



Лекция 1

Термодинамика и
Кинетика химических реакций
2020/2021 учебный год

Кафедра общей и медицинской химии им. проф. В.В. Хорунжего

- Ул. Литовская 2, от слагбаума направо, 1 этаж (обязательны халат, сменная обувь)
- Готовность трудиться, у отличный
- настрой и настроение



УЛЫБАЙСЯ
ВСЕМ НАЗЛО,
ЧТОБ
СЕГОДНЯ
ПОВЕЗЛО

Информация о нашей кафедре (для учебы и не только)

- [Grti.org](http://grti.org) → университет → структура → кафедры → кафедра общей и медицинской химии им. проф. В.В. Хорунжего → обучение



Необходимая литература для ПОДГОТОВКИ

- 1. Учебники:

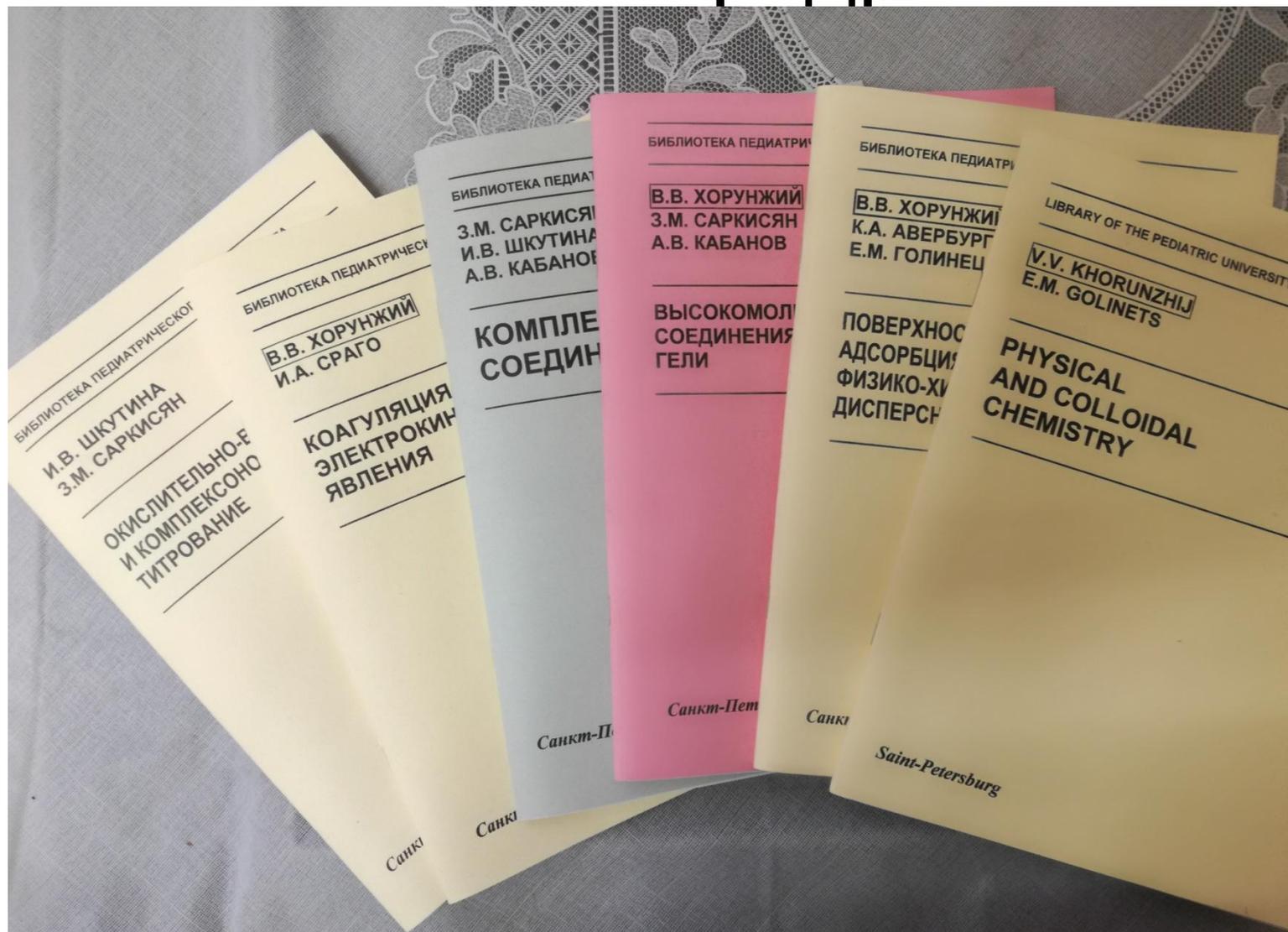


Основная литература



- **Попков В.А.,
Пузаков С.А.**
- **Общая химия**
- **Издательство: ГЭОТАР-
Медиа, 2007.- 976 с.**

