорбента, их упаковки и других параметров) реальные процессы в хроматографической колонке приближаются к равновесным. Такие процессы описываются уравнениями теории равновесной хроматографии, и наблюдается хорошее совпадение результатов ГХ исследования и данных, полученных статическими, включая калориметрические, методами.

Исключительное значение метод ГХ имеет при исследовании чрезвычайно малых количеств сорбата (нанogramмы и даже пикogramмы), когда классические статические методы практически непригодны.

Если процессы в хроматографической колонке приближаются к равновесным, то константа Генри с точностью до постоянного делителя, характерного для находящегося в колонке сорбента, равна удерживаемому объёму  $V_N$  (в мл). Эту величину рассчитывают из измеряемых в газохроматографическом эксперименте величин по следующей формуле (даётся без вывода)

$$V_N = (t_R - t_0) \cdot F \cdot f \cdot \frac{T_c}{T_a}, \quad (\text{VII-2})$$

где  $t_R$  – время удерживания сорбата, т. е. время пребывания исследуемого вещества в колонке хроматографа (на практике  $t_R$  определяют от момента ввода пробы вещества в испаритель хроматографа до момента регистрации максимума сигнала детектора);  $t_0$  – время пребывания несорбируемого вещества в колонке хроматографа (например, метана), так называемое «мёртвое время»;  $F$  – объёмная скорость газа-носителя, измеренная при температуре  $T_a$ , К, (обычно комнатной);  $f$  – поправка, учитывающая градиент давления в колонке (в случае набивных колонок с внутренним диаметром более 2 мм и размером частиц сорбента 0.2÷0.5 мм можно принять, что  $f = 1$ );  $T_c$  – температура колонки (в К), равная температуре термостата.

При определении термодинамических характеристик сорбции методом ГХ часто используют стандартное состояние  $c_{ст} = 1$  мкмоль·мл<sup>-1</sup> в газовой фазе. Однако концентрацию вещества в сорбированном состоянии,  $a$ , выражают в различных единицах и, следовательно, применяют различные стандартные состояния  $a_{ст}$ .

Рассмотрим ряд выражений для константы Генри  $K_G$  (формулы (VII-3)–(VII-6) приводятся без вывода).

При растворении сорбата в жидкой фазе (например, в полиэтиленгликоле или полиметилсилоксане, которые нанесены на инерт-

ный твёрдый носитель)  $K_{\Gamma}$  связана с удерживаемым объёмом  $V_N$  следующими соотношениями:

$$K_{\Gamma} = \frac{V_N}{g} \cdot \frac{1/a_{\text{ст}}}{1/c_{\text{ст}}} = V_g \cdot \frac{1/a_{\text{ст}}}{1/c_{\text{ст}}}, \quad (\text{VII-3})$$

где  $g$  – масса неподвижной жидкой фазы в колонке (в г);  $V_g$  – удельный удерживаемый объём, отнесённый к массе жидкой фазы в колонке;  $a_{\text{ст}} = 1$  мкмоль·г<sup>-1</sup> (единичное количество вещества, растворённого в 1 г жидкой фазы), или

$$K_{\Gamma} = \frac{V_N}{V_{\text{ЖФ}}} \cdot \frac{1/a_{\text{ст}}}{1/c_{\text{ст}}}, \quad (\text{VII-4})$$

где  $V_{\text{ЖФ}}$  – объём неподвижной жидкой фазы в колонке (в мл);  $a_{\text{ст}} = 1$  мкмоль·мл<sup>-1</sup> (единичное количество вещества, растворённого в 1 мл жидкой фазы). В случае применения (VII-4) константа Генри аналогична коэффициенту распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами.

При адсорбции вещества из газовой фазы на твёрдом теле (например, на SiO<sub>2</sub>)

$$K_{\Gamma} = \frac{V_N}{g} \cdot \frac{1/a_{\text{ст}}}{1/c_{\text{ст}}} = V_g \cdot \frac{1/a_{\text{ст}}}{1/c_{\text{ст}}}, \quad (\text{VII-5})$$

где  $g$  – масса адсорбента в колонке (в г);  $V_g$  – удельный удерживаемый объём, отнесённый к массе адсорбента в колонке;  $a_{\text{ст}} = 1$  мкмоль·г<sup>-1</sup> (единичное количество вещества, адсорбированного на 1 г твёрдой фазы), или

$$K_{\Gamma} = \frac{V_N}{gS_{\text{уд}}} \cdot \frac{1/a_{\text{ст}}}{1/c_{\text{ст}}} = \frac{V_g}{S_{\text{уд}}} \cdot \frac{1/a_{\text{ст}}}{1/c_{\text{ст}}} = V_S \cdot \frac{1/a_{\text{ст}}}{1/c_{\text{ст}}}, \quad (\text{VII-6})$$

где  $g$  – масса адсорбента в колонке (в г);  $V_g$  – удельный удерживаемый объём;  $V_S$  – удельный удерживаемый объём, отнесённый к площади поверхности адсорбента в колонке, равной произведению удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$  и массы адсорбента;  $a_{\text{ст}} = 1$  мкмоль·м<sup>-2</sup> (единичное количество вещества, адсорбированного на 1 м<sup>2</sup> твёрдой фазы).

Как уже было сказано выше, **во всех случаях использовано стандартное состояние  $c_{\text{ст}} = 1$  мкмоль·мл<sup>-1</sup> для вещества в газовой фазе**, однако различия в  $a_{\text{ст}}$  приводят к разным значениям  $K_{\Gamma}$ , рассчитанным по уравнениям (VII-3) и (VII-4) для растворения или по уравнениям (VII-5) и (VII-6) для адсорбции.

Из величин сорбции получают сведения о физико-химических характеристиках твёрдых и жидких веществ, включая адсорбенты,

катализаторы, полимеры и жидкие кристаллы. Термодинамические характеристики сорбции отражают межмолекулярные взаимодействия сорбат–сорбент. Изучение термодинамических характеристик сорбции обеспечивает возможность выбора известных и разработки новых сорбентов с необходимыми для решения конкретных практических задач свойствами, а также является важным этапом оптимизации условий хроматографического анализа.

## Экспериментальная часть

**Целью настоящей работы** является определение теплоты и энтропии адсорбции или растворения органического соединения на набивных колонках с адсорбентом или неподвижной жидкой фазой, нанесённой на инертный носитель.

### *Аппаратура*

Задача выполняется на хроматографе «КРИСТАЛЛЮКС-4000М». Параметры стальных колонок хроматографов: длина – 1 м, внутренний диаметр – 3 мм.

Подготовка хроматографов к работе осуществляется сотрудником практикума, который задаёт необходимые параметры опыта (температуру испарителя, колонок и детектора, скорость газ-носителя) и выводит приборы на стационарный режим.

Управление прибором, регистрация и обработка хроматограмм проводятся с помощью программного обеспечения «NetChromWin».

***Вы познакомитесь с видами экрана монитора при выполнении задачи.*** При этом Вы будете использовать несколько режимов и окон программы с различными функциями.

В начале работы на экране монитора Вы увидите «Главное окно» программы, где можно наблюдать график зависимости сигнала детектора от времени, а после завершения каждого анализа будет появляться последняя хроматограмма и приведённые в таблице характеристики хроматограммы (времена выхода пиков, площади пиков, их высоты и другие). Во вкладке «Хроматограф. Состояние» на экране монитора приводится заданная и измеренная объёмная скорость газа-носителя в  $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , а также температура колонки в  $^{\circ}\text{C}$ .

Следует отметить, что если в качестве детектора применяют катарометр, то хроматографические пики исследуемых соединений могут лежать по разным сторонам от основной линии.

На правой панели хроматографа расположены сигнальные лампочки: «ПОДГОТОВКА», «ГОТОВ», «АНАЛИЗ 1» и «АНАЛИЗ 2». Если горит лампочка «ГОТОВ», то прибор вышел на режим и можно приступить к вводу вещества в испаритель.

Перед началом работы заполните таблицу VII-1. Как правило, состав сорбента указан на боковой панели хроматографа.

**Таблица VII-1. Основные сведения.**

Сорбент ...	Масса сорбента в колонке $g = \dots$ (г)	Детектор ...
Удельная поверхность адсорбента $S_{уд} = \dots$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) или масса неподвижной жидкой фазы в колонке $g = \dots$ (г)		
Газ-носитель ...	Скорость газа-носителя $F = \dots$ $cm^3 \cdot min^{-1}$	Температура (комнатная), при которой была измерена скорость газа-носителя, $T_a = \dots$ К

### *Проведение хроматографического опыта*

**Порядок работы с микрошприцем.** Пробы исследуемых жидких веществ вводят в испаритель с помощью микрошприца. Объем пробы указывается сотрудником практикума (как правило, 1 мкл). Чтобы набрать жидкость в шприц, поместите иглу шприца во флакон с жидкостью и осторожно вытяните вверх поршень за ручку. Попавшие пузырьки воздуха удалите многократным прокачиванием поршнем без усилия. Наполните шприц до метки, на 1-2 мкл превышающей требуемый объем. Перевернув шприц иглой вверх, удалите избыток жидкости.

Далее **очень осторожно** введите иглу заполненного шприца через резиновую прокладку в испаритель рабочей колонки хроматографа и **быстро, но аккуратно**, нажмите на ручку поршня. Осторожность при вводе иглы связана с тем, что не всегда сразу удаётся попасть в узкую трубочку испарителя, поэтому игла может погнуться и даже сломаться.

После ввода пробы аккуратно, без перегибов выньте иглу из испарителя и поместите шприц в коробку на рабочем столе.

**Внимание!** Не ставьте флакон с сорбатом на хроматограф. Заполняйте микрошприц непосредственно перед вводом пробы в испаритель. Нельзя оставлять шприц в инжекторе на длительное время и выпускать его из рук во время ввода пробы.

Для определения времени удерживания одновременно с введением пробы в испаритель хроматографа (с нажатием ручки поршня шприца) нажмите кнопку «СТАРТ 1», расположенную справа от инжектора. При этом загорится сигнальная лампа «АНАЛИЗ 1». На экране монитора компьютера появится вкладка «Паспорт хроматограммы». В графе «ОПЕРАТОР» напишите номер группы и фамилии студентов, выполняющих задачу, в графе «НОМЕР ПРОБЫ» – порядковый номер пробы, в графе «ПРОБА» – название вещества-сорбата. После этого закройте «Паспорт хроматограммы».

Увидеть текущую хроматограмму в режиме реального времени можно в окне «ВИДЕОСАМОПИСЕЦ», которое вызывается нажатием соответствующей кнопки на панели инструментов главного окна.

Завершение анализа происходит автоматически по окончании заданного сотрудником практикума времени, и на экране появляется вертикальная полоса, обозначающая конец хроматограммы. Одновременно загорается сигнальная лампочка «ПОДГОТОВКА» и идёт обсчёт хроматограммы и запись её в файл, который автоматически сохраняется в папке с текущей датой. Хроматограмма и таблица с её характеристиками появляются в «Главном окне» программы (рис. VII-3). Для определения параметров пика нужно щёлкнуть левой кнопкой мыши по его площади. В «Панели таблиц» появится полоса зелёного цвета, которая выделит параметры помеченного Вами пика. При выполнении настоящей работы необходимо знать только времена (в мин) выхода пиков.

После того как загорится сигнальная лампочка «ГОТОВ», можно ввести следующую пробу.

Для экспериментального определения удерживаемых объёмов  $V_g$  при одной температуре, прежде всего, измерьте «мёртвое время»  $t_0$ . Для этого с помощью шприца введите в испаритель пробу несорбирующегося вещества (обычно метана) и определите время от момента ввода вещества до момента регистрации максимума сигнала детектора (обычно процедуру проводят три раза, при этом расхождения в значениях  $t_0$  не должны превышать 2%).

