

• •



• • , • • ,  
• • , • •

« » ,

2010

• •

• • , • • ,  
• • , • •

« » ,

**2010**

· ” · ” · ” · ·  
·  
« » , 2010. 91 ’  
·  
: . . . . .

В настоящем пособии представлены описания расчётных и практических задач, которые выполняют студенты второго курса биологического факультета МГУ, обучающиеся по специальности «биофизика».

Авторы выражают искреннюю признательность профессору М.В. Коробову и д.х.н. Е.В. Скокану за ценные замечания и советы при подготовке пособия, а также профессору А.Б. Рубину и профессору Г.В. Максимову за поддержку и организацию публикации пособия.

## I.

По зависимостям давления насыщенного пара от температуры, приведённым в таблицах I-1 и I-2, рассчитайте мольную энтальпию испарения воды  $\Delta_{\text{исп}}H$  и мольную энтальпию сублимации (возгонки) льда  $\Delta_{\text{субл}}H$ , а также их погрешности. Постройте графики в линейных координатах, с помощью которых можно определить  $\Delta_{\text{исп}}H$  и  $\Delta_{\text{субл}}H$  воды.

### I-1. Давление насыщенного пара жидкой воды при разных температурах

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

### I-2. Давление насыщенного пара льда при разных температурах

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

Вычислите энтальпию  $\Delta_{\text{пл}}H$ , энергию Гиббса  $\Delta_{\text{пл}}G$  и энтропию  $\Delta_{\text{пл}}S$  плавления воды в тройной точке.

По данным табл. I-3 рассчитайте энтальпию испарения  $\Delta_{\text{исп}}H$  в области более высоких температур, чем в табл. I-2, и энтропию  $\Delta_{\text{исп}}S$  в нормальной точке кипения воды.

### I-3. Давление насыщенного пара жидкой воды при разных температурах

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

Для расчёта  $\Delta_{\text{исп}}H$  и  $\Delta_{\text{субл}}H$  целесообразно использовать одну из форм уравнения Клапейрона–Клаузиуса (в разделе VI приведено более подробное теоретическое введение):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

где  $\Delta H$  – энтальпия испарения или энтальпия сублимации (возгонки).

В точке равновесного фазового перехода первого рода при температуре энтальпия фазового перехода равна

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}.$$

Полагая, что энтальпия испарения или энтальпия сублимации не зависят от температуры в изучаемом интервале температур, можно записать:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + C \text{ или}$$

$$\ln \frac{p}{p_{\text{ст}}} = -\frac{\Delta H}{RT} + C' = \frac{A'}{T} + C' = A \cdot \frac{10^3}{T} + C'. \quad (\text{I-1})$$

График будет нагляднее, если использовать зависимость  $\ln \frac{p}{p_{\text{ст}}}$  от

$\frac{10^3}{T}$ . Причём  $\Delta H = -A \cdot R \cdot 10^3$ ,  $p_{\text{ст}}$  – стандартное давление, равное 760 мм рт. ст.,  $C$  и  $C'$  – постоянные интегрирования.

Согласно закону Гесса энтальпия плавления  $\Delta_{\text{пл}}H$  в тройной точке равна

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

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

Расчёты и построение графиков осуществляют с использованием возможностей программы «Excel».

#### I. Расчёт $\Delta_{\text{исп}}H$ и $\Delta_{\text{исп}}S$ 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  $\ln \frac{p}{p_{ст}}$  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.

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

	$p$ , мм рт. ст. (столбец В)	$t$ , °C (столбец С)	$\ln(p/760)$ (столбец D)	$\frac{10^3}{T}$ , K <sup>-1</sup> (столбец E)
1	4,581 (ячейка В2)	0 (ячейка С2)	=LN(B2/760)	=1000/(273,15+C2)
2	6,539 (ячейка В3)	5 (ячейка С3)	=LN(B3/760)	=1000/(273,15+C3)
...	...	...	...	...

Для определения коэффициентов уравнения (I-1) и их погрешностей экспериментальные данные обрабатывают методом наименьших квадратов. Для этого на листе «Excel» выделяют свободный диапазон размером шесть ячеек (диапазон из двух столбцов и трёх строк), как в табл. I-5. Вызывают диалоговое окно «Мастера функций»  $f_x$ , выбирают категорию «Статистические», затем «ЛИНЕЙН» (или «ЛИНЕЙН» из категории «10 недавно использовавшихся»). В окно вводят ссылки на значения  $y$  и  $x$  ( $y = \ln \frac{p}{p_{ст}}$ ,  $x = \frac{10^3}{T}$ ), далее: «Конст» равна 1, «Статистика» равна 1 и нажимают комбинацию клавиш «Ctrl Shift Enter». В выделенном поле появляются 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).

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

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

Погрешности (доверительные интервалы) представляют собой произведения  $\tau\delta$  или  $\tau\delta C'$ , где  $\delta$  и  $\delta C'$  – стандартные отклонения (квадратный корень из дисперсии) соответствующего коэффициента,  $\tau$  – фактор Стьюдента.

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.

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

$n - 2$	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»  $f_x$ , затем «Статистические», «СТЮДРАСПОБР», причём в окно вводят «Вероятность» равна 0,05 и «Степени свободы» равны  $f$  ( $f = n - 2$ ).

## 2. Расчёт $\Delta_{\text{субл}}H$ и $\Delta_{\text{субл}}S$

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

Заполните таблицу I-7, используя для расчёта возможности «Excel».

**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>	
$\Delta_{\text{исп}}$	$\pm\tau\delta\Delta_{\text{исп}}$	$\Delta_{\text{субл}}$	$\pm\tau\delta\Delta_{\text{субл}}$	$\Delta_{\text{пл}}$	$\pm\tau\delta\Delta_{\text{пл}}$	$\Delta_{\text{пл}}G$	$\Delta_{\text{пл}}S$
В интервале температур: 0÷25°C		В интервале температур: -10÷0°C		В тройной точке			

### 3. Графическое оформление задачи

С помощью кнопки «Мастер диаграмм» на панели «Стандартная» строят график зависимости  $\ln \frac{P}{P_{\text{ст}}}$  от  $\frac{10^3}{T}$  для равновесия жидкость–пар, выбрав в «Мастере диаграмм» тип диаграммы «Точечная», причём соединительные линии отсутствуют.

:

- 1) в открытом окне «Мастера диаграмм» выбирают «Далее»;
- 2) «Ряд», «Добавить»;
- 3) в поле «Имя» вводят – «жидкость»;
- 4) для указания данных в поле «Значения у» можно щёлкнуть по расположенной справа кнопке этого поля и выделить на рабочем листе соответствующий диапазон данных;
- 5) аналогично вводят значения  $x$ , выделив соответствующий диапазон данных;
- 6) выбирают «Далее»; вводят заголовки осей  $y$  и  $x$ ;
- 7) выбирают «Далее» и «Готово».

График построен.

8) Выделяют точки левой кнопкой мыши, далее правой кнопкой вызывают ниспадающее меню, выделяют «Добавить линию тренда», «Тип» линии тренда – «Линейная», а в параметрах отмечают «показывать уравнение на диаграмме» и не помечают «пересечение кривой с осью  $Y$  в точке: 0». Понятно, что параметры уравнения будут такими же, как и найденные с помощью статистической обработки данных. В этом случае нет возможности получить значения  $\delta$  – стандартных отклонений коэффициентов и ' уравнения (I-1).

На этой же диаграмме строят график зависимости  $\ln \frac{P}{P_{\text{ст}}}$  от

$\frac{10^3}{T}$  для равновесия лёд–пар.

:

- 1) правой кнопкой выделяют диаграмму, в ниспадающем меню выделяют «Исходные данные», «Ряд», «Добавить»;
- 2) в поле «Имя» вводят – лёд;
- 3) вводят значения  $y$ , выделив соответствующий диапазон данных;
- 4) вводят значения  $x$ , выделив соответствующий диапазон данных;

- 5) выбирают «Далее» и «Готово»;
- 6) добавляют линию тренда с уравнением на диаграмме.

Теперь на одной диаграмме представлены зависимости  $\ln \frac{p}{p_{ст}}$  от  $\frac{10^3}{T}$  для равновесия жидкость–пар и для равновесия лёд–пар.

#### 4. Расчёт $\Delta_{исп}H$ и $\Delta_{исп}S$ 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 выполняют те же действия, что и на этапе 1, и заполняют таблицу I-8.

**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>	
$\Delta_{исп}$	$\pm\tau\delta\Delta_{исп}$	$\Delta_{исп}S$	$\pm\tau\delta\Delta_{исп}S$

:

1. Объясните, в чём причина различий значений  $\Delta_{исп}H$ , рассчитанных Вами для разных интервалов температур.
2. Нарисуйте примерный график зависимости энтальпии испарения от температуры.
3. Оцените нормальную температуру кипения (<sub>н.т.к.</sub>) воды с применением параметров уравнения (I-1), рассчитанных по данным табл. I-1. В чём причина различий полученной Вами оценки и реальной величины?
4. Подчиняется ли вода правилу Труттона?
5. На одной диаграмме изобразите эскизы графиков зависимостей  $\ln \frac{p}{p_{ст}}$  от  $\frac{10^3}{T}$  для равновесия жидкость–пар (в интервале температур 0÷25°C) и для равновесия лёд–пар.