2. Учебно-методические пособия нашей кафедры



I. Основные понятия термодинамики

- Термодинамика – раздел науки, изучающий энергетику (законы, описывающие энергетические процессы) физических и химических превращений.
- Система – тело или группа тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой

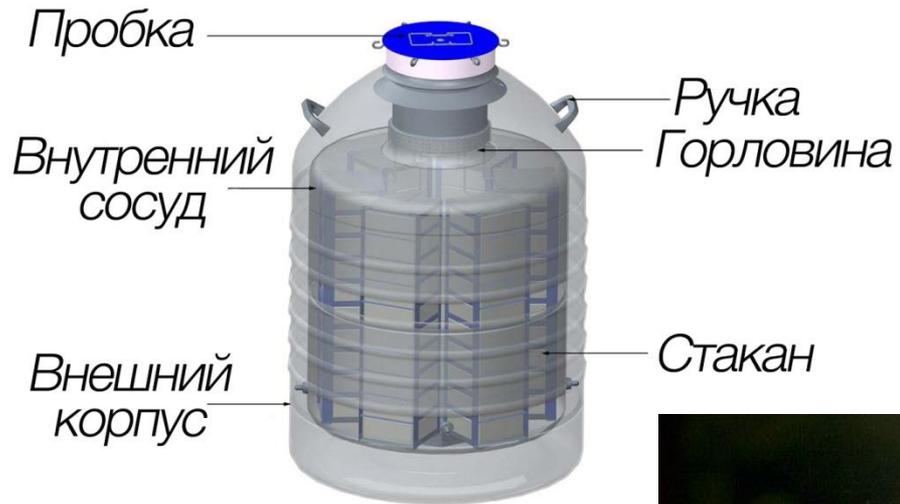
- А) Гомогенная (однородная) система
- Б) Гетерогенная – разнородная система



Системы:

- В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы:
- ◀ **изолированная** – отсутствие обмена энергией и веществом с окружающей средой
- ◀ **закрытая** – обмен только энергией (нет обмена веществом)
- ◀ **открытая** – обмен энергией, веществом, информацией

Где какая система?



Термодинамические параметры

интенсивные (их значения **не зависят** от числа частиц в системе) параметры

◆давление, температура,

◆масса системы, масса компонентов-

экстенсивные (значения пропорциональны числу частиц в системе) параметры

Процессы:

При $P = \text{const}$ (изобарический),

$V = \text{const}$ (изохорический),

$T = \text{const}$ (изотермический)

$P = \text{const}$, $T = \text{const}$ (изобарно-изотермический) и т.д.

Адиабатический процесс (макросистема не обменивается теплотой с окр.средой)

Энергия полная $E = K + П + U$

- E – полная энергия
- K (или $E_{кин.}$) – кинетическая энергия (мера движения)
- $П$ (или $E_{пот.}$) – потенциальная энергия (взаимодействие внешних силовых полей: гравитационного, электромагнитного и пр.)
- U – внутренняя энергия ($U = E_{кин.} + E_{пот.}$)

Энергия

- Единица измерения энергии – Калории или Джоуль
- **Калория** —энергия, необходимая для нагревания 1 грамма воды на 1°C
- 1 кал = 4,1868 Дж
- (Джоуль – единица измерения теплоты, работы, энергии)

- Работа (A) – изменение (передача энергии от одного тела к другому) энергии объектов, состоящих из очень большого числа частиц, под действием каких-либо сил: поднятие тел в поле тяготения, переход некоторого количества электричества под действием разности электрических потенциалов, расширение газа, находящегося под давлением, и другие;
- -энергетическая мера форм движения частиц
- Происходит на макроуровне