Далее аналогичным образом найдите время удерживания  $t_R$  сорбата (также обычно три раза, при этом расхождения в значениях  $t_R$  не должны превышать 2%), теплоту адсорбции или растворения которого нужно рассчитать. Полученные результаты занесите в таблицу VII-2 и рассчитайте удерживаемый объём по формуле (VII-2) и константу Генри при данной температуре измерения. Для расчёта константы Генри используйте уравнение (VII-3) в случае исследо-

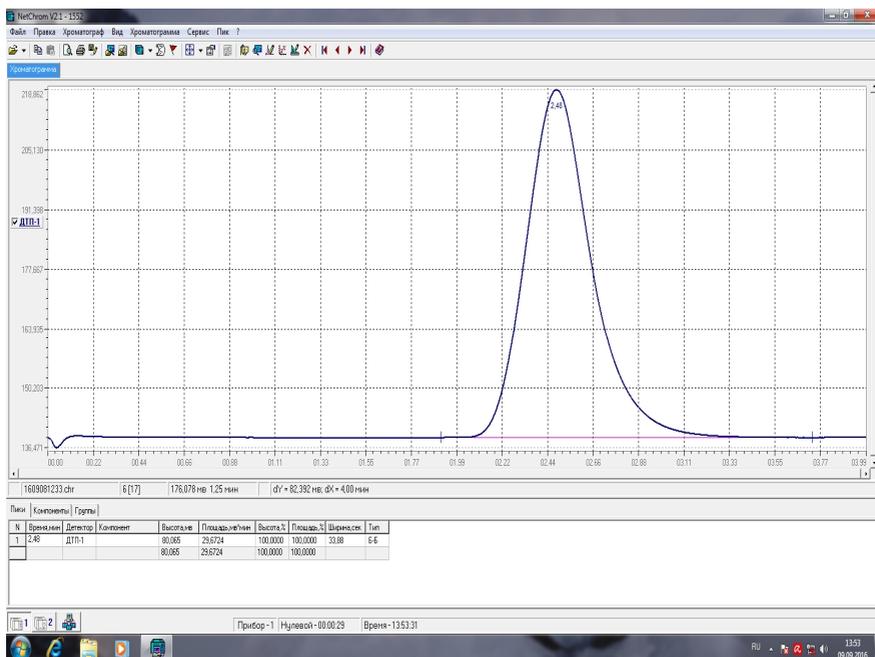


Рис. VII-3. Общий вид хроматограммы.

вания растворения, т. е. если колонка заполнена сорбентом с жидкой фазой, или уравнения (VII-5) или (VII-6) в случае адсорбции, т. е. если колонка заполнена твёрдым адсорбентом, например,  $\text{SiO}_2$ .

Поскольку время удерживания несорбирующегося вещества почти не зависит от температуры при постоянной скорости газ-носителя, измерение «мёртвого времени» можно провести только при одной температуре, хотя для более надёжных измерений такое определение следует проводить при каждой температуре.

Таблица VII-2. Экспериментальные данные.

№		$T_c$ , °C	$t_0, t_R$ , мин	Средние $t_0, t_R$ , мин	Средние $t_0 - t_R$ , мин	$V_{N_2}$ , мл	$V_{g_2}$ , мл·г <sup>-1</sup>	$K_{\Gamma}$
1	Меган							
2	Сорбат							
3	Сорбат							
...								

Затем увеличьте температуру термостата на 5–7 градусов (обычно выполняет сотрудник практикума) и дождитесь установления термического равновесия, при этом прибор покажет «ГОТОВ». Если время удерживания исследуемого сорбата станет практически постоянным (расхождения в значениях  $t_R$  не превышают 2%), можно переходить к следующему этапу – расчёту константы Генри сорбции при новой температуре колонки.

Проведите измерения времени удерживания  $t_R$  сорбата при пяти-шести различных температурах и занесите все результаты в таблицу VII-2.

### **Статистическая обработка экспериментальных данных**

Для определения коэффициентов уравнения

$$\ln K_{\Gamma} = \frac{q}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} + 1 = A \cdot \frac{10^3}{T} + B = \frac{A'}{T} + B$$

и их погрешностей обработайте экспериментальные данные методом наименьших квадратов. Обратите внимание, что  $\frac{q}{R} = A \cdot 10^3 = A'$ ;

$$\frac{\Delta S^{\circ}}{R} + 1 = B.$$

Создайте файл в программе «Excel», для этого на листе в один столбец (например, В) внесите значения констант Генри, а в другой (например, С) соответствующую температуру колонки  $T_c$  (в °С). В следующие столбцы (например, D и E) той же строки введите формулы для расчёта  $\ln K_{\Gamma}$  и  $\frac{10^3}{T}$ , как показано в табл. VII-3.

**Таблица VII-3.** Представление зависимости константы Генри от температуры на листе «Excel».

	$K_{\Gamma}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$\ln K_{\Gamma}$	$\frac{10^3}{T}, \text{K}^{-1}$
1	... (ячейка B2)	... (ячейка C2)	=LN(B2)	=1000/(273,15+C2)
2	... (ячейка B3)	... (ячейка C3)	=LN(B3)	=1000/(273,15+C3)
...	...	...	...	...

Выделите свободное поле размером шесть ячеек (диапазон из двух столбцов и трёх строк), как в табл. VII-4. Затем вызовите меню «Мастера функций»  $f_x$ , выберите вариант «Статистические», затем «ЛИНЕЙН» (или «ЛИНЕЙН» из 10 недавно использовавшихся). В окно введите ссылки на значения  $y$  и  $x$  ( $y = \ln K_T$ ,  $x = \frac{10^3}{T}$ ), далее задайте «Конст» равна 1, «Статистика» равна 1 и нажмите комбинацию клавиш «Ctrl Shift Enter». В выделенном поле появятся результаты статистической обработки данных ( $R^2$  – квадрат коэффициента корреляции, # – таким значком в табл. VII-4 отмечено значение массива данных, которое для расчёта не требуется).

**Таблица VII-4.** Регрессионная статистика для расчёта теплоты и энтропии сорбции и их погрешностей.

$A$	$B$
$\delta A$	$\delta B$
$R^2$	#

Погрешности (доверительные интервалы) представляют собой произведения  $\tau \cdot \delta A$  и  $\tau \cdot \delta B$ , где  $\delta A$  и  $\delta B$  – стандартные отклонения (квадратный корень из дисперсии) соответствующего коэффициента,  $\tau$  – фактор Стьюдента. Значения фактора Стьюдента  $\tau$  для доверительной вероятности 0.95 и числа точек  $n$  (измерений) приведены в табл. I-6 в первом разделе пособия.

Скопировать значения результатов статистической обработки данных или результатов, полученных с помощью формул, можно следующим образом. Выделите ячейку, в которую Вы хотите скопировать данные. Нажмите знак «=», далее выделите ячейку, которую Вы считаете нужным скопировать, появится ссылка на номер ячейки, нажмите «Enter».

Копирование можно провести другим способом.

- 1) На листе файла «Excel» выделите ячейку (ячейки), которые Вы считаете нужным скопировать в другие ячейки. Нажмите комбинацию клавиш «Ctrl C».
- 2) Выделите свободную ячейку. Курсор должен находиться на выделенной ячейке.
- 3) Правой кнопкой мыши вызовите меню. Выберите опцию «Специальная вставка». В появившемся окне отметьте «Значение» и нажмите «ОК».

Запишите уравнение, необходимое для расчёта  $\Delta H^\circ$ . По результатам расчётов заполните таблицу VII-5.

**Таблица VII-5.** Результаты расчётов термодинамических характеристик сорбции с указанием доверительного интервала и средней температуры измерений  $\bar{T}$ .

$\Delta U^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$q \pm \tau \cdot \delta q$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ \pm \tau \cdot \delta \Delta S^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\bar{T} = \dots$ К

### **Представление результатов работы**

Заполните таблицы VII-1, VII-2, VII-4 и VII-5. Постройте график в

координатах  $\ln K_\Gamma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$  или  $\ln K_\Gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .

### **Выполните следующие задания и ответьте на вопросы.**

1. Процесс сорбции эндо- или экзотермический?
2. Как влияет температура на адсорбцию? Изобразите схематически изотермы адсорбции при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ ,  $T_1 < T_2$ .
3. Какие приближения использованы Вами при расчёте  $\Delta U^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  процесса сорбции (адсорбции или растворения)?
4. Укажите выбранное Вами стандартное состояние.
5. Для некоторого вещества удельный удерживаемый объём при 100°C равен 0.5 мл·м<sup>-2</sup>. Рассчитайте  $\Delta G^\circ$  адсорбции. Можно ли на основании полученного результата сделать выводы о направлении процесса адсорбции?

# VIII. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ РЕАКЦИИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ МИХАЭЛИСА–МЕНТЕН

## Теоретическое введение

### *Строение и свойства ферментов*

**Ферменты**, или **энзимы** (от лат. *fermentum*, греч. ζύμη, ενζύμων – дрожжи, закваска) – обычно белковые молекулы или молекулы РНК (рибозимы) или их комплексы, катализирующие химические реакции в живых системах. Термины «фермент» и «энзим» используются как синонимы (первый в основном в русской и немецкой научной литературе, второй – в англо- и франкоязычной). Реагенты в реакции, катализируемой ферментами, называются субстратами, а получающиеся вещества – продуктами.

Как и все белки, ферменты синтезируются в виде линейной цепочки аминокислот (первичная структура), которая скручивается или складывается определённым образом (вторичная структура) за счёт образования водородных связей. Под третичной структурой понимают расположение полипептидной цепи в пространстве в результате дальнейшего сворачивания цепи. Стабилизация двух последних структур осуществляется водородными и дисульфидными связями, силами Ван-дер-Ваальса и различного рода электростатическими взаимодействиями. Третичная структура белков может разрушаться при нагревании или воздействии некоторых химических веществ. Несколько белковых цепей могут нековалентно объединяться в белковый комплекс (четвертичная структура). Количество субъединиц в таком комплексе может быть от 2 до 3000. Молярная масса ферментов составляет от  $10^4$  до  $10^{10}$  г·моль<sup>-1</sup> и более.

В каталитическом акте принимает непосредственное участие не вся белковая молекула в целом, а лишь определённые участки на её поверхности или располагающиеся в специальном углублении активные центры. Они представляют собой совокупность функциональных групп аминокислотных остатков, непосредственно взаимодействующих с субстратом. Некоторые ферменты выполняют каталитическую функцию сами по себе, безо всяких дополнительных компонентов. Однако есть ферменты, которым для осуществления катализа необходимы компоненты небелковой природы – коферменты. Коферментами могут быть как неорганические молекулы (ионы металлов, железо-

серные кластеры и др.), так и органические (например, флаavin или гем).

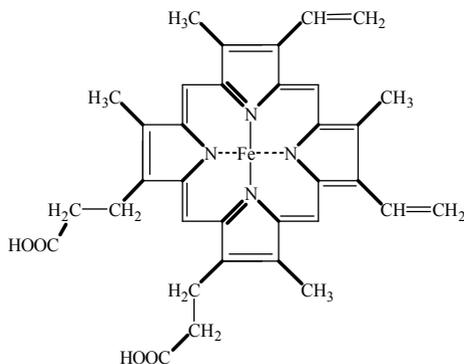
Из особых каталитических свойств ферментов в первую очередь следует упомянуть их уникальную *специфичность* и очень высокую *активность*. Для того чтобы катализировать реакцию, фермент связывается только с одним или несколькими определёнными субстратами. Это достигается частичной комплементарностью формы, распределения зарядов и гидрофобных областей на молекуле субстрата и в центре связывания субстрата на ферменте. Ферментативные реакции протекают со скоростями нередко в  $10^8$ – $10^{20}$  раз большими, чем соответствующие некаталитические процессы. По сравнению с неорганическими искусственными катализаторами ферменты обычно более эффективны в  $10^8$ – $10^9$  раз. Активность фермента, определённая с использованием разных субстратов, может различаться в несколько раз. Зависит она также от температуры, pH, степени очистки фермента и других факторов.

По типу катализируемых реакций ферменты подразделяют на 6 классов согласно иерархической классификации ферментов, которая была предложена Международным союзом биохимии и молекулярной биологии (International Union of Biochemistry and Molecular Biology):

- **оксидоредуктазы**, катализирующие окисление или восстановление (например, каталаза, алкогольдегидрогеназа);
- **трансферазы**, катализирующие перенос химических групп с одной молекулы субстрата на другую (например, РНК-полимеразы, транскетолаза, аспартат-карбамолитрансфераза);
- **гидролазы**, катализирующие гидролиз химических связей (например, эстеразы, пепсин, трипсин, амилаза);
- **лиазы**, катализирующие разрыв химических связей без гидролиза с образованием двойной связи в одном из продуктов, а также обратные реакции – присоединения по двойным связям (например, карбокси-лиазы, гидро-лиазы, аммиак-лиазы);
- **изомеразы**, катализирующие структурные или геометрические изменения в молекуле субстрата (например, малеинатизомераза);
- **лигазы**, катализирующие образование химических связей между субстратами за счёт гидролиза АТФ (например, глутамин-синтетаза, ДНК-полимераза).