## II.

Для необратимой реакции  $A + B \rightarrow C$  определите порядок и константу скорости при температуре  $326^\circ\text{C}$ , используя данные табл. II-1.

**II-1.** Концентрация вещества А ( $C_A$ ) в зависимости от времени реакции ( $t$ )

$t$ , 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

Начальные концентрации  $C_{A0}$  и  $C_{B0}$  реагирующих веществ одинаковы.

Изобразите зависимости  $y = f(t)$ , где  $t$  – время реакции,

$$y = C_{A0} - C_A, \quad y = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}, \quad y = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}.$$

Рассчитайте время полупревращения  $\tau_{1/2}$  вещества А.

Дифференциальные и интегральные уравнения простых необратимых реакций, а также формулы для расчёта времени полупревращения  $\tau_{1/2}$  реагента представлены в табл. II-2.

**II-2. Кинетические уравнения  
простых необратимых реакций и их решения**

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

Задачу решают графически в программе «Excel». На одной диаграмме (тип диаграммы «Точечная», причём соединительные линии отсутствуют) строят графики зависимостей  $y = f(t)$ , где  $t$  – время реакции,  $y = C_{A0} - C_A$ ,  $y = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ ,  $y = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$ . Определяют зависимость, для которой порядок реакции выбран правильно. Проводят для этой зависимости линию тренда и по ней находят среднестатистическое значение константы скорости. В этом случае в параметрах линии тренда следует отметить «показывать уравнение на диаграмме» и «пересечение кривой с осью  $Y$  в точке: 0». На одной диаграмме изобразите эскизы графиков трёх зависимостей  $y = f(t)$ .

Заполните табл. II-3 ( !).

**II-3. Значения порядка и константы скорости реакции, а также времени полупревращения вещества А**

$n$	$k$	$\tau_{1/2}$

### III.

—

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

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

	$v_0 \cdot 10^6$ , 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
(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	

При отсутствии ингибитора можно использовать уравнение Михаэлиса–Ментен (в разделе VIII приведено подробное теоретическое введение):

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

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

В случае предложенных типов ингибирования:

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

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

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 решают графически в программе «Excel». Для этого на трёх диаграммах (тип – «Точечная», соединительные линии отсутствуют) строят по две зависимости (в отсутствие и в присутствии ингибитора):  
1) на одной 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 одной 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 одной диаграмме

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

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

Проводят для каждой зависимости линию тренда и по ней определяют параметры уравнений  $v_{\max}$  и  $K_M$  (в отсутствие ингибитора), а также  $v_{\max, \text{эфф}}$  и  $K_{M, \text{эфф}}$  – эффективные параметры уравнения Михаэлиса–Ментен (в присутствии ингибитора). Определяют тип ингибирования и рассчитывают  $K_I$  – константу диссоциации комплекса фермент–ингибитор.

В этом случае в параметрах линии тренда следует отметить «показывать уравнение на диаграмме» и не пометить «пересечение кривой с осью Y в точке: 0».

Заполните табл. III-2 ( /).

**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 три диаграммы с эскизами графиков зависимостей (без ингибитора и с ингибитором) в координатах:

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

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

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

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

#### IV.

#### «KINET»

С помощью программы «KINET», которая позволяет решать «прямую» задачу химической кинетики, можно 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.

«Excel».

#### «KINET»

На рабочем столе откройте папку «KINET» или в папке «KINET» откройте файл «KINET.EXE».

Рядом с вопросом «Что хотите?» поставьте цифру 1, что означает «первоначальный ввод данных». Запишите уравнение и/или уравнения элементарных стадий. Например, в случае реакции  $A \rightarrow B$  вводят  $A = B$ . Нажмите клавишу «Enter», появится «k1», затем введите значение константы скорости и нажмите «Enter».

Если реагентов или продуктов больше одного, то их обозначения вводятся со знаком «+», например,  $D + C = N + M$  или  $2G = F + L$ . Затем нажимают клавишу «Enter», появится «k1», потом вводят значение константы скорости и нажимают «Enter».

Чтобы закончить ввод уравнений элементарных стадий и значений констант скорости, следует ещё раз нажать «Enter». Появится окно, в которое можно ввести значения начальных концентраций реагентов и продуктов.

На вопрос «Есть экспериментальные данные?» следует нажать «Enter» (буква «N» при этом подчеркнута, т. е. экспериментальных данных нет).

Если необходимо изменить значение (значения) какой-либо из введённых Вами величин, следует выбрать «Что хотите?»: «2» (просмотр и редактирование данных), ввести букву «Y» и выбрать номер константы скорости реакции или обозначение вещества (с учётом регистра).

,

!

Для изображения кинетических кривых следует выбрать «Что хотите?»: «5». Не забудьте указать предел по времени. В окне, изображающем кинетические кривые, можно увидеть обозначения участников реакции, нажав клавишу «F1», изменить предел по времени (клавиша «F2» – максимальное время), изменить предел по концентрации (клавиша «F3» – вертикальный масштаб). Обозначения клавиш расположены внизу под графическим изображением кинетических кривых. Выход из этого окна – нажатие клавиши «Esc».

Для расчёта концентраций в заданный момент времени следует выбрать «Что хотите?»: «б». Укажите предел по времени. Например, можно проверить, правильно ли Вы рассчитали время полупревращения исходных веществ. Выход из этого окна – также нажатие клавиши «Esc».

Если на одном графике Вы хотите изобразить кинетические кривые при разных константах скорости, в частности, при двух температурах, но для одних и тех же участников реакции, обозначения участвующих в реакции веществ следует изменить, например, наряду с  $A = B$  с константой скорости «k1» ввести  $L = N$  с константой скорости «k2».

Если реакция сложная, например, обратимая первого порядка  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ , то в пункте 1 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 в пункте 1 вводят реакцию  $A = B$  с константой скорости первой стадии реакции и реакцию  $B = P$  с константой скорости второй стадии.

**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  $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Начальные концентрации: а)  $[A]_0 = [D]_0 = [C]_0 = 5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[B]_0 = [N]_0 = [M]_0 = 0$ .

Затем изобразите на экране монитора кинетические кривые для этих же реакций при следующих начальных концентрациях: б)  $[A]_0 = [D]_0 = [C]_0 = 0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[B]_0 = [N]_0 = [M]_0 = 0$ .

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.

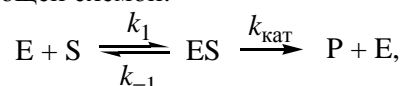
Заполните табл. IV-1.

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

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

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

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



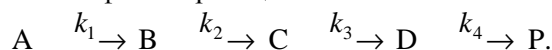
причём  $k_1 = 10^7 \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 1000 \text{ мин}^{-1}$  и  $k_{\text{кат}} = 100 \text{ мин}^{-1}$ . Начальные концентрации фермента  $[E]_0$  и субстрата  $[S]_0$  равны  $10^{-8} \text{ М}$  и  $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  соответственно, а остальные вещества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

- Возьмите предел по времени 200 мин.
- Возьмите предел по времени 10 мин, а по оси концентраций –  $5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ . Как зависит скорость реакции, т. е.  $\frac{d[P]}{dt}$ , от времени?
- Возьмите предел по времени 1 мин, а по оси концентраций –  $7 \cdot 10^{-9} \text{ М}$ . Обратите внимание на соотношение концентраций фермент-субстратного комплекса и фермента. Заполните табл. IV-2 с помощью пункта «Что хотите?»: «б».

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

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

**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. Проверьте полученные величины с помощью пункта меню: «Что хотите?»: «б». Заполните табл. IV-3.

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

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

Нарисуйте две диаграммы с эскизами кинетических кривых:

- при времени, в два раза превышающем время достижения максимальной концентрации (давления) вещества В;
- 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  $B \xrightarrow{k_2} P$ .

**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.

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

$K$	$k_{-1}$
1	
2	
0.5	

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

## V.

– 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 его сжигания проводят при повышенном давлении кислорода (20–40 атм) в специальном герметичном сосуде, который называется калориметрической бомбой. При этом определяется 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 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:

$$Q = W \cdot \Delta T, \quad (V-1)$$

где  $W$  – ,  $\Delta T$  – 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

$$W = \frac{Q_{\text{изв}}}{\Delta T_{\text{изв}}}. \quad (V-2)$$

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  $\Delta T_x$ :

$$Q_x = W \cdot \Delta T_x = \frac{Q_{\text{изв}}}{\Delta T_{\text{изв}}} \cdot \Delta T_x. \quad (\text{V-3})$$

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 условиях, 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.

– 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.