**Пероксидазы** – ферменты класса оксидоредуктаз, катализирующие окисление с помощью перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) или органических перекисей, которые действуют как акцепторы водорода

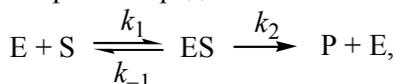
различных веществ (полифенолов, алифатических и ароматических аминов, а также жирных кислот, цитохрома, глутатиона и др.). Пероксидазы присутствуют преимущественно в растениях, их также можно обнаружить в лейкоцитах крови и в молоке; они участвуют в фотосинтезе, энергетическом обмене, в трансформации пероксидов и веществ, чужеродных организму. Пероксидазы, выделенные из различных источников, различаются молярной массой и субстратной специфичностью. Наиболее подробно изучена растительная пероксидаза из корней хрена (молярная масса  $\approx 44100 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), молекула которой состоит из одной полипептидной цепи (308 аминокислотных остатков), связанной ковалентно с 8 олигосахаридными цепями. Молекула содержит также нековалентно связанную простетическую группу, которая близка гему гемоглобина (последний обладает слабой пероксидазной активностью):



Пероксидазу применяют в экспериментальной и практической медицине для иммуноферментного анализа, а также в аналитических целях, например, для определения загрязнений в окружающей среде.

### ***Кинетика ферментативных реакций***

В основе кинетического анализа ферментативных процессов лежит предположение о том, что между ферментом E и субстратом S обратимо образуется промежуточный продукт – фермент-субстратный комплекс ES, который необратимо превращается в продукт P с константой скорости первого порядка:



где  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2$  – константы скоростей реакций.

Если справедливо допущение о стационарном протекании реакции, то для фермент-субстратного комплекса применим метод квазистационарных концентраций, иными словами:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0.$$

Учтём тот факт, что фермент, изначально существовавший только в свободной форме, в процессе реакции находится как в виде фермент-субстратного комплекса, так и в виде молекул свободного фермента:

$$[E]_0 = [E] + [ES].$$

Выразим отсюда концентрацию фермента

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

и подставим её в уравнение квазистационарности:

$$\begin{aligned} \frac{d[ES]}{dt} &= k_1([E]_0 - [ES])[S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = \\ &= k_1[E]_0[S] - (k_1[S] + k_{-1} + k_2)[ES] = 0. \end{aligned}$$

Тогда концентрация фермент-субстратного комплекса

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}.$$

Скорость ферментативной реакции в целом, т. е. скорость образования продукта, представляет собой скорость распада фермент-субстратного комплекса с константой  $k_2$ :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2}.$$

Разделим числитель и знаменатель на  $k_1$  и получим уравнение

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]},$$

в котором выражение  $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  называется константой Михаэлиса  $K_M$ .

Это кинетическая константа с размерностью концентрации, которая равна такой концентрации субстрата, при которой скорость ферментативной реакции составляет половину от максимального значения и половина исходного количества фермента оказывается связанной в фермент-субстратный комплекс. Численное значение  $K_M$  зависит от многих факторов – pH, температуры, присутствия ингибиторов или

активаторов – и изменяется в довольно широких пределах – примерно от 1 до  $10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>.

Для начальной стадии реакции (когда количеством продукта можно пренебречь,  $[P] \rightarrow 0$ ), проводимой в условиях избытка субстрата по сравнению с ферментом ( $[S]_0 \gg [E]_0$ ), уменьшением концентрации субстрата можно пренебречь, и уравнение материального баланса для субстрата можно записать следующим образом:

$$[S]_0 = [S] + [ES] + [P] \approx [S].$$

Тогда выражение для начальной скорости реакции приобретает вид:

$$v_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0}. \quad (\text{VIII-1})$$

Если  $k_{-1} \gg k_2$ , то на первой стадии ферментативной реакции с течением времени устанавливается квазиравновесие, и в выражение для скорости ферментативной реакции входит уже не константа Михаэлиса, а субстратная константа  $K_S$ , характеризующая взаимодействие фермента с субстратом в равновесных условиях:

$$v_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [S]_0} = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_S + [S]_0}, \text{ где } K_S = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}.$$

Проанализируем уравнение (VIII-1) для начальной скорости реакции при различных начальных концентрациях субстрата.

1) В случае, когда начальная концентрация субстрата мала по сравнению с константой Михаэлиса,  $[S]_0 \ll K_M$ , то  $v_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_M}$  и

ферментативная реакция имеет первый порядок как по ферменту, так и по субстрату.

2) При больших концентрациях субстрата,  $[S]_0 \gg K_M$ , начальная скорость реакции  $v_0 = k_2[E]_0$  не зависит от концентрации субстрата (реакция имеет нулевой порядок по субстрату) и называется максимальной скоростью ферментативной реакции  $v_{\max}$ . Этот эффект так называемого субстратного насыщения обусловлен практически полным связыванием всего имеющегося в системе фермента в фермент-субстратный комплекс, поэтому его концентрация, а, следовательно, и наблюдаемая скорость реакции перестают зависеть от концентрации субстрата.

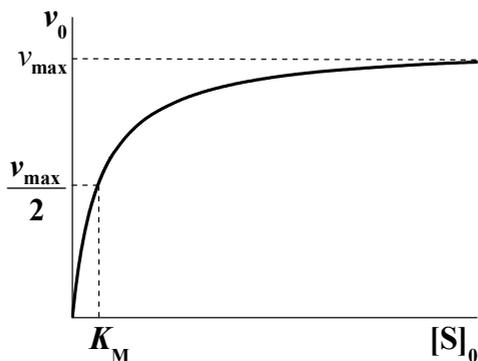
Тогда уравнение для начальной скорости ферментативной реакции можно записать в виде:

$$v_0 = \frac{v_{\max} [S]_0}{K_M + [S]_0}. \quad (\text{VIII-2})$$

Это уравнение было получено Бриггсом и Холдейном (G.E. Briggs, J.B.S. Haldane) в 1925 г., но названо ими **уравнением Михаэлиса–Ментен** (L. Michaelis, M. Menten) в честь классических исследований этих учёных, предложивших возможную схему ферментативной реакции и заложивших основы современной энзимологии.

Из известной величины максимальной скорости реакции можно определить  $k_2 = \frac{v_{\max}}{[E]_0}$  – «частоту оборотов», ТОФ, ферментативной реакции, которая определяет молекулярную активность фермента и представляет собой число молей субстрата, превращаемых в продукт одним молем фермента за единицу времени в условиях субстратного насыщения, т. е. когда весь фермент находится только в форме ES.

На рис. VIII-1 представлена зависимость начальной скорости ферментативной реакции от начальной концентрации субстрата.



**Рис. VIII-1.** Зависимость начальной скорости ферментативной реакции от начальной концентрации субстрата.

Однако построение такого графика не используется для экспериментального определения максимальной скорости реакции и константы Михаэлиса, т. к. в эксперименте нередко сложно достичь субстратного насыщения (и даже если оно достигнуто, то определить

параметры из кривой с насыщением бывает довольно трудно). Величины  $v_{\max}$  и  $K_M$  обычно находят одним из трёх способов, основанных на преобразовании уравнения Михаэлиса–Ментен к линейному виду, удобному для обработки экспериментальных данных.

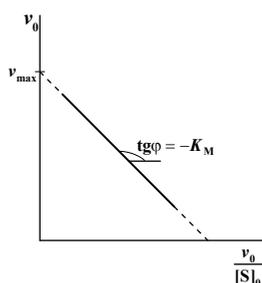
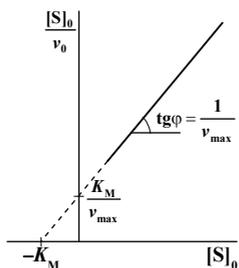
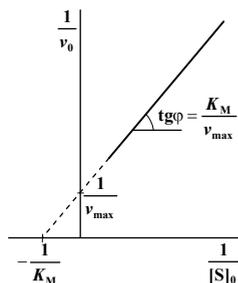
1) *Координаты Лайнуивера–Берка* (H. Lineweaver, D. Burk), или *двойные обратные координаты*. Линейное уравнение получается из уравнения (VIII-2) при замене рассматриваемых величин на обратные:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M + [S]_0}{v_{\max} [S]_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{v_{\max}}. \quad (\text{VIII-3})$$

Графически эта форма зависимости приведена на рис. VIII-2. Максимальную скорость можно определить по отрезку, отсекаемому на оси ординат,  $\frac{1}{v_{\max}}$ , а константу Михаэлиса можно вычислить либо

по тангенсу угла наклона прямой, равному  $\frac{K_M}{v_{\max}}$ , либо по

отрицательному отрезку, отсекаемому на оси абсцисс. Эти координаты наиболее часто используются на практике, несмотря на то, что это наименее точный метод определения параметров уравнения Михаэлиса–Ментен: если начальную концентрацию субстрата  $[S]_0$  варьируют с постоянным шагом, то координаты Лайнуивера–Берка приводят к весьма неравномерному распределению экспериментальных точек на прямой, что снижает точность определения параметров.



**Рис. VIII-2.** Графическое определение  $K_M$  и  $v_{\max}$  в координатах Лайнуивера–Берка.

**Рис. VIII-3.** Графическое определение  $K_M$  и  $v_{\max}$  в координатах Вульфа–Хэйса.

**Рис. VIII-4.** Графическое определение  $K_M$  и  $v_{\max}$  в координатах Иди–Хофсти.

2) *Координаты Вульфа–Хэйенса (B. Woolf, C.S. Hanes)*. Вторая форма линейного уравнения вытекает из предыдущей при умножении обеих частей уравнения на  $[S]_0$ :

$$\frac{[S]_0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{[S]_0}{v_{\max}}. \quad (\text{VIII-4})$$

Графическая интерпретация этого уравнения приведена на рис. VIII-3. Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен  $-K_M$ , а на оси ординат –  $\frac{K_M}{v_{\max}}$ . Тангенс угла наклона прямой равен  $\frac{1}{v_{\max}}$ .

3) *Координаты Иди–Хофстеи (G.S. Eadie, B.H.J. Hofstee)*. После умножения обеих частей уравнения (VIII-3) на  $v_{\max} \cdot v_0$  получаем уравнение

$$v_0 = v_{\max} - K_M \cdot \frac{v_0}{[S]_0}. \quad (\text{VIII-5})$$

Построение графика в координатах  $v_0 = f\left(\frac{v_0}{[S]_0}\right)$  (рис. VIII-4) даёт прямую линию, тангенс угла наклона которой равен  $-K_M$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует  $v_{\max}$ .

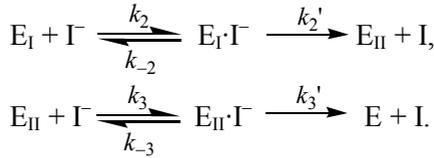
Если при обработке опытных данных каким-либо из трёх предложенных способов получена линейная зависимость, это ещё не означает, что реакция протекает по простому механизму, предложенному Михаэлисом и Ментен. Можно показать, что форма уравнения, аналогичная уравнению (VIII-2), может быть получена и для более сложных механизмов реакций.

### ***Механизм и кинетика пероксидазного окисления иодид-ионов***

Окисление иодид-ионов пероксидом водорода в присутствии фермента пероксидазы – сложная двухсубстратная реакция. Для описания этого процесса предложен следующий механизм. Сначала пероксидаза (E) окисляется пероксидом водорода  $H_2O_2$  с образованием комплекса  $E_1$ , в котором атом кислорода связан с ионом железа гема:



Затем следуют две стадии взаимодействия с иодид-ионом, на каждой из которых происходит передача по одному электрону к окисленному активному центру пероксидазы в комплексах  $E_1$  и  $E_{II}$ :



Фактически от активного центра фермента отщепляется продукт реакции  $I_2$ , а не отдельные атомы  $I$ . Скорость реакции равна

$$v = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[I]}{dt} = \frac{1}{2} (k_2'[E_I \cdot I^-] + k_3'[E_{II} \cdot I^-]).$$

Запишем уравнение материального баланса по ферменту

$$[E]_0 = [E] + [E \cdot H_2O_2] + [E_I] + [E_I \cdot I^-] + [E_{II}] + [E_{II} \cdot I^-]$$

и условия квазистационарности для всех комплексов:

$$\frac{d[E \cdot H_2O_2]}{dt} = k_1[E][H_2O_2] - k_{-1}[E \cdot H_2O_2] - k_1'[E \cdot H_2O_2] = 0, \quad (VIII-6)$$

$$\frac{d[E_I]}{dt} = k_1'[E \cdot H_2O_2] - k_2[E_I][I^-] + k_{-2}[E_I \cdot I^-] = 0, \quad (VIII-7)$$

$$\frac{d[E_I \cdot I^-]}{dt} = k_2[E_I][I^-] - k_{-2}[E_I \cdot I^-] - k_2'[E_I \cdot I^-] = 0, \quad (VIII-8)$$

$$\frac{d[E_{II}]}{dt} = k_2'[E_I \cdot I^-] - k_3[E_{II}][I^-] + k_{-3}[E_{II} \cdot I^-] = 0, \quad (VIII-9)$$

$$\frac{d[E_{II} \cdot I^-]}{dt} = k_3[E_{II}][I^-] - k_{-3}[E_{II} \cdot I^-] - k_3'[E_{II} \cdot I^-] = 0. \quad (VIII-10)$$

При сложении уравнений (VIII-7) и (VIII-8) получаем, что

$$k_2'[E_I \cdot I^-] = k_1'[E \cdot H_2O_2] \quad (VIII-11)$$

$$\text{и } [E_I \cdot I^-] = \frac{k_1'[E \cdot H_2O_2]}{k_2'}$$

Аналогично путём сложения уравнений (VIII-9) и (VIII-10) и с учётом равенства (VIII-11) можно показать, что

$$k_3'[E_{II} \cdot I^-] = k_2'[E_I \cdot I^-] = k_1'[E \cdot H_2O_2]$$

$$\text{и } [E_{II} \cdot I^-] = \frac{k_1'[E \cdot H_2O_2]}{k_3'}$$

Тогда скорость образования иода может быть записана как

$$v = \frac{1}{2} (k_2'[E_I \cdot I^-] + k_3'[E_{II} \cdot I^-]) = k_1'[E \cdot H_2O_2].$$

Из уравнений (VIII-6), (VIII-8) и (VIII-10) получаем, что

$$[E] = \frac{(k_{-1} + k'_1)[E \cdot H_2O_2]}{k_1[H_2O_2]} = \frac{K_1[E \cdot H_2O_2]}{[H_2O_2]}, \text{ где } K_1 = \frac{k_{-1} + k'_1}{k_1};$$

$$[E_I] = \frac{(k_{-2} + k'_2)[E_I \cdot I^-]}{k_2[I^-]} = \frac{K_2[E_I \cdot I^-]}{[I^-]} = \frac{K_2 k'_1 [E \cdot H_2O_2]}{k'_2 [I^-]}, \text{ где } K_2 = \frac{k_{-2} + k'_2}{k_2};$$

$$[E_{II}] = \frac{(k_{-3} + k'_3)[E_{II} \cdot I^-]}{k_3[I^-]} = \frac{K_3[E_{II} \cdot I^-]}{[I^-]} = \frac{K_3 k'_1 [E \cdot H_2O_2]}{k'_3 [I^-]}, \text{ где } K_3 = \frac{k_{-3} + k'_3}{k_3}.$$

Подставляем все полученные выражения для концентраций в уравнение материального баланса по ферменту

$$[E]_0 = \frac{K_1[E \cdot H_2O_2]}{[H_2O_2]} + [E \cdot H_2O_2] + \frac{K_2 k'_1 [E \cdot H_2O_2]}{k'_2 [I^-]} + \frac{k'_1 [E \cdot H_2O_2]}{k'_2} + \frac{K_3 k'_1 [E \cdot H_2O_2]}{k'_3 [I^-]} + \frac{k'_1 [E \cdot H_2O_2]}{k'_3}$$

и выражаем концентрацию комплекса  $[E \cdot H_2O_2]$ :

$$[E \cdot H_2O_2] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_1}{[H_2O_2]} + \frac{K_2 k'_1}{k'_2 [I^-]} + \frac{K_3 k'_1}{k'_3 [I^-]} + \frac{k'_1}{k'_2} + \frac{k'_1}{k'_3}} = \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_1}{[H_2O_2]} + \frac{K_2 k'_1 k'_3 + K_3 k'_1 k'_2}{k'_2 k'_3 [I^-]} + \frac{k'_1}{k'_2} + \frac{k'_1}{k'_3}}.$$

Тогда скорость накопления иода

$$v = \frac{k'_1 [E]_0}{1 + \frac{K_1}{[H_2O_2]} + \frac{K_2 k'_1 k'_3 + K_3 k'_1 k'_2}{k'_2 k'_3 [I^-]} + \frac{k'_1}{k'_2} + \frac{k'_1}{k'_3}}.$$

Умножим числитель и знаменатель полученного выражения на  $\frac{k'_3}{k'_1}$ :

$$v = \frac{k'_3 [E]_0}{\frac{k'_3}{k'_1} + \frac{K_1 k'_3}{k'_1 [H_2O_2]} + \frac{K_2 k'_3 + K_3 k'_2}{k'_2 [I^-]} + \frac{k'_3}{k'_2} + 1}$$

и введём обозначения:  $\frac{k'_3}{k'_1} = \beta$  и  $\frac{k'_3}{k'_2} = \alpha$ . Тогда

$$v = \frac{k'_3[E]_0}{1 + \frac{\beta K_1}{[H_2O_2]} + \frac{\alpha K_2 + K_3}{[I^-]} + \alpha + \beta}.$$

Учитывая тот опытный факт, что  $\alpha \ll 1$  и  $\beta \ll 1$ , их величинами по сравнению с 1 в знаменателе пренебрегаем и, таким образом, получаем выражение для скорости накопления  $I_2$  в реакции пероксидазного окисления иодид-ионов:

$$v = \frac{k'_3[E]_0}{1 + \frac{\beta K_1}{[H_2O_2]} + \frac{\alpha K_2 + K_3}{[I^-]}}. \quad (\text{VIII-12})$$

При больших («насыщающих») концентрациях обоих субстратов скорость реакции перестаёт зависеть от их концентраций и приобретает максимальное значение  $v_{\max} = k'_3[E]_0$ . Так, реакция имеет первый порядок по пероксиду водорода в диапазоне концентраций 0.02–0.003 мМ, после достижения которой постепенно уменьшается до нулевого. Порядок реакции по иодид-иону близок к 1 вплоть до концентрации 6 мМ.

Полученному уравнению (VIII-12) можно придать вид уравнения Михаэлиса–Ментен (VIII-2) с эффективными параметрами  $v_{\max, \text{эфф}}$  и  $K_{M, \text{эфф}}$ . Для двухсубстратной реакции можно получить два эффективных значения для максимальной скорости и два эффективных значения для константы Михаэлиса (по  $I^-$  и по  $H_2O_2$ ).

1) При постоянной концентрации пероксида водорода зависимость скорости от концентрации иодид-ионов имеет вид:

$$\begin{aligned} v^{I^-} &= \frac{k'_3[E]_0}{1 + \frac{\beta K_1}{[H_2O_2]} + \frac{\alpha K_2 + K_3}{[I^-]}} = \frac{k'_3[E]_0[I^-]}{\left(1 + \frac{\beta K_1}{[H_2O_2]}\right)[I^-] + \alpha K_2 + K_3} = \\ &= \frac{k'_3[E]_0[I^-]}{\left(1 + \frac{\beta K_1}{[H_2O_2]}\right) \left([I^-] + \frac{\alpha K_2 + K_3}{1 + \frac{\beta K_1}{[H_2O_2]}}\right)} = \frac{v_{\max, \text{эфф}}^{I^-} \cdot [I^-]}{K_{M, \text{эфф}}^{I^-} + [I^-]}, \quad (\text{VIII-13}) \end{aligned}$$

$$\text{где } v_{\max, \text{эфф}}^{I^-} = \frac{k'_3[E]_0}{1 + \frac{\beta K_1}{[H_2O_2]}} \text{ и } K_{M, \text{эфф}}^{I^-} = \frac{\alpha K_2 + K_3}{1 + \frac{\beta K_1}{[H_2O_2]}}.$$

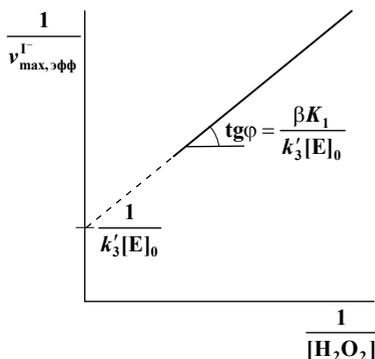
В случае «насыщающей» концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$   $\frac{\beta K_1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \ll 1$ , и эффективные параметры приобретают более простой вид:  $v_{\text{max,эфф}}^{\Gamma} \rightarrow k'_3[\text{E}]_0$  и  $K_{\text{M,эфф}}^{\Gamma} \rightarrow \alpha K_2 + K_3$ .

Построив графическую зависимость в линейных координатах одним из трёх описанных выше способов (см. рис. VIII-2–VIII-4), можно получить значения эффективных параметров  $v_{\text{max,эфф}}^{\Gamma}$  и  $K_{\text{M,эфф}}^{\Gamma}$ . Анализ зависимости эффективных параметров реакции от концентрации пероксида водорода позволяет найти и другие кинетические параметры. Для этого рассмотрим величины, обратные  $v_{\text{max,эфф}}^{\Gamma}$  и  $K_{\text{M,эфф}}^{\Gamma}$ :

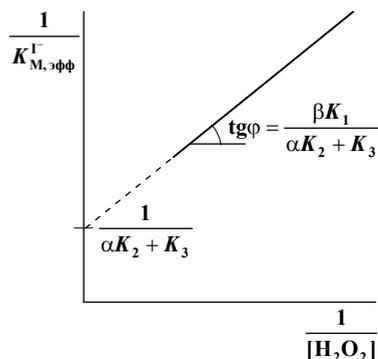
$$\frac{1}{v_{\text{max,эфф}}^{\Gamma}} = \frac{1}{k'_3[\text{E}]_0} + \frac{\beta K_1}{k'_3[\text{E}]_0} \cdot \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]}, \quad (\text{VIII-14})$$

$$\frac{1}{K_{\text{M,эфф}}^{\Gamma}} = \frac{1}{\alpha K_2 + K_3} + \frac{\beta K_1}{\alpha K_2 + K_3} \cdot \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]}. \quad (\text{VIII-15})$$

Так, из графика (рис. VIII-5), построенного в координатах уравнения (VIII-14)  $\frac{1}{v_{\text{max,эфф}}^{\Gamma}} = f\left(\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]}\right)$ , находим  $\frac{1}{k'_3[\text{E}]_0}$  как отрезок, отсекаемый на оси ординат, и  $\frac{\beta K_1}{k'_3[\text{E}]_0}$  как тангенс угла наклона.



**Рис. VIII-5.** График, построенный в координатах уравнения (VIII-14).



**Рис. VIII-6.** График, построенный в координатах уравнения (VIII-15).

Из этих величин можно определить истинную максимальную скорость реакции  $v_{\max} = k'_3[E]_0$  и  $\beta K_1$ . Из графика (рис. VIII-6), построенного в

координатах уравнения (VIII-15)  $\frac{1}{K_{M, \text{эфф}}^{I^-}} = f\left(\frac{1}{[H_2O_2]}\right)$ , находим

$\frac{1}{\alpha K_2 + K_3}$  (отрезок, отсекаемый на оси ординат) и  $\frac{\beta K_1}{\alpha K_2 + K_3}$  (тангенс

угла наклона). Это позволяет рассчитать  $\alpha K_2 + K_3$ .

2) При постоянной концентрации иодид-ионов зависимость скорости от концентрации пероксида водорода следующая:

$$v^{H_2O_2} = \frac{k'_3[E]_0}{1 + \frac{\beta K_1}{[H_2O_2]} + \frac{\alpha K_2 + K_3}{[I^-]}} = \frac{k'_3[E]_0[H_2O_2]}{\left(1 + \frac{\alpha K_2 + K_3}{[I^-]}\right)[H_2O_2] + \beta K_1} =$$

$$= \frac{k'_3[E]_0[H_2O_2]}{\left(1 + \frac{\alpha K_2 + K_3}{[I^-]}\right)\left([H_2O_2] + \frac{\beta K_1}{1 + \frac{\alpha K_2 + K_3}{[I^-]}}\right)} = \frac{v_{\max, \text{эфф}}^{H_2O_2} \cdot [H_2O_2]}{K_{M, \text{эфф}}^{H_2O_2} + [H_2O_2]}, \quad (\text{VIII-16})$$

где  $v_{\max, \text{эфф}}^{H_2O_2} = \frac{k'_3[E]_0}{1 + \frac{\alpha K_2 + K_3}{[I^-]}}$  и  $K_{M, \text{эфф}}^{H_2O_2} = \frac{\beta K_1}{1 + \frac{\alpha K_2 + K_3}{[I^-]}}$ .