– 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. 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 опыте в измеряемую в главном периоде величину  $\Delta T'$  вводится поправка на теплообмен  $\delta$ :

$$\Delta T = \Delta T' - \delta. \quad (\text{V-4})$$

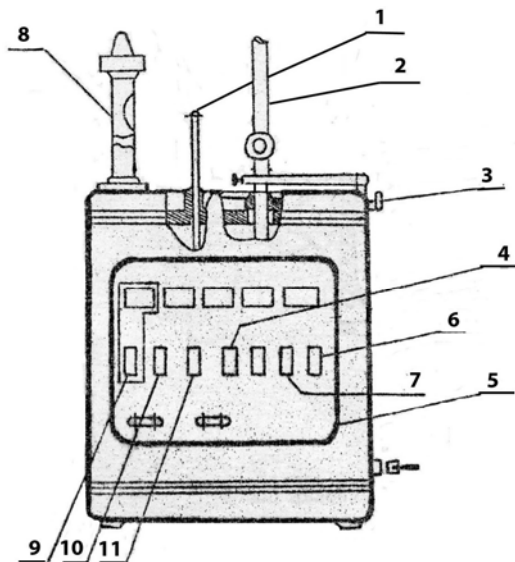
Способ расчёта поправки на теплообмен из экспериментальных данных приведён ниже.

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

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

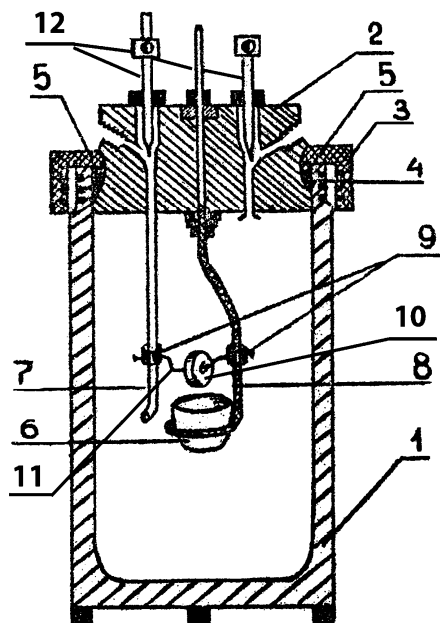
Для определения энергии сгорания вещества в настоящей работе используется калориметр В 08 МА с регистратором и цифровым вольтметром. Изменение температуры в опыте определяют с помощью платинового термометра сопротивления, который находится в калориметрическом сосуде. Этот датчик температуры образует одно из плеч измерительного моста, остальные плечи моста состоят из резисторов, которые помещены в изотермическую оболочку калориметра. При увеличении температуры калориметрической системы сопротивление платинового термометра изменяется, появляется сигнал разбаланса моста, который при поступлении на измерительный блок усиливается и регистрируется цифровым вольтметром с точностью до  $2-4 \cdot 10^{-4}$  В. Температура воды в оболочке поддерживается постоянной с точностью до 0.1 градуса с помощью схемы из нагревателя и термометра. Устройство калориметра приведено на рис. V-1. В калориметр вставляется калориметрическая бомба, изображённая на рис. V-2.

Изменение температуры в опыте в калориметре В 08 МА можно также определять с помощью метастатического термометра Бекмана. Особенность этого ртутного термометра состоит в наличии в его верхней части дополнительного резервуара, в который может быть перелита ртуть из основного резервуара. Это даёт возможность использовать термометр в различных интервалах температур. Шкала такого термометра имеет условный характер. Она рассчитана на  $5-6^\circ$ , а наименьшее деление шкалы составляет 0.01 градуса, на глаз можно определить половину минимального деления термометра, т. е.  $0.005^\circ$ . С помощью лупы с увеличением в 10 раз нетрудно отсчитывать температуру по термометру Бекмана с точностью до 0.001 градуса.



. V-1. Калориметр В 08 МА

1. Термометр оболочки
2. Термометр калориметра
3. Стопорный винт
4. Кнопка «НАГРЕВАТЕЛЬ  
ОБОЛОЧКИ»
5. Лицевая панель
6. Кнопка «ОСВЕТИТЕЛЬ  
ШКАЛЫ»
7. Кнопка «ЗУММЕР»
8. Контактный термометр  
оболочки
9. Кнопка «СЕТЬ»
10. Кнопка «МЕШАЛКИ»
11. Кнопка «НАГРЕВАТЕЛЬ  
СОСУДА»



. V-2. Калориметрическая бомба

1. Корпус
2. Крышка
3. Накладная гайка
4. Резиновая прокладка
5. Металлическое кольцо
6. Тигель
7. Трубка для наполнения  
кислородом
8. Стержень-электрод
9. Скользящие втулки
10. Таблетка сжигаемого вещества
11. Проволока для поджигания
12. Вентили для впуска и выпуска  
кислорода

За 1–1.5 часа до начала опыта необходимо включить термостат, пока температура оболочки не достигнет значения  $\approx 27.3^{\circ}\text{C}$ , затем она поддерживается автоматически (эту часть работы выполняет сотрудник практикума).

Порошкообразное органическое вещество ( $\approx 0.6$  г) спрессовывают в таблетку в стальном цилиндре при помощи ручного пресса. Таблетку взвешивают на весах и через отверстие в ней вставляют проволоку **11** (см. рис. V-2) длиной 6–7 см. Таблетку помещают в тигель бомбы **6**, концы проволоки прикрепляют к электродам. На дно бомбы наливают 1 г воды, чтобы кислород в бомбе был насыщен водяным паром. Крышку бомбы **2** завинчивают сначала рукой, а затем специальным ключом. Вентили бомбы **12** открывают и соединяют с кислородным баллоном при помощи накидной гайки, продувают бомбу кислородом в течение 1 мин, закрывают один из вентилях (непомеченный точкой) и медленно, в течение 2 мин, наполняют бомбу кислородом до давления 30 атм. Закрывают вентили бомбы и редуктора баллона, затем отсоединяют бомбу от баллона. Надевают фишки токоподводящих проводов на штырьки электродов бомбы.

Бомбу ставят в калориметрический сосуд. Сосуд заполняют 3 л воды. Калориметр закрывают крышкой и устанавливают в гнездо оболочки. Присоединяют контакты цепи зажигания и разъём нагревателя калориметрического сосуда. Закрывают оболочку калориметра второй крышкой, включают мешалки, устанавливают платиновый термометр сопротивления в отверстия крышки калориметра. Включают измерительную схему.

Перед проведением калориметрического опыта воду в калориметрическом сосуде нагревают до  $25^{\circ}\text{C}$  ( $+0.54$  В по показаниям вольтметра) и выдерживают прибор в течение 15–20 мин для установления стабильного теплообмена калориметра с оболочкой. Начинают опыт при показаниях цифрового вольтметра  $+(0.76–0.77)$  В. Отсчёты по вольтметру или термометру проводят через каждые 30 с (по третьему сигналу зуммера).

начинается при показаниях цифрового вольтметра  $+(0.76–0.77)$  В. В начальном периоде проводят одиннадцать отсчётов по вольтметру через 30 с по третьему сигналу зуммера. На одиннадцатом отсчёте поджигают вещество.

проводят 20 отсчётов температуры. Первым отсчётом главного периода является одиннадцатый отсчёт начального периода. Для наблюдения за быстрым изменением температуры при первых 6–7 отсчётах для удобства записи показания вольтметра по третьему сигналу зуммера фиксируются на экране нажатием кнопки «ПУСК» на корпусе вольтметра. После этого следует нажать кнопку «ПЕРИОД» на корпусе вольтметра и опять по следующему третьему сигналу зуммера нажать кнопку «ПУСК».

составляет 15 отсчётов.

По окончании опыта измерительные приборы и мешалки калориметра отключают, калориметр разбирают. Из бомбы медленно выпускают газ. После вскрытия бомбы убеждаются в полном сгорании вещества. Для проведения прецизионных измерений собирают и взвешивают несгоревшую часть проволоки, а также ополаскивают бомбу дистиллированной водой и промывные воды титруют 0.1 М раствором NaOH с фенолфталеином. Так можно учесть теплоту, выделившуюся при сгорании использованной части проволоки и при образовании раствора азотной кислоты.

Результаты калориметрического опыта следует оформить в виде таблицы V-1. Кроме того, необходимо записать массу исследуемого вещества.

**V-1. Протокол калориметрического опыта**

Начальный период		Главный период		Конечный период	
№ отсчёта	Показания вольтметра	№ отсчёта	Показания вольтметра	№ отсчёта	Показания вольтметра
1		12		32	
2		13		33	
...		...		...	
10		30		45	
11		31		46	
	$(T_0)$		$(T_n)$		

Из результатов опыта найдите изменение температуры с учётом поправки на теплообмен. Поправка на теплообмен вычисля-

ется по формуле Реньо–Пфаундлера (формула и пример расчёта поправки на теплообмен приведены в Приложении).

Истинное изменение температуры в калориметрическом опыте составляет

$$\Delta T = T_n - T_0 - \delta = T_{31} - T_{11} - \delta. \quad (\text{V-5})$$

Рассчитанные значения занесите в таблицу V-2.