Можно проанализировать величины, обратные эффективным параметрам, аналогично тому, как это было сделано в предыдущем случае:

$$\frac{1}{v_{\max, \text{эфф}}^{H_2O_2}} = \frac{1}{k'_3[E]_0} + \frac{\alpha K_2 + K_3}{k'_3[E]_0} \cdot \frac{1}{[I^-]}, \quad (\text{VIII-17})$$

$$\frac{1}{K_{M, \text{эфф}}^{H_2O_2}} = \frac{1}{\beta K_1} + \frac{\alpha K_2 + K_3}{\beta K_1} \cdot \frac{1}{[I^-]}. \quad (\text{VIII-18})$$

Из графика (рис. VIII-7), построенного в координатах уравнения (VIII-17), можно определить  $\frac{1}{k'_3[E]_0}$  как отрезок, отсекаемый на оси

ординат, и  $\frac{\alpha K_2 + K_3}{k'_3[E]_0}$  как тангенс угла наклона прямой. Из графика

(рис. VIII-8), построенного в координатах уравнения (VIII-18),

находят  $\frac{1}{\beta K_1}$  как отрезок, отсекаемый на оси ординат, и  $\frac{\alpha K_2 + K_3}{\beta K_1}$  как тангенс угла наклона. Из этих величин можно определить истинную максимальную скорость реакции  $v_{\max} = k_3'[E]_0$  и  $\alpha K_2 + K_3$  и сравнить их со значениями, полученными с применением уравнений (VIII-14) и (VIII-15).

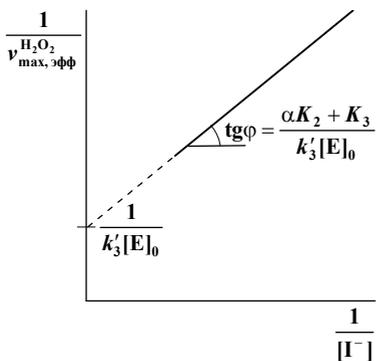


Рис. VIII-7. График, построенный в координатах уравнения (VIII-17).

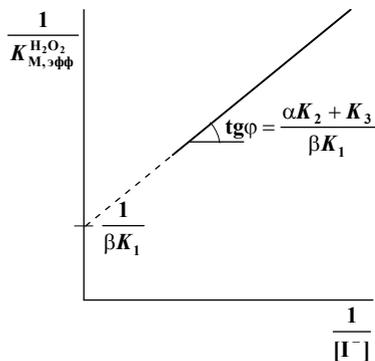


Рис. VIII-8. График, построенный в координатах уравнения (VIII-18).

### Экспериментальная часть

**Цель работы** – исследование кинетики окисления иодида калия пероксидом водорода в присутствии фермента пероксидазы и определение эффективных кинетических параметров ферментативной реакции: максимальной скорости  $v_{\max, \text{эфф}}$  и константы Михаэлиса  $K_{M, \text{эфф}}$ .

#### Методика эксперимента

Ферментативное окисление иодид-ионов пероксидом водорода осуществляют в кислой среде при  $\text{pH} = 4-5$ , когда вклад неферментативной реакции в суммарный процесс не превышает 1–2%.

Растворы пероксидазы и субстратов – иодида калия и пероксида водорода – готовят в 0.1 М ацетатном буфере. Концентрации исходных растворов составляют  $6 \cdot 10^{-2}$  М для иодида калия и  $4 \cdot 10^{-3}$  М для пероксида водорода. Рабочие растворы получают путём разбавления исходных буферным раствором.

Препарат фермента представляет собой светло-коричневый порошок, хорошо растворимый в ацетатном буферном растворе. Как уже отмечалось, молярная масса пероксидазы составляет примерно  $44100 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Ацетатный буферный раствор с  $\text{pH} = 4.6\text{--}4.7$  готовят следующим образом: к 100 мл 1 М раствора уксусной кислоты добавляют 50 мл 1 М раствора гидроксида натрия и доводят до 500 мл дистиллированной водой. Значение  $\text{pH}$  контролируют с помощью  $\text{pH}$ -метра.

Исследование кинетики реакции проводят с использованием фотоэлектрического концентрационного колориметра или спектрофотометра. Реакцию проводят непосредственно в измерительной кювете толщиной 1 см. Изменение концентрации выделившегося иода определяют по поглощению при длине волны 400 нм.

Работа может быть выполнена в двух вариантах:

1. Определение эффективных параметров реакции – максимальной скорости и константы Михаэлиса – по иодиду калия.
2. Определение эффективных параметров реакции – максимальной скорости и константы Михаэлиса – по пероксиду водорода.

### ***Работа 1. Определение эффективных значений максимальной скорости реакции и константы Михаэлиса по иодиду калия***

Необходимо провести измерение начальной скорости ферментативной реакции с различными концентрациями иодида калия при постоянных концентрациях фермента и второго субстрата – пероксида водорода. Объёмы исходных растворов, необходимые для приготовления реакционных смесей, приведены в таблице VIII-1. Суммарный объём смеси постоянен и составляет 4 мл.

**Таблица VIII-1.** Объёмы исходных растворов (мл)  
для приготовления реакционных смесей.

KI	Ацетатный буфер	Пероксидаза	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0.1	3.3	0.1	0.5
0.2	3.2	0.1	0.5
0.3	3.1	0.1	0.5
0.5	2.9	0.1	0.5
1.0	2.4	0.1	0.5
1.5	1.9	0.1	0.5

Перед началом опыта проведите (в соответствии с инструкцией к измерительному прибору) подготовительные операции, необходимые для измерения оптической плотности исследуемых растворов.

Залейте в кювету буферный раствор, растворы иодида калия и пероксидазы (в соответствии с табл. VIII-1) и поместите её в кюветное отделение спектрофотометра (фотоколориметра). Запустите ферментативную реакцию путём внесения с помощью дозатора раствора пероксида водорода. Проведите измерения оптической плотности реакционной смеси (запись кинетической кривой накопления  $I_2$ ) в соответствии с инструкцией к используемому измерительному прибору.

Рассчитайте концентрацию  $I_2$  из значений оптической плотности растворов в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера:  $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$ , где  $A$  – оптическая плотность,  $\varepsilon$  – коэффициент молярного поглощения ( $\varepsilon_{400}(I_2) = 725 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $l$  – толщина кюветы (1 см). Полученные результаты запишите в таблицу VIII-2.

Продолжительность одного кинетического опыта составляет примерно 5–10 минут. После окончания опыта промойте кювету водой и залейте в неё новые растворы для следующего опыта.

Проведите кинетические опыты при шести различных концентрациях KI (концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  сохраняется постоянной!) и заполните шесть таблиц типа VIII-2.

**Таблица VIII-2.** Экспериментальные данные.

№ опыта ...	Объём раствора субстрата, концентрация которого изменяется, ... мл									
Время опыта, с										
Оптическая плотность										
Концентрация $I_2$ , M										

***Работа 2. Определение эффективных значений максимальной скорости реакции и константы Михаэлиса по пероксиду водорода***

Необходимо провести измерение начальной скорости ферментативной реакции с различными концентрациями пероксида водорода при постоянных концентрациях фермента и второго субстрата – иодида калия. Объёмы исходных растворов, необходимые для приготовления реакционных смесей, приведены в таблице VIII-3. Суммарный объём смеси постоянен и составляет 4 мл.

Залейте в кювету буферный раствор, растворы иодида калия и пероксидазы (в соответствии с табл. VIII-3) и поместите её в кюветное отделение спектрофотометра (фотоколориметра). Запустите ферментативную реакцию внесением необходимого объёма раствора пероксида водорода. Дальнейший порядок измерений при выполнении данной работы такой же, как при выполнении работы 1. Данные всех шести экспериментов запишите в таблицы типа VIII-2.

**Таблица VIII-3.** Объёмы исходных растворов (мл)  
для приготовления реакционных смесей

КІ	Ацетатный буфер	Пероксидаза	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1.5	2.3	0.1	0.1
1.5	2.2	0.1	0.2
1.5	2.1	0.1	0.3
1.5	1.9	0.1	0.5
1.5	1.6	0.1	0.8
1.5	1.4	0.1	1.0

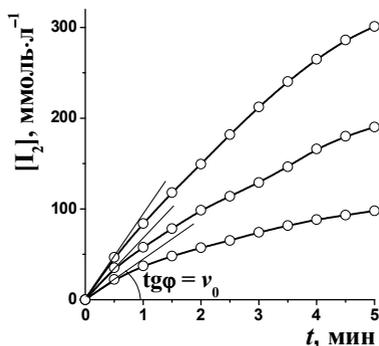
***Запись и обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы***

По результатам измерений постройте кинетические кривые (зависимость концентрации выделившегося иода от времени) и по наклону начальных линейных участков определите начальные скорости реакции. Пример определения начальных скоростей приведён на рис. VIII-9. Полученные значения занесите в таблицу VIII-4, укажите их размерности.

Рассчитайте начальные концентрации субстрата в каждом опыте. Также запишите их в табл. VIII-4 с указанием размерности.

*Пример расчёта концентрации субстрата.* Исходная концентрация иодида калия  $[KI]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$  М. Объём рабочего раствора составляет 4 мл, в нём содержится, например, 1 мл КІ (работа 1). Следовательно, исходный раствор КІ разбавлен в 4 раза, концентрация КІ в реакционной смеси равна  $6 \cdot 10^{-2} : 4 = 1.5 \cdot 10^{-2}$  М.

Исходная концентрация раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> равна  $4 \cdot 10^{-3}$  М. Общий объём раствора – 4 мл, в нём содержится 0.1 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (работа 2), т. е. исходный раствор разбавлен в 40 раз. Таким образом, концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в реакционной смеси составляет  $4 \cdot 10^{-3} : 40 = 1 \cdot 10^{-4}$  М.



**Рис. VIII-9.** Кинетические кривые накопления продукта реакции ( $I_2$ ) при трёх различных начальных концентрациях  $H_2O_2$ .

**Таблица VIII-4.** Зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата.

Субстрат – ...

Номер опыта	Начальная концентрация субстрата $[S]_0$	Начальная скорость реакции $v_0$

Расчёт кинетических параметров ферментативной реакции можно выполнить тремя способами, описанными в теоретическом введении (см. с. 79–80 и рис. VIII-2–VIII-4). Для этого в столбцы программы «Excel» внесите значения начальных концентраций субстрата  $[S]_0$  и соответствующие им значения начальных скоростей реакции  $v_0$ .

1) *Определение кинетических параметров из графика в координатах Лайнуивера–Берка.* Для обработки экспериментальных данных используйте уравнение (VIII-3). С помощью программы «Excel»

рассчитайте величины  $\frac{1}{v_0}$  и  $\frac{1}{[S]_0}$  и постройте график в координатах

$\frac{1}{v_0}$  от  $\frac{1}{[S]_0}$  (см. рис. VIII-2), из которого определите эффективные константу Михаэлиса и максимальную скорость реакции.

2) *Определение кинетических параметров из графика в координатах Вульфа–Хэйнса.* Для обработки экспериментальных результатов используйте уравнение (VIII-4). Для этого постройте график в координатах  $\frac{[S]_0}{v_0}$  от  $[S]_0$ , из которого определите  $K_{M,эфф}$  и  $v_{max,эфф}$  реакции (см. рис. VIII-3).

3) *Определение кинетических параметров из графика в координатах Иди–Хофсти.* Для обработки экспериментальных результатов используйте уравнение (VIII-5). Для этого постройте график в координатах  $v_0$  от  $\frac{v_0}{[S]_0}$ , из которого определите  $K_{M,эфф}$  и  $v_{max,эфф}$  реакции (см. рис. VIII-4).

Полученные тремя разными методами значения эффективных константы Михаэлиса и максимальной скорости реакции занесите в табл. VIII-5 и сравните их с литературными данными, приведёнными в табл. VIII-6 Приложения.

**Таблица VIII-5.** Значения эффективных константы Михаэлиса и максимальной скорости реакции.

Кинетический параметр	Способ обработки экспериментальных данных		
	Координаты Лайнуивера–Берка	Координаты Вульфа–Хэйнса	Координаты Иди–Хофсти
$K_{M,эфф}$ , ммоль·л <sup>-1</sup>			
$v_{max,эфф}$ , ммоль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>			
Коэффициент корреляции $R^2$			

**Выполните следующие задания и ответьте на вопросы.**

1. Выведите уравнение Михаэлиса–Ментен для простой ферментативной реакции.
2. Каковы размерности константы Михаэлиса и максимальной скорости реакции?
3. Как меняется порядок реакции по субстрату и порядок реакции в целом при увеличении концентрации субстрата?
4. Что такое «частота оборотов» ферментативной реакции?

5. На построенных Вами трёх графиках, соответствующих трём линейным формам уравнения Михаэлиса–Ментен, нарисуйте прямые:
- а) в случае конкурентного ингибирования реакции,
  - б) в случае неконкурентного ингибирования реакции.
6. На основании сопоставления коэффициентов корреляции  $R^2$  выберите координаты, которые являются наиболее удачными для определения параметров уравнения Михаэлиса–Ментен.

## Приложение

**Таблица VIII-6.** Кинетические параметры реакции пероксидазного окисления иодид-ионов.

Кинетические параметры, определённые по KI	Кинетические параметры, определённые по H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$K_{M,эфф}^I = 16.5 \pm 0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	$K_{M,эфф}^{H_2O_2} = 0.115 \pm 0.010 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$
$v_{\max,эфф}^I = 2.29 \pm 0.03 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$v_{\max,эфф}^{H_2O_2} = 1.49 \pm 0.05 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$

## IX. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

Материал, представленный в этом разделе, разбит на две части. В первой из них содержатся основы метода молекулярной механики (ММ) и задачи, необходимые для первого ознакомления с этим методом. Во второй части изложены инструкции по пользованию программным пакетом «HyperChem», с помощью которого предполагается выполнение практикума.

### Методы молекулярного моделирования

Молекулярное моделирование – широкий раздел теоретической химии, посвящённый исследованию структуры и свойств молекул вычислительными методами.

Атомно-молекулярное учение в химии является общепринятым, более того, можно утверждать, что все вещества состоят из молекул. Однако описание строения вещества на микроуровне не является простой задачей. Например, алмаз состоит из атомов, образующих кристаллическую решётку, так что выделить изолированную молекулу в его структуре нельзя. Ионные кристаллы состоят из анионов и катионов; но формальная запись NaCl также не обозначает молекулу. Аналогично можно говорить о металлах, где традиционная формула (Fe, Sn, K и др.) не описывает сущность их строения.

Вместе с тем, молекулы существуют, и молекулярная форма строения относится к широкому кругу веществ, включающему не только газы, но и молекулярные кристаллы, в том числе кристаллы макромолекул, например, кристаллы белков.

Метод ММ, как и другие расчётные методы, состоит в описании молекул на основе некоторой модели. Данный метод является одним из простейших вариантов молекулярного моделирования. Материал, относящийся к методу молекулярной механики, удобно представить следующей логической схемой:

*«Явление» → «Образ» → «Понятие» → «Формула» → «Опыт».*

- **Явление.** Молекулы существуют, их существование доказано экспериментально, найдено число Авогадро, определены абсолютные массы молекул, их геометрические размеры и другие характеристики.

- **Образ**, или основа модели. «Шарики» (атомы) на «пружинках» (связях) (или, по-другому, «шарики на стерженьках»). Вообще говоря, за каждым экспериментальным явлением возникает образ – качественная аналогия с хорошо изученными явлениями в другой области науки. Образ никогда не совпадает с точным понятием, что не является недостатком; напротив, инициирует создание новых понятий<sup>1</sup>.
- **Понятие**. Молекулу составляет система атомов (силовых центров, «шариков»), для которой реализуется минимум энергии. Примером таких молекул являются молекулы газов – азота ( $N_2$ ), метана ( $CH_4$ ), этана ( $C_2H_6$ ) и др. В качестве контрпримера можно указать «молекулу алмаза», т. е. случай некорректного применения термина «молекула» к атомной кристаллической решетке<sup>2</sup>.
- **Формула**. Математические выражения для энергии. Силовые поля. *Комментарий см. ниже.*
- **Опыт**. Задачи, которые можно корректно решить в рамках данного метода, и сопоставление их решений с экспериментальными данными. Изомеры и конформеры. Спектры и равновесия. *Комментарий см. ниже.*

### ***Энергия системы в методе молекулярной механики***

Модель молекулы в методе ММ – набор атомов, соединённых связями. Одновременно это и уровень структуры рассматриваемой системы: молекулы состоят из атомов, которые не имеют своей внутренней структуры<sup>3</sup>. Связи считают независимыми, и энергия молекулы – простая сумма независимых вкладов. В таких случаях говорят об аддитивной схеме метода ММ.

---

<sup>1</sup> Дж. Максвелл вывел уравнения электродинамики в предположении корпускулярного строения эфира – микрогранул, шестерёнок и др., что действительности не соответствует. Уравнения, однако, верны, что демонстрирует плодотворность образов в науке.

<sup>2</sup> Молекулярно-механическая модель молекулы является естественным обобщением классической теории строения Бутлерова и стереохимических понятий. Однако, метод ММ смог сформироваться лишь после того, как в квантовой теории были точно сформулированы понятия атома и молекулы.

<sup>3</sup> Внутренняя структура у атомов, т. е. ядро и электроны, разумеется, есть, но в молекулярно-механической модели ею пренебрегают.

Расчёт энергии связи в молекуле подчинён определённым правилам. Энергию рассчитывают как сумму валентных, т. е. подчиняющихся химическим правилам, и невалентных взаимодействий.

- **Валентные:** растяжения связей, искажения валентных и торсионных углов.
- **Невалентные:** Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, электростатические взаимодействия, водородные связи и др.

Выражения для валентных вкладов, как правило, соответствуют модели гармонического осциллятора. Другими словами, энергия квадратично зависит от величины отклонения геометрического параметра от равновесного значения:

- «bond»:  $\frac{k(\Delta R)^2}{2}$ ,
- «angle»:  $\frac{\alpha(\Delta \Theta)^2}{2}$ ,
- «torsion»:  $\sum_n V_n \cos(n\chi)$ .

Здесь  $\Delta R$  и  $\Delta \Theta$  – отклонения длин связей и валентных углов от равновесных значений соответственно. Параметры жёсткости обозначены как  $k$  и  $\alpha$ . Формула для торсионного потенциала учитывает наличие эквивалентных конформаций, а  $V_n$  – коэффициенты разложения торсионного потенциала в ряд Фурье. Угол  $\chi$  обозначает двугранный угол и описывает внутреннее вращение в молекуле.

Невалентные взаимодействия являются химически неспецифичными и содержат несколько вкладов. Отдельно всегда разделяют электростатический и Ван-дер-Ваальсов вклады. Формулы для них имеют следующий вид:

- «electrostatic»:  $\frac{Q_k Q_l}{R}$ ,
- «VdW»:  $-\frac{A}{R^n} + \frac{B}{R^m}$ .

Здесь  $Q_k$ ,  $Q_l$  – эффективные заряды, приписываемые атомам  $k$  и  $l$ , а  $R$  – расстояние между ними. Последнее выражение представляет собой обобщённое уравнение Леннард-Джонса;  $A$ ,  $B$ ,  $n$  и  $m$  ( $n < m$ ) – его параметры. Данное уравнение учитывает и стерический фактор, т. е. отталкивание групп атомов в пространстве за счёт их собственного объёма.

Специальный набор параметров, подобранных для описания молекулы, называют *силовым полем*. Для решения таких задач давно разработаны и используются силовые поля в параметризациях MM+, OPLSA, CHARMM, AMBER, UFF и др.

### ***Предлагаемые задачи***

- Конформации этана (пример)
- Структура этана. «Выключение» различных компонентов силового поля
- Конформации 1,2-дифторэтана. Профиль потенциала внутреннего вращения
- Циклогексан: конформации «кресло» и «ванна»; конформация «твист»

Задачи следует выполнить с помощью программного пакета «HyperChem».

### ***Развёрнутые формулировки задач и необходимые комментарии***

1. *Конформации этана (пример)*. Методом молекулярной механики в параметризации MM+, AMBER, CHARMM и OPLSA вычислите энергии заслонённой и заторможенной конформации молекулы этана. Оптимизируйте геометрическую конфигурацию («Geometry optimization») каждой из конформаций и оцените барьер внутреннего вращения. Какая из параметризаций силового поля (MM+, AMBER и др.) даёт лучшее описание экспериментального барьера ( $\approx 12$  кДж·моль<sup>-1</sup>) в молекуле этана? Насколько будет завышена оценка барьера, если не учитывать релаксацию геометрических параметров при вращении и фиксировать структуру метильных фрагментов?

Каковы характерные значения релаксации геометрических параметров метильных фрагментов при внутреннем вращении (приведите изменения длин связей C–C и C–H и угла CCH)? *(Выполнение этой задачи демонстрирует преподаватель).*

2. *Структура этана. «Выключение» различных компонент силового поля*. Модифицируйте силовое поле (исходная параметризация MM+) посредством удаления вкладов различного типа в полную энергию («отключение»). Охарактеризуйте расчёт геометрической конфигурации молекулы этана. Выпишите значения энергии и геометрических параметров (длин связей C–C и C–H и угла CCH)

для заторможенной конформации при полном отключении всех невалентных взаимодействий («Non-bonded», «Electrostatic», «H-bonded»). Для последующих расчётов не забудьте вернуть исходное силовое поле!

3. *Конформации 1,2-дифторэтана. Профиль потенциала внутреннего вращения.* Методом молекулярной механики в параметризации MM+ постройте профиль внутреннего вращения молекулы 1,2-дифторэтана. Выберите стандартную конфигурацию молекулы согласно библиотеке параметров программы «HyperChem» и проведите сканирование энергии вдоль изменения торсионного угла FCCF. Шаг сканирования – 10°. Укажите положения и энергии минимумов и максимумов на полученном сечении (в пределах шага сканирования). Укажите конформеры, охарактеризуйте наиболее устойчивый (цис-, транс-, гош-) и приведите энергии барьеров внутреннего вращения. Сравните характерные величины барьеров с аналогичными значениями для молекулы этана. Можно ли говорить, что внутреннее вращение в 1,2-дифторэтано затруднено в сравнении с незамещённым этаном?

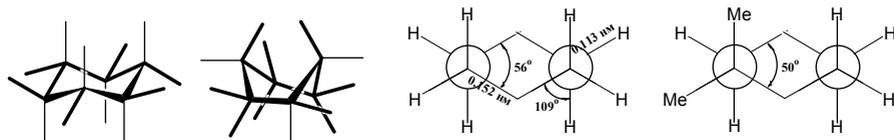
Дополнительный вопрос: почему выполнение геометрической оптимизации нецелесообразно при анализе сечения потенциальной поверхности? Какой из изомеров (транс- или гош-) оказывается стабильнее в данном варианте моделирования?

4. *Циклогексан: конформации «кресло» и «ванна»; конформация «твист».* Методом молекулярной механики (MM+) рассчитайте относительную устойчивость циклогексана в конформациях «кресло» и «ванна». Обратите внимание, что для построения стартовой структуры конформера «ванны» необходимы вспомогательные операции (см. ниже инструкцию к программе, при использовании инструкции «Model Build» программа выбирает более стабильный конформер «кресло»). Сравните относительные энергии конформеров и сопоставьте их с литературными данными. Ниже изложен подробный комментарий к задаче о поиске конформаций циклогексана, опирающейся на литературные данные<sup>4</sup>. Проверьте устойчивость результатов моделирования к изменению параметризации силового поля (AMBER по отношению к MM+).

---

<sup>4</sup> [www.chem.asu.ru/org/stereo/lekzii/stereo\\_lek06i.pdf](http://www.chem.asu.ru/org/stereo/lekzii/stereo_lek06i.pdf)

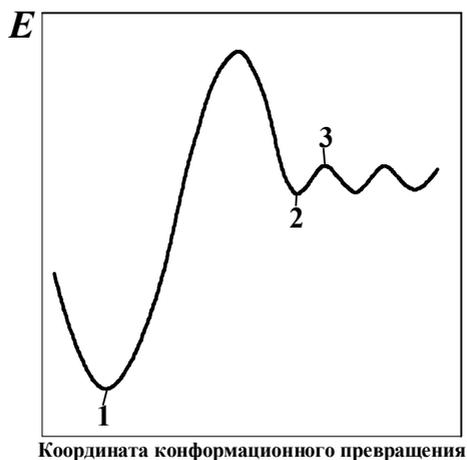
*Комментарий к конформационному анализу циклогексана.*  
 Согласно классической теории строения у циклогексана имеются две устойчивые конформации (см. рис. IX-1).



Конформации «кресла» и «ванны»      Геометрические параметры «кресла»

**Рис. IX-1.** Схематическое строение конформеров циклогексана.

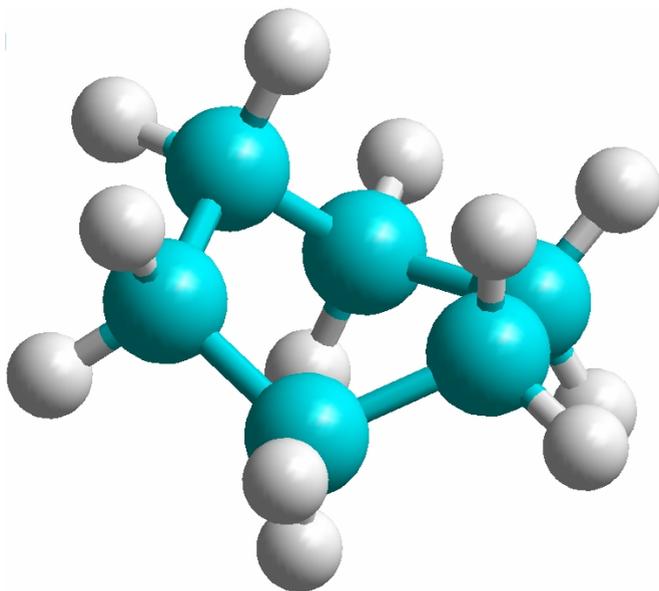
Изменение энергии вдоль координаты конформационного превращения схематически представлено на рис. IX-2. Более детальное исследование показывает, что конформер «ванна» не имеет локального минимума энергии.