**V-2. Расчёт поправки на теплообмен  
и истинного изменения температуры**

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

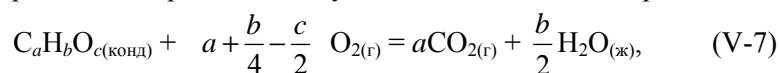
Удельную энергию сгорания  $\Delta_c U$  органического вещества (в Дж·г<sup>-1</sup>) рассчитывают по формуле:

$$-\Delta_c U = Q_x = \frac{W \cdot \Delta T}{m_x}, \quad (\text{V-6})$$

где  $W$  – тепловое значение калориметра (Дж·В<sup>-1</sup>) (для данного прибора, если эта величина не определялась в эксперименте, спросите её значение у сотрудника практикума);  $\Delta T$  – истинное изменение температуры калориметрической системы (В);  $m_x$  – масса исследуемого вещества (г).

Отметим, что величина  $\Delta_c U$ , полученная в эксперименте, относится к реакции горения вещества при условиях, имеющих в бомбе ( $p = 30$  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.

Сравните полученную Вами величину удельной энергии сгорания органического вещества с литературными данными, воспользовавшись сведениями табл. V-6 Приложения. Для этого запишите реакцию сгорания исследуемого вещества в кислороде



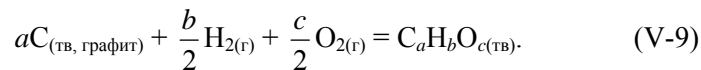
(где «конд» – конденсированная фаза – твёрдое или жидкое состояние вещества; «ж» – жидкая и «г» – газообразная фазы). Изменение

энтальпии в процессе сгорания 1 моля вещества в эквимольном количестве кислорода в стандартных условиях до углекислого газа и жидкой воды называется

вещества. ,  
 ,  
 . Чтобы  
 рассчитать энтальпию сгорания исходного вещества, надо взять из справочных данных величины энтальпий образования участников реакции, и тогда

$$\Delta_c H_m = a\Delta_f H_m(\text{CO}_{2(\text{г})}) + \frac{b}{2}\Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta_f H_m, \quad (\text{V-8})$$

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



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

$$\Delta_c U_m = \Delta_c H_m - \Delta(pV) = \Delta_c H_m - \Delta\nu RT, \quad (\text{V-10})$$

где  $\Delta_c H_m$  – молярная энтальпия сгорания вещества (Дж·моль<sup>-1</sup>);  $\Delta\nu = \sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i$  – разность сумм стехиометрических коэффициентов газообразных продуктов  $\sum_j \nu_j$  и газообразных реагентов  $\sum_i \nu_i$  (в ходе

реакции (V-7)  $\Delta\nu = \frac{c}{2} - \frac{b}{4}$ );  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>); – температура, расчёт проводится для температуры 298.15 К.

Удельная энергия сгорания органического вещества (в Дж·г<sup>-1</sup>) равна

$$\Delta_c U = \frac{\Delta_c U_m}{M}, \quad (\text{V-11})$$

где – молярная масса органического вещества (г·моль<sup>-1</sup>).

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

:

1. Как связаны между собой теплоты процесса при  $p = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ ?
2. Что называется тепловым значением калориметра? Из чего складывается эта величина?
3. Дайте определение теплового эффекта реакции.
4. Запишите реакции сгорания и образования исследуемого органического соединения.
5. Объясните, в чём причина отличия рассчитанных по справочным данным величин от полученных Вами при выполнении задачи.

Масса бензойной кислоты  $m(\text{бенз. к - ты}) = 0.70$  г.

**V-3. Протокол калориметрического опыта**

Начальный период		Главный период		Конечный период	
№ отсчёта	Показания вольтметра	№ отсчёта	Показания вольтметра	№ отсчёта	Показания вольтметра
1	0.7621	12	1.0225	32	2.1155
2	0.7662	13	1.5680	33	2.1182
3	0.7702	14	1.7645	34	2.1208
4	0.7742	15	1.8626	35	2.1235
5	0.7782	16	1.9246	36	2.1263
6	0.7822	17	1.9704	37	2.1287
7	0.7862	18	2.0031	38	2.1313
8	0.7902	19	2.0271	39	2.1339
9	0.7943	20	2.0457	40	2.1361
10	0.7983	21	2.0595	41	2.1388
11 ( $T_0$ )	0.8023	22	2.0703	42	2.1419
		23	2.0787	43	2.1440
		24	2.0854	44	2.1467
		25	2.0910	45	2.1493
		26	2.0957	46	2.1519
		27	2.0999		
		28	2.1035		
		29	2.1069		
		30	2.1099		
		31 ( $T_n$ )	2.1129		

Расчёт поправки на теплообмен по формуле Реньо–Пфаундлера:

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

где  $n$  – число отсчётов в главном периоде опыта;  $V_0$  – средний ход «температуры» (показаний вольтметра) 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 показаний вольтметра на всех, за исключением последнего, отсчётах главного периода.

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

$$V_0 = \frac{T_{11} - T_1}{10} = \frac{0.8023 - 0.7621}{10} = 0.00402 \text{ В};$$

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

$$V_n = \frac{T_{46} - T_{31}}{15} = \frac{2.1519 - 2.1129}{15} = 0.0026 \text{ В};$$

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

$$\Theta_0 = \frac{T_1 + T_{11}}{2} = \frac{0.7621 + 0.8023}{2} = 0.7822 \text{ В};$$

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

$$\Theta_n = \frac{T_{46} + T_{31}}{2} = \frac{2.1519 + 2.1129}{2} = 2.1324 \text{ В};$$

$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i$  – сумма показаний вольтметра на всех, за исключением последнего, отсчётах главного периода:

$$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i = 1.0225 + 1.5680 + \dots + 2.1069 + 2.1099 = 37.0893 \text{ В};$$

$$\frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} = \frac{0.0026 - 0.00402}{2.1324 - 0.7822} = -0.001052;$$

$$n\Theta_0 = 20 \cdot 0.7822 = 15.644 \text{ В};$$

$$nV_0 = 20 \cdot 0.00402 = 0.0804 \text{ В};$$

$$\frac{T_n + T_0}{2} = \frac{T_{31} + T_{11}}{2} = \frac{2.1129 + 0.8023}{2} = 1.4576 \text{ В};$$

$$\delta = 0.0804 - 0.001052 \cdot (1.4576 + 37.0893 - 15.644) = 0.0563 \text{ В.}$$

Истинное изменение температуры в калориметрическом опыте:

$$\Delta T = T_n - T_0 - \delta = T_{31} - T_{11} - \delta = 2.1129 - 0.8023 - 0.0563 = 1.2543 \text{ В.}$$

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

$n$ , число отсчётов в главном периоде	$V_0$ , В	$V_n$ , В	$\Theta_0$ , В	$\Theta_n$ , В	$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i$ , В	$\delta$ , В	$\Delta T$ , В
20	0.00402	0.0026	0.7822	2.1324	37.0893	0.0563	1.2543

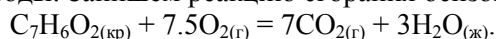
Тепловое значение калориметра, вычисленное в предварительно проведённом опыте, составляет  $14687 \text{ Дж} \cdot \text{В}^{-1}$ .

бензойной кислоты  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

вычисляется по формуле:

$$-\Delta_c U(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_{2(\text{кр})}) = \frac{W \cdot \Delta T}{m_x} = \frac{14687 \cdot 1.2543}{0.70} = 26317 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}.$$

Сравним полученную величину с литературными данными. 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:

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

Оценка максимальной погрешности может быть осуществлена следующим образом (см. табл. V-5).

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

Стадия эксперимента	Точность определения	Ошибка
Определение теплового значения	Десятая доля процента	0.3–0.5% (в условиях практикума)
Определение количества воды (3 л)	Десятая доля процента	0.1–0.2% (в условиях практикума)
Взвешивание вещества (0.70 г)	0.01–0.02 г	1.4–2.9%
Измерение подъёма температуры в опыте (1.2543 В)	0.0001–0.0004 В	0.007–0.028%

Суммарная максимальная погрешность составляет 3.6%, т. е.  $\Delta_c U = -26.3 \pm 0.9$  кДж·г<sup>-1</sup>.

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

Соединение	Формула	$\Delta_f H_{m,298}^{\circ}$ , 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
Парадиметил-аминобензальдегид	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>(кр)</sub>	-137.6
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.

Процесс испарения жидкости при постоянных температуре и давлении является фазовым переходом первого рода. Мольные энергии Гиббса жидкости и пара 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:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{\Delta V_m \cdot T}, \quad (\text{VI-1})$$

где  $p$  и  $T$  – давление и температура фазового перехода,  $\Delta_{\text{исп}} H_m$  – мольная энтальпия испарения,  $\Delta V_m$  – изменение мольного объёма при фазовом переходе, т. е. разница мольных объёмов пара и жидкости. 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,  $\Delta V_m \approx V_m(\text{г})$ ; 2) считать газ идеальным. Тогда уравнение (VI-1) для перехода в пар одного моля жидкости легко преобразовать к виду:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{\Delta V_m T} = \frac{p \Delta_{\text{исп}} H_m}{RT^2}, \quad (\text{VI-2})$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{RT^2}. \quad (\text{VI-3})$$

В узком интервале температур энтальпию испарения можно считать величиной постоянной. (В общем случае, 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 (VI-3) получим:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{RT} + C, \quad (\text{VI-4})$$

где  $C$  – постоянная интегрирования.