**Рис. IX-2.** Энергии конформационных превращений циклогексана:  
 1 – форма «кресла»; 2 – форма «искажённой ванны»; 3 – форма «ванны».

Потенциальный барьер, разделяющий конформации «кресла» и «ванны», равен  $\approx 45$  кДж·моль<sup>-1</sup>; разность энергий форм «кресла» и «искажённой ванны» составляет 25 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Структура твист-конформера («искажённая ванна») изображена на рис. IX-3.

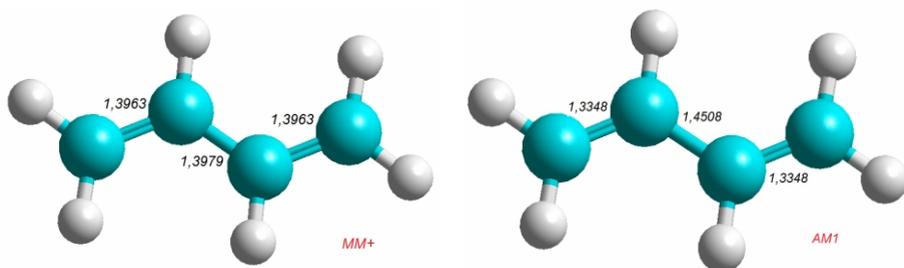


**Рис. IX-3.** Твист-конформер («искажённая ванна»).

### *Границы применимости методов молекулярной механики*

А можно ли обойтись в молекулярном моделировании без квантовой теории? Опираясь на количественные данные о силовых полях, приведённых в готовых программах (мы рассматривали «HyperChem»), мы с Вами рассчитывали относительные энергии изомеров, барьеры вращения и другие характеристики молекул. Отметим исключительную наглядность молекулярной механики, идеально соответствующую химической интуиции. Модель молекулы представляет собой шарико-стержневую конструкцию (точнее, «шарики на пружинках»), дополненную невалентными электростатическими и Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Ясность самой модели обуславливает прозрачность её предсказаний, в том числе и вполне понятные в них неточности, вызванные, в частности, тем, что прочность одноптипных связей в разных соединениях различна.

Начнём с очевидного примера – сопряжение кратных связей, возникающее при расчёте геометрической структуры бутадиена (см. рис. IX-4).



**Рис. IX-4.** Геометрическая структура бутадиена, рассчитанная методами молекулярной механики (силовое поле ММ+) и квантовой химии (полуэмпирический метод AM1). Длины связей даны в ангстремах, Å.

Как относиться к этим результатам? Химикам хорошо известно явление сопряжения кратных связей, но для бутадиена этот эффект сильно преувеличен в методах ММ. Все длины связей С–С примерно одинаковы и равны значению полуторной связи в бензоле (1.40 Å). Квантовохимический подход, учитывающий электронное строение молекулы, более точно предсказывает сопряжение кратных связей в бутадиене. Так, формально простая связь (1.45 Å) в бутадиене оказывается заметно короче (и поэтому более прочной), чем одинарная связь в этане (1.54 Å).

Вполне очевидно, что обнаруженный эффект завышения сопряжения просто «зашит» в параметризации стандартных силовых полей, и требуется их более точная параметризация под конкретный тип ближайшего окружения атомов. Из курса органической химии известно, что индуктивный эффект быстро затухает вдоль углеводородной цепи, тогда как мезомерный, характерный для цепочки сопряжённых связей, затухает весьма медленно, и для него построение аддитивных схем (центральный момент в формулах энергии метода ММ) будет вызывать затруднения.

Есть и другие примеры, когда методы ММ встречают принципиальные затруднения. Среди них – сэндвичевые соединения переходных металлов, например, дибензолхром  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  или ферроцен  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . В этих молекулах, очевидно, имеет место другой тип связывания, который невозможно описать как сумму 12-ти отдельных связей Cr–C у дибензолхрома или 10-ти связей Fe–C у ферроцена.

Что молекулярная механика не позволяет сделать принципиально? Описать разрыв связей! Задавая молекулу, нужно сразу указать: 1) типы атомов, 2) какими они соединены связями, 3) сколько

их. На самом деле, химические реакции проходят с разрывом старых (или имеющихся) и образованием новых связей; однако в этой области химическая интуиция крайне ограничена и, главное, не имеет количественного выражения.

Упомянем еще и проблемы описания возбуждённых состояний. Возбуждённое электронное состояние – это абсолютно другие химические свойства вещества и другие параметры силового поля. Чтобы сразу возник адекватный образ, напомним: у атома и аниона хлора свойства принципиально различны.

Другой типичный пример – различие поведения молекул в основном и возбуждённых состояниях. В основном состоянии молекула этилена плоская и имеет высокий барьер вращения относительно двойной связи; с этим связано наличие у производных этилена цис- и транс-изомеров. В первом возбуждённом состоянии (возбуждение  $\pi \rightarrow \pi^*$ )  $\pi$ -связь в этой молекуле, по существу, «разорвана», и вращение относительно линии C–C практически свободно. Однако язык и терминология классической химии для описания таких явлений крайне бедны (например, в данном случае можно указать только на изменение типа гибридизации углерода с  $sp^2$  на  $sp^3$ ). Количественные расчёты в рамках схем ММ провести невозможно.

## Краткая справка по программе «HyperChem»

### *Размещение и вызов программы*

Программа размещена на каждом из компьютеров на диске С. Полный путь: С:\Hyper80\program\chem.exe. Рекомендуется создать ярлык на рабочем столе.

### *Важнейшие команды пакета «HyperChem»*

Рабочее окно программы представлено на рис. IX-5. В таблице IX-1 приведено назначение функциональных кнопок (пиктограмм).

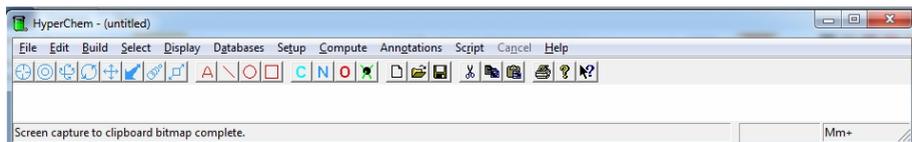


Рис. IX-5. Вид основного меню программы «HyperChem» (v.8.07). Рабочая область сокращена.

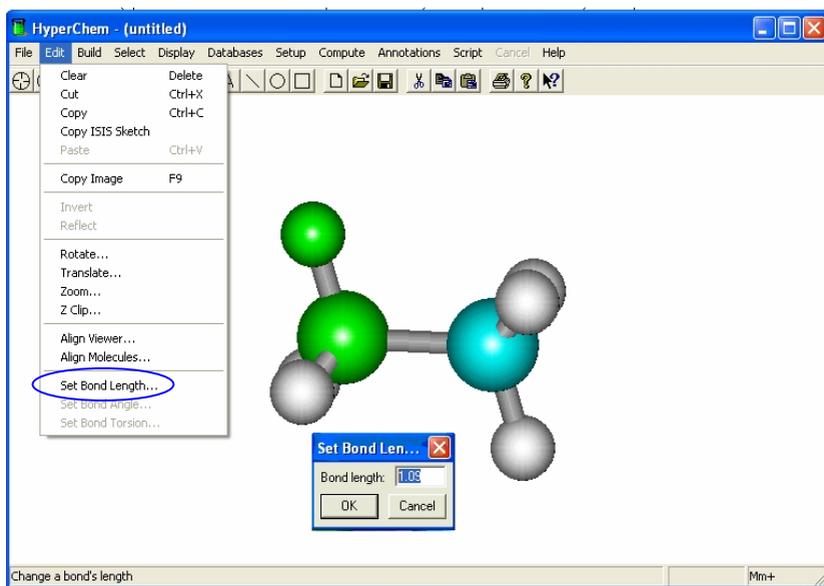
**Таблица IX-1.** Наиболее употребительные функциональные кнопки пакета.

	<b>Рисование.</b> Добавление атомов, связей, их кратности – левой кнопкой мыши, удаление – правой. Двойной клик левой кнопкой – вызов таблицы элементов
	<b>Выделение.</b> Выделение атомов и групп атомов, связей – левой кнопкой. Снятие выделения – правой
	<b>Вращение</b> («объёмное») молекулы в двух плоскостях. Двойной клик левой кнопкой – параметры поворота
	<b>Вращение</b> («плоское») молекулы в плоскости чертежа. Двойной клик левой кнопкой – параметры поворота
	<b>Сдвиг</b> молекулы в плоскости чертежа. Двойной клик левой кнопкой – параметры сдвига
	<b>Сдвиг</b> молекулы перпендикулярно плоскости чертежа (редко используется). Двойной клик левой кнопкой – параметры сдвига
	<b>Увеличение/уменьшение</b> картинки. Двойной клик левой кнопкой – параметры Zoom'a
	<b>Ограничение видимого фрагмента</b> молекулы. Используют лишь для больших систем, делая «срезы» пространства парой плоскостей
	Общепринятые пиктограммы команд-приложений Windows

### ***Наиболее часто используемые опции «HyperChem»***

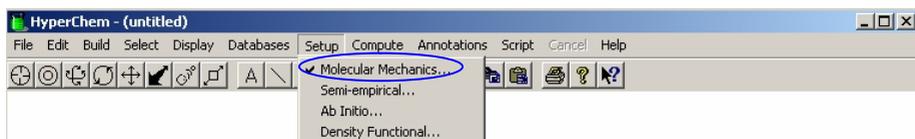
*Построение начальной конфигурации молекулы.* Нарисуйте молекулу, обратитесь к меню «Build», затем «Model Build» или «Add N&Model Build». В программе будут заданы стандартные межъядерные расстояния (длины связей), валентные и торсионные углы в соответствии с нарисованной Вами схемой молекулы и библиотекой параметров пакета «HyperChem».

*Определение (изменение) геометрических параметров.* Выделите группу атомов (проверьте, что флаг «Multiple Selection» из меню «Select» включён) и обратитесь к меню «Edit» (см. рис. IX-6). В нём будет активной опция «Set Bond Length» (или «Set Bond Angle»/«Set Bond Torsion»), и, обратившись к ней, Вы увидите значение геометрического параметра, которое можете изменить.

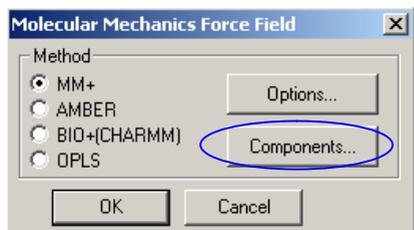


**Рис. IX-6.** Определение/изменение геометрических параметров рассматриваемой молекулы.

*Задание метода расчёта. Молекулярная Механика.*  
 Обратитесь к меню «Setup» (см. рис. IX-7), выберите опцию «Molecular Mechanics...» и задайте параметризацию силового поля – «ММ+» (рис. IX-8а). При указании метода расчёта обратите внимание на возможность отключения различных компонент силового поля (см. рис. IX-8б).



**Рис. IX-7.** Задание метода расчёта (пример – Молекулярная механика).



а



б

**Рис. IX-8.** Детализация метода *Молекулярной механики*: а) вариант параметризации силового поля («ММ+»); б) компоненты силового поля (программа допускает удаление/включение компонент<sup>5</sup> из стандартной параметризации).

*Выполнение расчёта.* Обратитесь к меню «Compute» и выберите опцию «Single point» (расчёт электронной структуры в данной геометрической конфигурации ядер) или «Geometry optimization» (расчёт с последующим поиском конфигурации с наименьшей энергией, см. рис. IX-9).

*Интерпретация результатов расчётов.* Полная энергия системы приведена внизу рабочего экрана (см. рис. IX-10).

Параметры геометрической конфигурации могут быть определены с использованием опции «Select».

<sup>5</sup> Изменение стандартной параметризации, если оно не делается специально, приводит к нарушению баланса между различными типами взаимодействий. По окончании тестов необходимо вернуть стандартное силовое поле.