Выражение (VI-4) является уравнением прямой в координатах  $\ln p$  от  $\frac{1}{T}$ , тангенс угла наклона которой равен  $-\frac{\Delta_{\text{исп}}H_m}{R}$ . Мольная энтальпия пара, который считается идеальным газом, не зависит от давления при постоянной температуре, зависимостью мольной энтальпии жидкости от давления можно пренебречь, и тогда в формулах (VI-3) и (VI-4) величина энтальпии испарения является стандартной мольной энтальпией испарения  $\Delta_{\text{исп}}H_m \approx \Delta_{\text{исп}}H_m^{\circ}$ .

При помощи уравнения (VI-4) можно определить нормальную температуру кипения исследуемой жидкости  $T_{\text{н.т.к.}}$  (при 760 мм рт. ст.) и её мольную энтальпию испарения  $\Delta_{\text{исп}}H_m^{\circ}$ . По полученным данным рассчитывают величину стандартной энтропии испарения  $\Delta_{\text{исп}}S_m^{\circ}$  при нормальной температуре кипения исследуемой жидкости:

$$\Delta_{\text{исп}}S_m^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{исп}}H_m^{\circ}}{T_{\text{н.т.к.}}} \quad (\text{VI-5})$$

Если найденное значение энтропии испарения лежит в пределах  $\Delta_{\text{исп}}S_m^{\circ} \approx 88 \div 91 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , то для этой жидкости выполняется эмпирическое правило Трутона.

Если добавить в исследуемую жидкость небольшое количество нелетучего вещества (мольная доля его лежит в интервале  $0 \div 0.1$ ) и полагать, что при этом образуется идеальный раствор, то повышение температуры кипения раствора (при  $p = 1$  атм) по сравнению с температурой кипения чистого растворителя,  $\Delta T$ , может быть выражено уравнением:

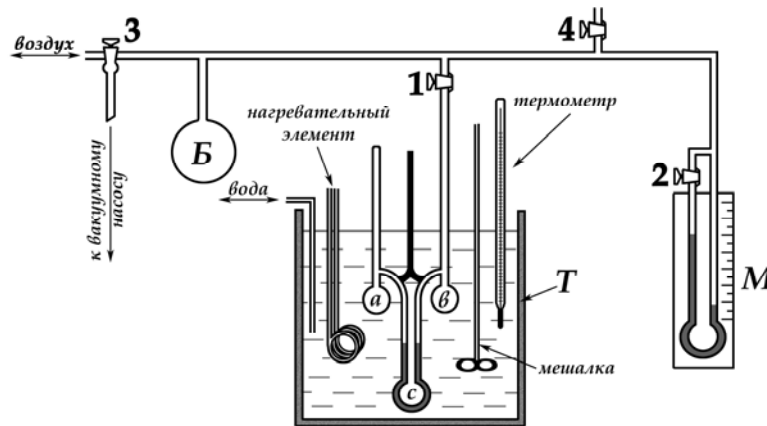
$$\Delta T = E \cdot m, \quad (\text{VI-6})$$

где  $E$  – эбулиоскопическая константа, а  $m$  – моляльность раствора. Эбулиоскопическая константа не зависит от природы растворённого вещества, а определяется только свойствами данного растворителя. По физическому смыслу величина соответствует повышению температуры кипения идеального раствора, содержащего 1 моль растворённого вещества в 1 кг чистого растворителя:

$$E = \frac{RT_{\text{н.т.к.}}^2 \cdot M}{\Delta_{\text{исп}}H_m^{\circ}} \text{ (К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}, \quad (\text{VI-7})$$

где  $M$  – молярная масса растворителя.

Для определения зависимости давления насыщенного пара жидкостей от температуры в настоящей работе используется метод тензиметрии, который предполагает прямое измерение давления с помощью манометра. Тензиметр (от лат. *tendere* – натягивать, напрягать) – это прибор для измерения давления насыщенных паров. Измерения проводятся в закрытой вакуумированной системе. Прибор для определения зависимости давления насыщенного пара жидкостей от температуры изображен на рис. VI-1.



. VI-1. Прибор для определения зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры

Подготовка тензиметра к работе выполняется сотрудником практикума. Для этого в шарик наливается исследуемая жидкость, тензиметр присоединяется к вакуумному насосу гибким шлангом, и воздух из системы откачивается в течение 5–10 минут форвакуумным насосом. В манометрическую трубку заливается ртуть из вспомогательного шарика *b*. Тензиметр устанавливают в вертикальном положении в термостат, в котором кроме тензиметра находятся мешалка, электронагреватель, термометр и трубка для подвода холодной воды.

Сначала проводят измерения давления насыщенного пара исследуемой жидкости при комнатной температуре. Для этого после закрепления тензиметра в термостате открывают кран **1**, который

соединяет прибор с внешней атмосферой, и медленно впускают воздух до установления на одном уровне ртути в манометре *c* (плавно изменять давление над шариком в системе позволяет баллон , присоединённый к системе, который служит буфером большой ёмкости). Когда ртуть в обоих коленах манометра *c* устанавливается на одном уровне, тогда давление воздуха, которое определяется по манометру , и давление насыщенного пара над исследуемой жидкостью в шарике станут равными. В таблицу VI-1 записывают показания манометра : давление равно разности уровней ртути левого и правого колен этого манометра.

Затем проводят измерение давления насыщенного пара исследуемой жидкости при нагревании системы. С этой целью включают нагреватель термостата и мешалку и повышают температуру системы на 5–6 градусов. С увеличением температуры давление насыщенного пара будет расти, при этом всё время следует осторожно через кран **4** (при закрытом кране **2**) впускать в систему небольшие порции воздуха, чтобы выровнять уровни манометра *c*. Когда температура в термостате достигнет намеченного значения, то записывают показания манометра . Всего в режиме нагрева системы проводят измерения в 8–10 точках (интервал температур для исследуемого вещества сообщает сотрудник практикума).

После этого выполняют серию измерений в режиме охлаждения термостата. Чтобы понизить температуру системы, через неё по трубке пропускают холодную водопроводную воду. При охлаждении системы давление насыщенного пара исследуемой жидкости будет уменьшаться, поэтому для выравнивания уровней ртути в обоих коленах манометра *c* необходимо медленно откачивать воздух из прибора с помощью крана **3** (при закрытом кране **4**). При этом измеряют давление по манометру при нескольких температурах, имеющих промежуточное значение между величинами температур в режиме нагревания.

После окончания измерений необходимо, не отсоединяя тензиметр от вакуумного насоса, вынуть его из термостата и перелить ртуть обратно в шарик *b* (под наблюдением сотрудника практикума). Затем, отключив с помощью крана **3** вакуумный насос и впуская в него воздух, медленно открыть кран **4** и при открытом кране **1** пустить во все части установки воздух.

1. Чтобы не испортить результат работы, все краны нужно открывать очень осторожно. Если воздух впускается в систему слишком быстро, то ртуть может быть переброшена из манометрической трубки в шарик с веществом. Если же воздух откачивается слишком быстро, то ртуть или исследуемая жидкость может быть переброшена в шарик *b*.
2. Нагрев и охлаждение термостата следует проводить медленно, особенно с легко летучими веществами.
3. Кран у измерительного манометра не трогать! Он служит для вакуумирования, когда манометр приводится в рабочее состояние.

Результаты эксперимента запишите в таблицу VI-1.

**VI-1.** Результаты эксперимента

№ опыта	$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	Давление пара $p$ , мм рт. ст.		
			Левое колено манометра $p_{\text{л}}$	Правое колено манометра $p_{\text{пр}}$	$p = p_{\text{л}} - p_{\text{пр}}$
1					
2					
...					

По полученным данным табл. VI-1 постройте графические зависимости  $p$  от  $\frac{1}{T}$  и  $\ln p$  от  $\frac{1}{T}$ . Обработку данных проведите в виде линейной аппроксимации  $\ln p = a + \frac{b}{T}$ . Из этой зависимости рассчитайте нормальную температуру кипения  $t_{\text{н.т.к}}$ , энтальпию испарения  $\Delta_{\text{исп}} H_{\text{м}}^{\circ}$  и энтропию испарения  $\Delta_{\text{исп}} S_{\text{м}}^{\circ}$  по формулам (VI-4) и (VI-5) соответственно. Сравните полученные данные с приведёнными в табл. VI-2 Приложения и определите, с каким веществом Вы работали. Рассчитайте его эбулиоскопическую константу по формуле (VI-7).

:

1. Что такое фазовые переходы I рода? Приведите четыре примера.
2. Зависит ли величина давления пара жидкости от количества взятого вещества?
3. Какова размерность величины давления пара в уравнении Клаузиуса–Клапейрона?
4. Сформулируйте правило Трутона. В каких случаях будут наблюдаться отклонения от него? Подчиняется ли исследованное Вами вещество правилу Трутона?

5. Объясните, в чём различие двух уравнений:  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$  и

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

для исследования зависимости давления пара от температуры?

6. Зависит ли теплота испарения жидкости от температуры? Нарисуйте приблизительный график этой зависимости.

7. Какие приближения допущены при расчёте  $\Delta$  фазового перехода по уравнению  $\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + C$ ?

8. Как рассчитать теплоту и энтропию плавления с применением зависимостей давления насыщенного пара над твёрдым и жидким веществом от температуры?

**VI-2. Молярные массы, нормальные температуры кипения, энтальпии испарения и эбулиоскопические константы жидкостей при их нормальных температурах кипения**

Вещество	Формула	$M$ , г·моль <sup>-1</sup>	$T_{н.т.к.}$ , °С	$\Delta_{исп} H_m^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$E$ , К·кг·моль <sup>-1</sup>
Ацетон	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	58.05	56.2	29.7	1.48÷1.76
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.12	80.1	30.8	2.53÷2.64
Гексан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.18	68.7	31.6	2.65÷2.78
Гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.21	98.4	35.0	4.23
Диэтиловый эфир	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	74.12	35.6	27.5	2.14÷2.40
Изопропиловый спирт	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	60.09	82.4	40.3	1.39÷1.60
Метилэтилкетон	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72.10	79.6	32.0	2.33
Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	119.38	61.2	29.5	3.66÷3.88
Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.16	81.4	33.0	2.66÷2.93
Четырёххлористый углерод	CCl <sub>4</sub>	153.82	76.8	30.0	4.90÷5.64
Этанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	78.4	43.0	1.10÷1.23
Этилацетат	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88.10	77.2	32.3	2.79

## IX.

Материал, представленный в этом разделе, разбит на две части. В первой из них содержится описание 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.

Молекулярное моделирование – широкий раздел теоретической химии, без которого трудно представить терминологию и рабочий аппарат. Можно утверждать, что все вещества состоят из молекул. Утверждение, очень похожее на правду, истинным не является. Алмаз состоит из атомов, образующих кристаллическую решётку, так что выделить молекулу нельзя. Ионные кристаллы состоят из анионов и катионов; формальная школьная запись NaCl не обозначает молекулу. Аналогично можно говорить о металлах, где молекулярная форма не описывает сущность их строения. Тем не менее, молекулы существуют, и то, что вещество состоит из молекул, – правда. Понятно лишь, что круг явлений, относящихся к ним, не всеобъемлющ.

Метод ММ, как и другие расчётные методы, состоит в описании молекул на основе модели. Это один из простейших вариантов молекулярного моделирования. Материал, относящийся к методу молекулярной механики, рассмотрим по «цепочке»:

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

- . Молекулы существуют, их существование доказано экспериментально, найдено число Авогадро, определены массы молекул, их геометрические размеры и др.
- . «Шарики на пружинках» (или даже «шарики на стерженьках»). За каждым экспериментальным явлением возникает образ – качественная аналогия с хорошо изученными явле-

ниями в другой области науки. Образ никогда не совпадает с точным понятием, что не является недостатком<sup>1</sup>.

- . В молекуле реализуется минимум энергии. Речь идёт о сложившейся системе терминологии в отношении данного объекта. Указаны свойства и границы применимости самого понятия. Как контрпример можно указать «молекула алмаза», т. е. некорректное применение термина «молекула» к атомной кристаллической решетке.
- . Математические выражения для энергии. Силовые поля.
- . Задачи, которые можно корректно решить в рамках данного метода, и сопоставление их решений с экспериментальными данными. Изомеры и конформеры. Спектры и равновесия.

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>2</sup>. Связи считают независимыми, и энергия молекулы – простая сумма независимых вкладов. Итак, – сумма различных вкладов.

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

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

Выражения для валентных вкладов, как правило, соответствуют модели гармонического осциллятора. Другими словами,

---

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

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. Угол  $\chi$  описывает внутреннее вращение в молекуле.

Невалентные взаимодействия являются химически неспецифичными и содержат несколько вкладов. Всегда отдельно выделяют 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 Леннарда-Джонса;  $A, B, n$  и  $m$  – 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 . Для расчёта молекул давно разработаны и используются силовые поля в параметризациях MM+, OPLSA, CHARMM, AMBER и др.

- 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».

1. ( ). Методом молекулярной механики в параметризации MM+ вычислите энергии заслонённой и заторможенной конформации молекулы этана. Оцените барьер внутреннего вращения в молекуле этана и сопоставьте его с экспериментальным значением  $\approx 3$  ккал·моль<sup>-1</sup>. 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)? ( ).

2. . « »  
 . 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»).

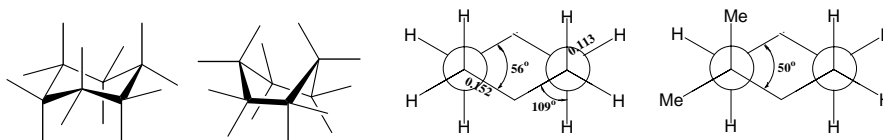
3. 1,2- .  
 . Методом молекулярной механики в параметризации MM+ постройте профиль внутреннего вращения молекулы 1,2-дифторэтана. Выберите стандартную конфигурацию молекулы согласно библиотеке параметров программы «HyperChem» и проведите сканирование энергии вдоль изменения торсионного угла FCCF. Шаг 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?

4. : « » « »;  
 « ». Методом молекулярной механики (ММ+) 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). 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>3</sup>.

. Согласно классической теории строения у циклогексана имеются две устойчивые конформации (см. рис. IX-1).

#### Циклогексан и его производные



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

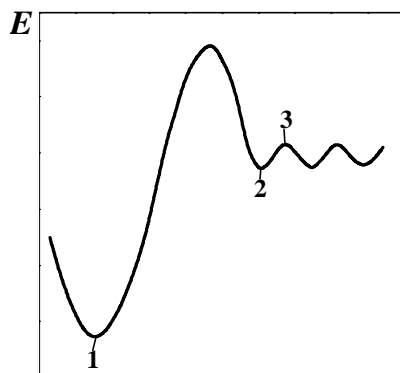
#### . IX-1. Схематическое строение конформеров циклоалканов

Изменение энергий вдоль координаты конформационного превращения схематически представлено на графике (см. рис. IX-2). Более аккуратное исследование показывает, что конформер «ванна» не имеет локального минимума энергии.

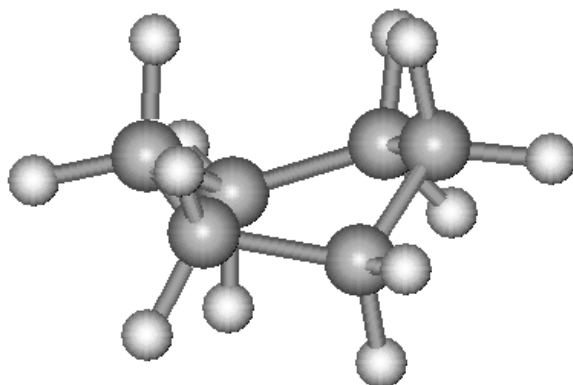
Потенциальный барьер, разделяющий конформации «кресла» и «ванны», равен  $\approx 45$  кДж·моль<sup>-1</sup>; разность энергий форм «кресла» и «искажённой ванны» составляет 25 кДж·моль<sup>-1</sup>. Это означает, что на тысячу молекул в форме «кресла» приходится одна в форме «ванны».

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

<sup>3</sup> [www.chem.asu.ru/org/stereo/lekzii/stereo\\_lek06i.pdf](http://www.chem.asu.ru/org/stereo/lekzii/stereo_lek06i.pdf)



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



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

?

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 представ-

ляет 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 одготипных связей в разных соединениях различна.

А что молекулярная механика не может принципиально? Описать разрыв связей! Задавая молекулу, нужно сразу указать: 1) типы атомов, 2) какими они соединены связями, 3) сколько их. Химические реакции проходят с разрывом и образованием новых связей; в этой области химическая интуиция крайне ограничена и, главное, не имеет количественного выражения.

Но есть и более яркие примеры: проблема описания связывания кислорода молекулой гемоглобина. Задача эта хорошо известна – гемоглобин является переносчиком кислорода по человеческому организму. Кислород связан с атомом железа гемоглобина, но «особой» связью. Эта связь отличается от связи Fe–O у оксидов железа, прежде всего, своей прочностью (комплекс гемоглобина отдаёт кислород), а также отсутствием заметного переноса заряда и другими характеристиками. Как выбрать параметры для характеристики этой связи и как перечислить те соединения, в которых похожие связи могут образовываться? Предлагаются различные варианты интерпретации (речь идёт лишь об интерпретации – результат известен) связывания в комплексе. Ключевое утверждение состоит в том, что связывается реакционноспособный синглетный кислород. В частности, кислород в синглетном состоянии способен безбарьерно, т. е. при температурах организма, окислять органические соединения (прежде всего сахара). Другое электронное состояние – это абсолютно другие химические свойства и другие параметры силового поля. Чтобы сразу возник адекватный образ: у атома и аниона хлора свойства принципиально различны.