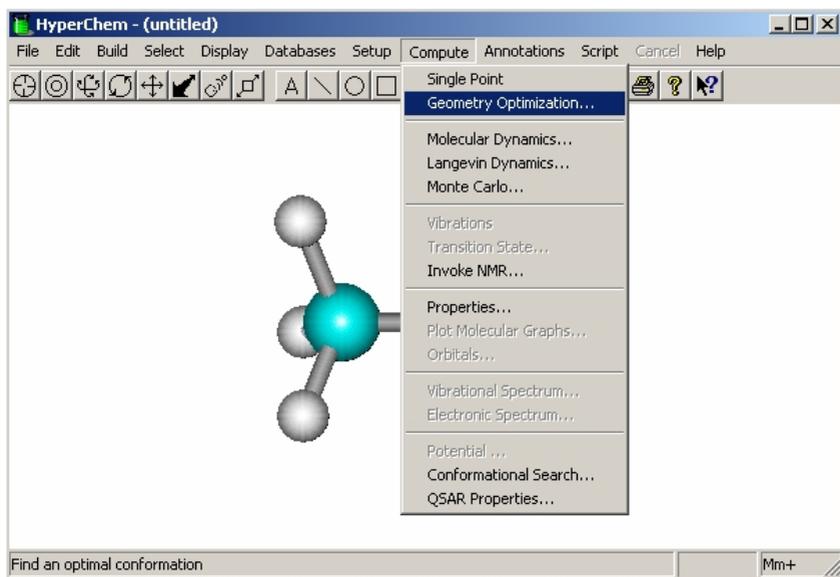


Рис. IX-9. Запуск оптимизации геометрической структуры молекулы.

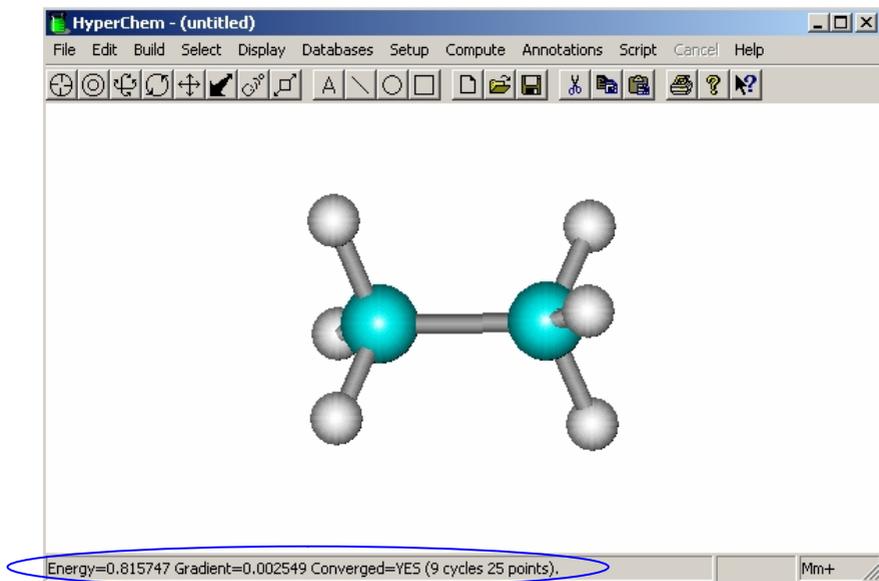


Рис. IX-10. Краткая информация о расчёте равновесной структуры молекулы: энергия (в ккал·моль<sup>-1</sup>), значение градиента энергии, факт сходимости процедуры, число шагов оптимизации до сходимости (внизу окна).

## Дополнительно: Молекулярная механика versus Квантовая химия

Различие двух вариантов расчёта состоит в задании метода и характере ответа.

*Задание метода расчёта. Квантовая химия (метод Хартри–Фока–Рутана).* Обратитесь к меню «Setup» и выберите «Ab Initio» (неэмпирический расчёт). Следует **проверить заряд и спиновое состояние** в подменю «Options». Необходимо также выбрать базис («Basis Set») – набор атомных орбиталей (АО), по которому будут разложены молекулярные орбитали (МО) системы в приближении ЛКАО (линейной комбинации атомных орбиталей). При первом ознакомлении с квантовохимическими расчётами используйте минимальный набор<sup>6</sup> («Minimal (STO-3G)»). Как правило, требуется выполнить команду «Apply Basis Set» (см. рис. IX-11).

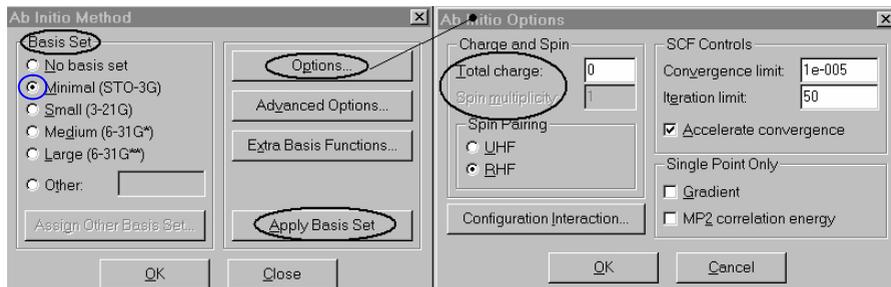


Рис. IX-11. Задание параметров квантовохимического исследования молекулы.

Расчёт выполняется существенно дольше, чем по методу ММ. Но главное – величина полной энергии (пример – этан,  $E = -49137.8731$  ккал·моль<sup>-1</sup>) имеет принципиально другое значение, чем в молекулярно-механическом описании:

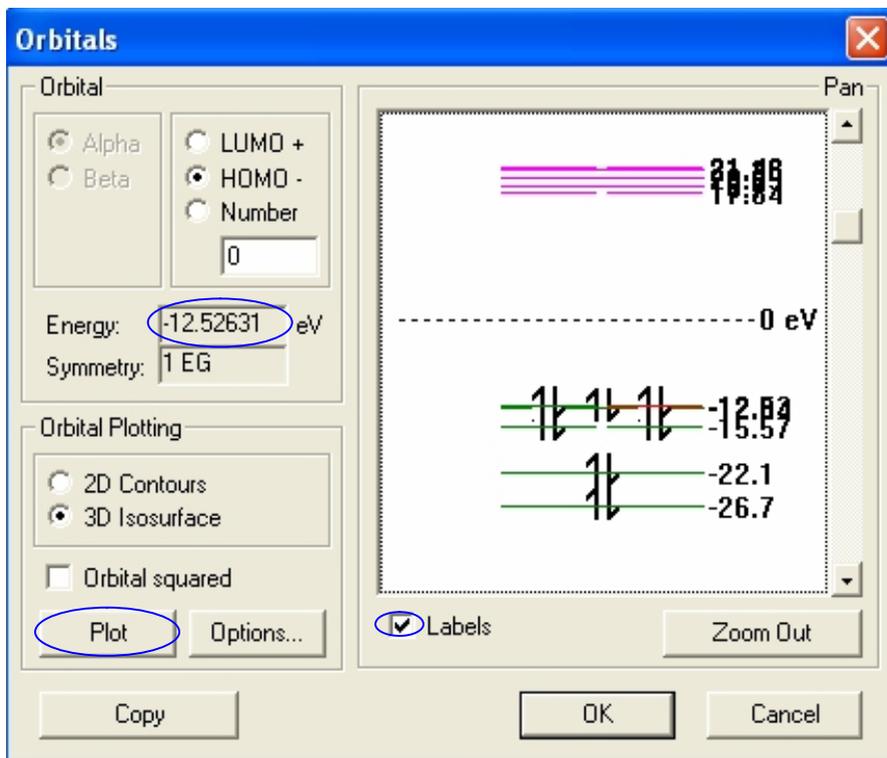
E=-49137.8731 Grad=0.017 Conv=YES(4 cycles 14 points) [Iter=1 Diff=0.00000] Ab Initio

Эта величина представляет собой оценку энергии электронов (учтена электронная структура) и соответствует (приблизённо, разумеется)

<sup>6</sup> Каждой орбитали, присутствующей в электронной конфигурации атома (1s, 2p<sub>x</sub>, 3s, ...), соответствует ровно одна функция. Каждая из функций аппроксимирована тремя гауссианами, откуда обозначение 3G.

удалению всех 18-ти электронов и 8-ми (2C + 6H) ядер на бесконечное расстояние.

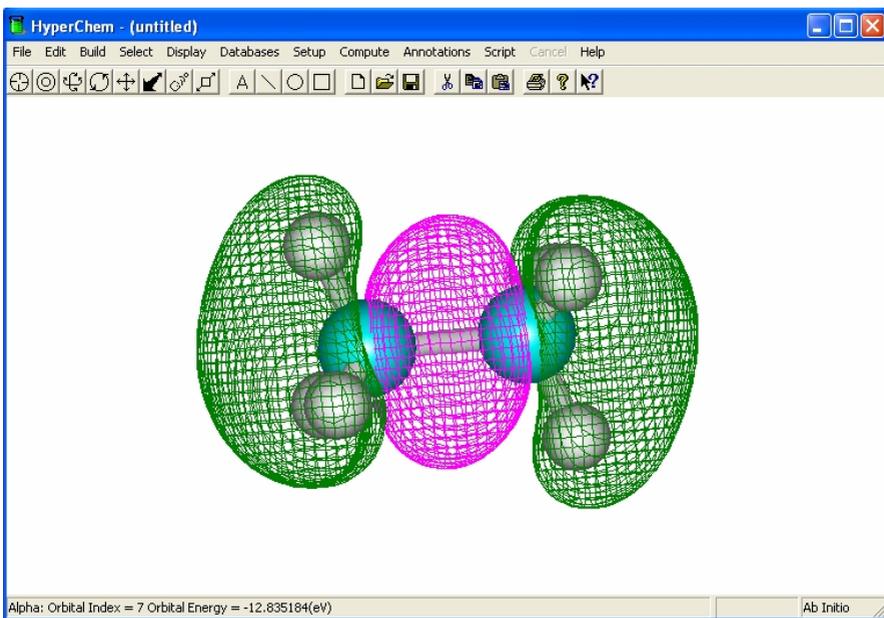
Набор молекулярных орбиталей и их энергии вызывается обращением к меню «Compute», «Orbitals» с использованием опций картинки рис. IX-12: «Labels», «Plot», «Options...», «Energy», «Symmetry», «Zoom» и др.



**Рис. IX-12.** Задание расчёта распределения выбранной молекулярной орбитали.

Визуализация результатов расчёта представлена на рис. IX-13.

Задачи об электронной структуре будут рассмотрены в предстоящем курсе «Квантовая химия».



**Рис. IX-13.** Вид одной из граничных молекулярных орбиталей этана (7-ая дважды занятая МО).

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Ерёмин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: «Высшая школа», 1974.
2. Ерёмин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: «Высшая школа», 1976.
3. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: «БИНОМ», 2006.
4. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: «Высшая школа», 1991.
6. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: «Экзамен», 2006.
7. Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. М.: «Экзамен», 2005.
8. Коробов М.В. Конспект лекций на сайте: <http://korobov.chem.msu.ru>
9. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. М.: «Химия», 1983.
10. Программа для численного моделирования кинетики сложных химических реакций KINET на сайте: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/KINET2012/welcome.html>
11. Буркерт У., Эллингджер Н. Молекулярная механика. М.: «Мир», 1986.
12. [http://www.chemport.ru/chemical\\_encyclopedia\\_article\\_2223.html](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_2223.html)

### *Дополнительная*

#### **К задачам I–IV**

13. Калугина О.Б., Люцарев В.С. Работа с электронными таблицами. Microsoft Office Excel 2003. М.: «ИНТУИТ», 2006.

#### **К задаче V**

14. Колесов В.П. Основы термохимии. М.: изд-во МГУ, 1996.
15. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьёв А.Ф. Термохимия. Ч. I и II. М.: изд-во МГУ, 1964, 1966.
16. Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко. Выпуски I–X. М.: ВИНТИ АН СССР, 1965–1982.

### **К задаче VI**

17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: «Высшая школа», 1987.
18. Байрамов В.М. Основы электрохимии. М.: «Академия», 2005.

### **К задаче VII**

19. Киселёв А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: «Высшая школа», 1986. Лекции 7 и 8.
20. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. М.: изд-во МГУ, 1990. Часть VI.
21. Киселёв А.В., Иогансен А.В., Сакодынский К.И., Сахаров В.М., Яшин Я.И., Карнаухов А.П., Буянова Н.Е. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: «Химия», 1973. Глава I.

### **К задаче VIII**

22. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: «Академия», 2003.
23. Варфоломеев С.Д., Гуревич К.Г. Биокинетика. М.: «ФАИР-ПРЕСС», 1999.

### **К задаче IX**

24. <http://www.hyper.com/>
25. Терней А.Л. Современная органическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 1981;  
или <http://lib.mexmat.ru/books/15116/s6>
26. [www.chem.asu.ru/org/stereo/lekzii/stereo\\_lek06i.pdf](http://www.chem.asu.ru/org/stereo/lekzii/stereo_lek06i.pdf)