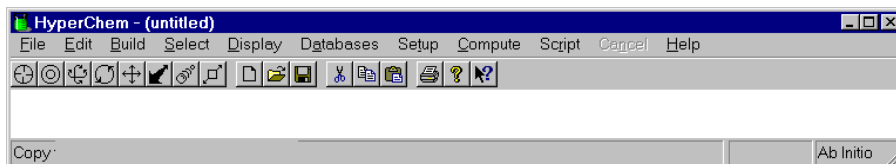
Другой типичный пример – поведение молекул в возбуждённых состояниях. Молекула этилена плоская и имеет высокий барьер вращения относительно двойной связи; с этим связано наличие у производных цис- и транс-изомеров. В первом возбуждённом состоянии (возбуждение  $\pi \rightarrow \pi^*$ )  $\pi$ -связь, по существу, «разорвана», и вращение относительно линии C–C практически свободно. Язык, терминология классической химии здесь крайне бедны, скажем, смена типа гибридизации углерода с  $sp^2$  на  $sp^3$ . Количественные расчёты в рамках схем ММ даже не просматриваются.

## «HyperChem»

Сама программа размещена на каждом из компьютеров на диске С. Полный путь: C:\Hyper7\program\chem.exe; рекомендуется создать ярлык на рабочем столе.

### «HyperChem»

Рабочее окошко программы приведено на рис. IX-4. В таблице IX-1 приведено назначение функциональных кнопок (пиктограммы).



**IX-4.** Вид основного меню программы Hyperchem (v.7.01).  
Рабочая область сокращена

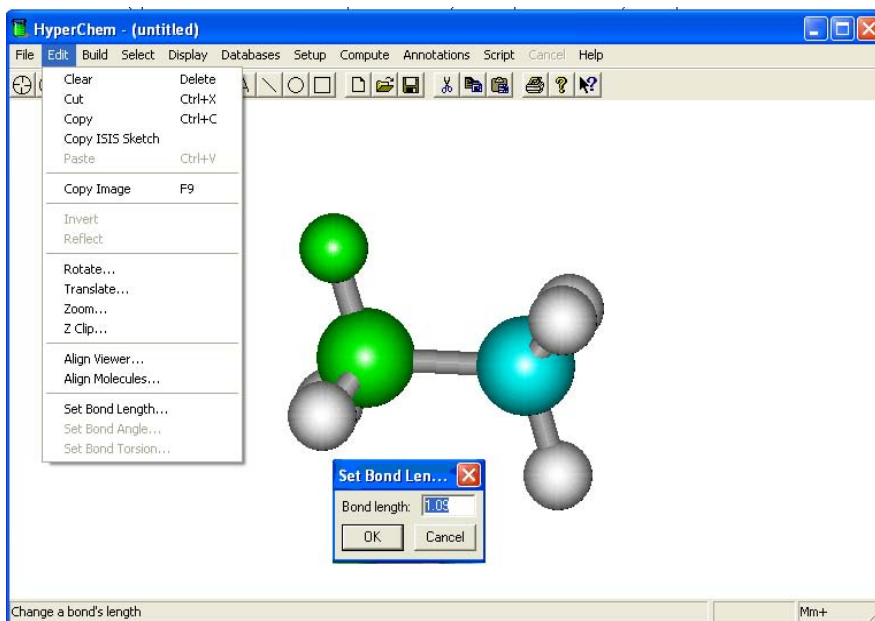
### IX-1. Наиболее употребительные функциональные кнопки пакета

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

## «HyperChem»

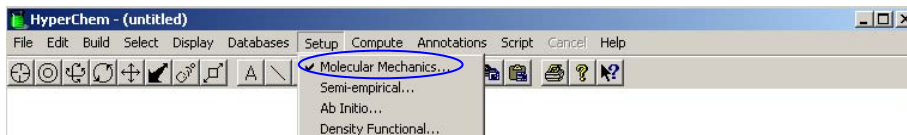
. Нарисуйте молекулу, обратитесь к меню «Build», затем «Model Build» или «Add N&Model Build». Будут заданы стандартные межъядерные расстояния (длины связей, валентные и торсионные углы) в соответствии с нарисованной Вами схемой молекулы и библиотекой параметров пакета «HyperChem».

( ) . Выделите группу атомов (проверьте, что флаг «Multiple Selection» из меню «Select» включен) и обратитесь к меню «Edit» (см. рис. IX-5). 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.



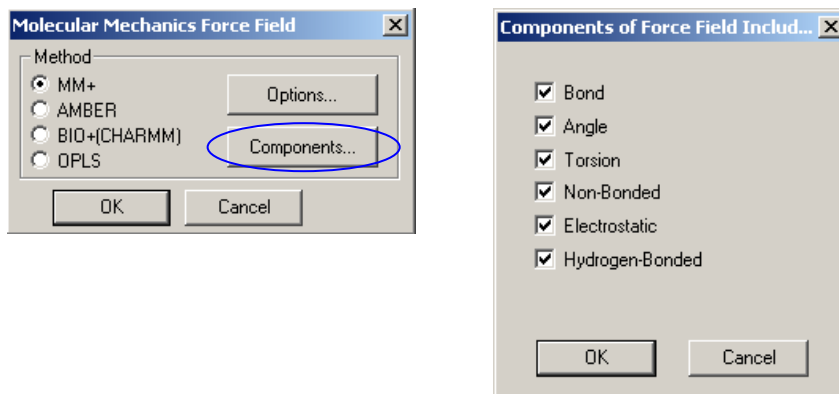
. IX-5. Определение/изменение геометрических параметров рассматриваемой молекулы

Обратитесь к меню «Setup» (см. рис. IX-6), выберите «Molecular Mechanics...» и задайте параметризацию силового поля – «MM+» (рис. IX-7a).



**. IX-6. Задание метода расчётного исследования (пример – )**

При указании метода расчёта обратите внимание на возможность отключения различных компонент силового поля.

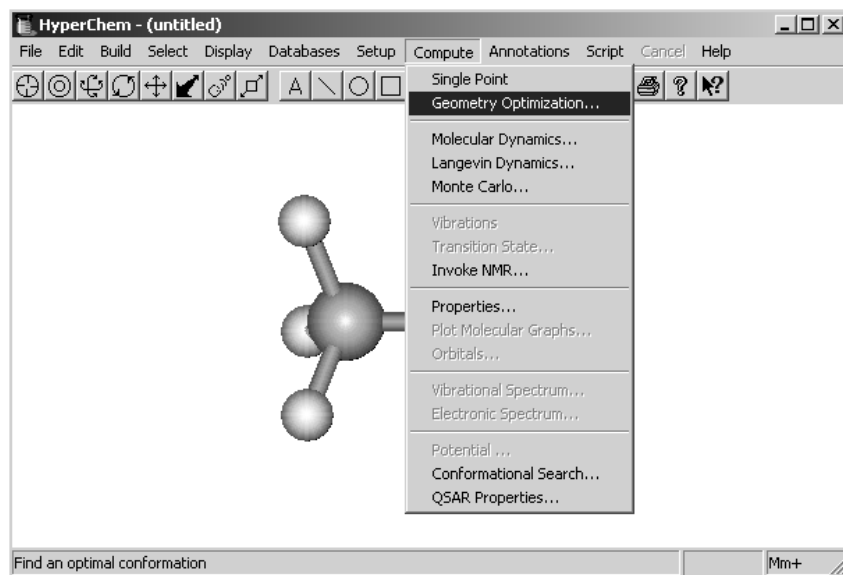


**. IX-7. Детализация метода** : а) вариант параметризации силового поля («ММ+»); б) компоненты силового поля (программа допускает удаление/включение компонент<sup>4</sup> из стандартной параметризации)

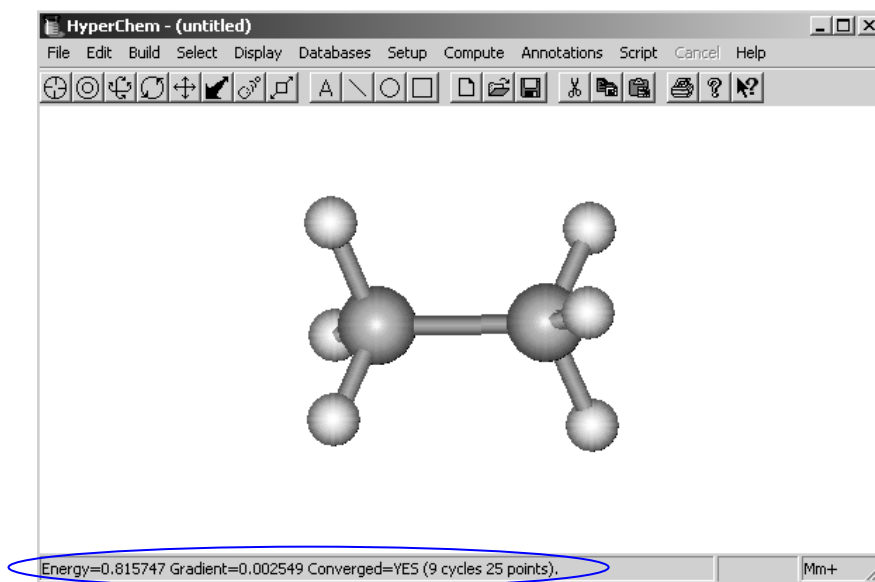
. Обратитесь к меню «Compute» и выберите «Single point» (расчёт электронной структуры в данной геометрической конфигурации ядер) или «Geometry optimization» (расчёт с последующим поиском конфигурации с наименьшей энергией, см. рис. IX-8).

. Полная энергия системы приведена (см. рис. IX-9) внизу рабочего экрана ( ! – быстро исчезает).

<sup>4</sup> Изменение стандартной параметризации, если не делается специально, приводит к нарушению баланса между различными типами взаимодействий. По окончании тестов необходимо вернуть стандартное силовое поле.



. IX-8. Запуск оптимизации геометрической структуры молекулы



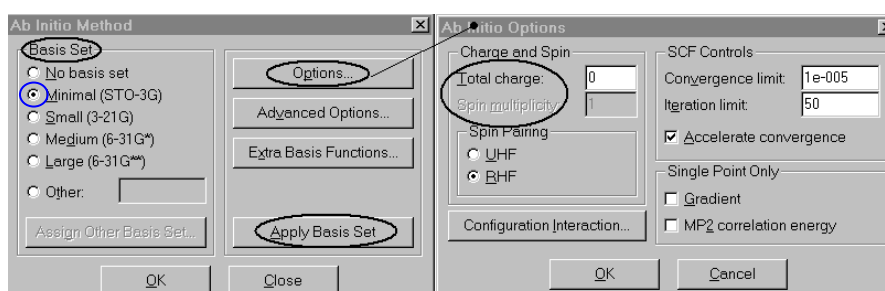
. IX-9. Краткая информация о расчёте равновесной структуры молекулы: энергия (в ккал·моль<sup>-1</sup>), значение градиента энергии, факт сходимости процедуры, число шагов оптимизации до сходимости

Параметры  $\gamma$  могут быть определены с использованием опции «Select».

: *versus*

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

(  
– – ). Обратитесь к меню «Setup» и выберите «Ab Initio» (неэмпирический расчёт). Следует в подменю «Options». Необходимо также выбрать базис («Basis Set») – набор атомных орбиталей (АО), по которому будут разложены молекулярные орбитали системы в приближении ЛКАО (линейной комбинации атомных орбиталей). При первом ознакомлении с квантовохимическими расчётами используйте минимальный набор<sup>5</sup> («Minimal (STO-3G)»). Как правило, требуется выполнить команду «Apply Basis Set» (см. рис. IX-10).



. IX-10. Задание параметров квантовохимического исследования молекулы

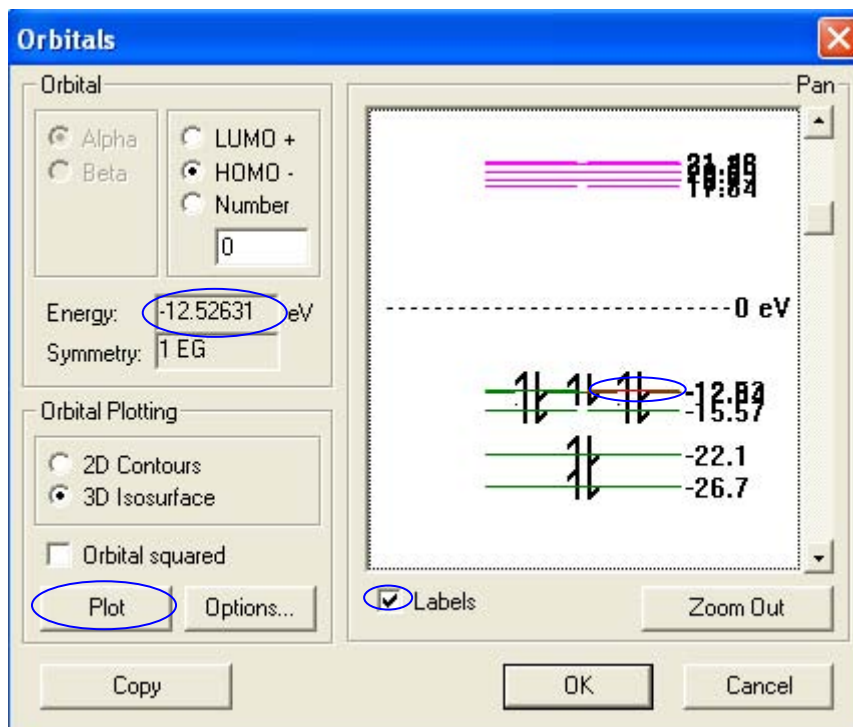
Расчёт выполняется существенно дольше. Но главное – величина полной энергии (пример – этан,  $E = -49137.8731$  ккал·моль<sup>-1</sup>) имеет принципиально другое значение, чем в молекулярно-механическом описании:

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

<sup>5</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.

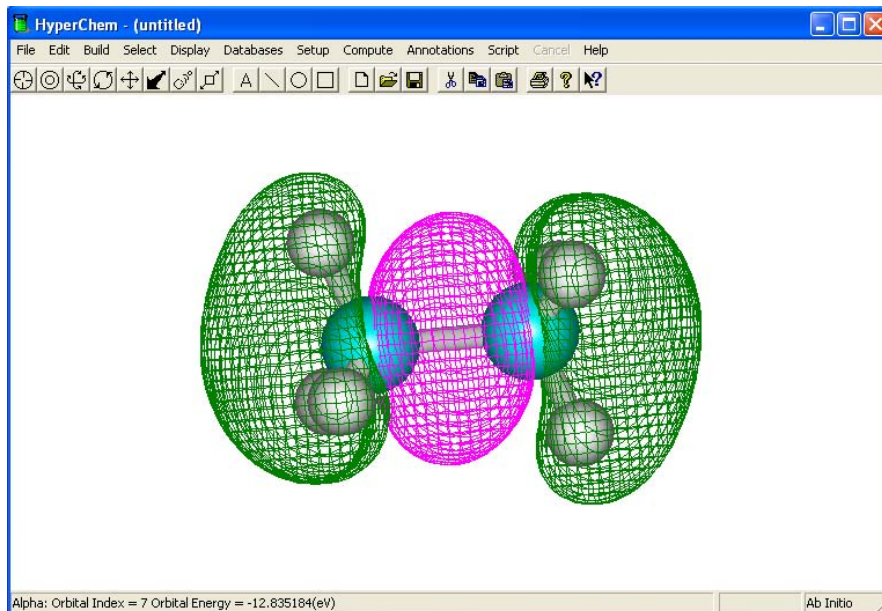
Эта величина представляет собой оценку энергии электронов (учтена электронная структура) и соответствует (приблизённо, разумеется) удалению всех 18-ти электронов и 8-ми (2С + 6Н) ядер на бесконечное расстояние.

Набор  Alpha и их  Beta вызываются обращением к меню «Compute», «Orbitals» с использованием опций картинки (рис. IX-11): «Labels», «Plot», «Option», «Energy», «Symmetry», «Zoom» и др.



. IX-11. Задание расчёта распределения выбранной молекулярной орбитали (МО)

Визуализация результатов расчёта представлена на рис. IX-12.



. IX-12. Вид одной из граничных МО этана (7-ая снизу)

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

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.: МГУ, 1993;  
или Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: БИНОМ, 2006.
4. Полторац О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991.
5. Коробов М.В. Весенний семестр. Конспект лекций.  
[www.chem.msu.ru/rus/teaching/korobov/spring/welcome.html](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/korobov/spring/welcome.html)
6. Курс физической химии. / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1964, т. 1, 2.
7. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006.
8. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой: Химия, 1983.
9. [http://www.chemport.ru/chemical\\_encyclopedia\\_article\\_2223.html](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_2223.html)
10. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. Пер. с англ. М.: Мир, 1986.

#### I–IV

11. Калугина О.Б., Люцарев В.С. Работа с электронными таблицами. Microsoft Office Excel 2003. Интернет ун-т информ. технологий. М.: Бином, 2006.

#### V

12. Колесов В.П. Основы термохимии. М.: МГУ, 1996, 206 с.
13. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьёв А.Ф. Термохимия. Ч. I и II. М.: МГУ, 1964, 1966.
14. Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко. Выпуски I–X. М.: ВИНТИ АН СССР, 1965–1982.

## **VII**

15. Киселёв А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. Лекции 7 и 8.
16. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. Часть VI.
17. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. Глава I.

## **VIII**

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

## **IX**

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