- Теплота (Q)(происходит на микроуровне) – энергетическая мера хаотических форм движения частиц системы в процессе взаимодействия с окружающей средой.
- Энтропия (S) – мера хаоса (неупорядоченности) системы (неоднородность расположения и движения частиц)
- $\Delta S = Q/T$, где Q – теплота, T – абс. Температура

Законы термодинамики

0. Нулевой закон термодинамики:

если система находится в равновесии, то температура во всех ее частях одинакова

I. Первый закон термодинамики:

- =закон сохранения энергии
- -энергия не создается и не исчезает, она переходит из одной формы в другую строго в эквивалентных соотношениях.
- Так, $Q = \Delta U + A$
- Т.е. сообщенная системе теплота Q расходуется на рост внутренней энергии ΔU и на совершение работы против внешних сил (A), с другой стороны $A = p\Delta V$, то введя новую функцию H получаем $H = U + pV$
- (pV -работа расширения).

- Где H -энтальпия (внутренняя энергия)
- **А.** Следовательно, при $p = \text{const}$ (изобарные условия) теплота, подводимая к системе, идет на увеличение энтальпии
- $Q = H_2 - H_1 = \Delta H$
- **Б.** при $V = \text{const}$ (изохорный процесс)
- $\Delta V = 0$, работа расширения $A = 0$
- Получаем $Q_V = \Delta U$

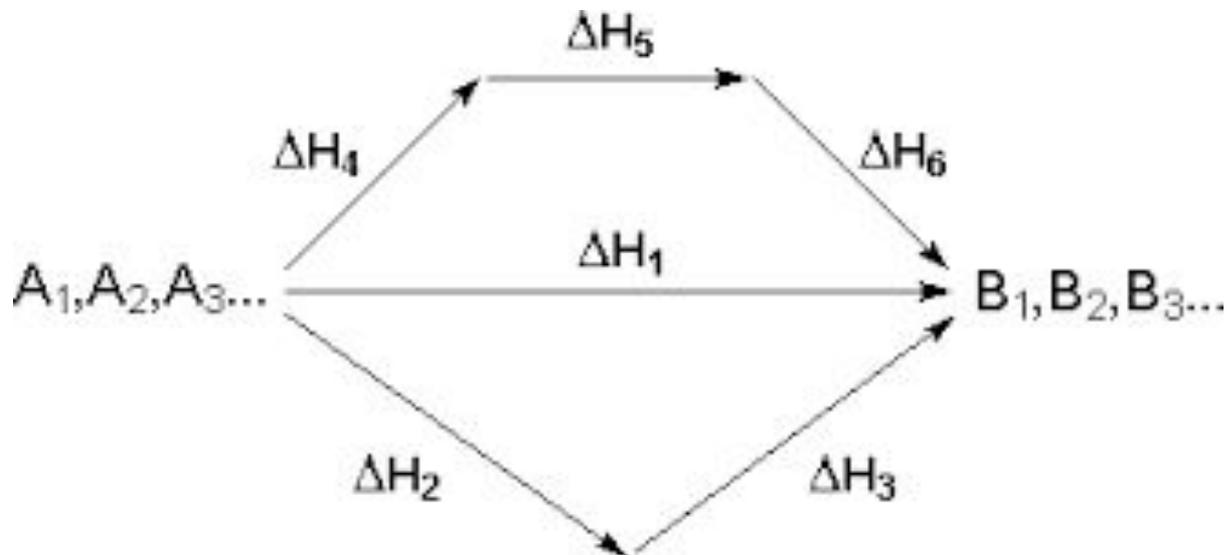
Стандартные условия:

- Количество вещества 1 моль
- Давление 760 мм.рт.ст. (101,3 кПа)
- Температура $25^{\circ}\text{C} = 298\text{K}$
- Различают энтальпию образования простых (а) и сложных веществ (б):
- а. при ст. усл. = 0
- б. при ст. усл. = энтальпии реакции получения 1 моль этого вещества из простых веществ

Закон Гесса

(Герман Иванович Гесс
1802-1850 гг):

- Тепловой эффект реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути протекания реакции.



Три следствия из закона Гесса

1. Энтальпия реакции равна разности суммы энтальпий образования всех продуктов реакции и суммы энтальпий образования всех исходных веществ

2. Энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но с противоположным знаком (закон Лавуазье-Лапласа)

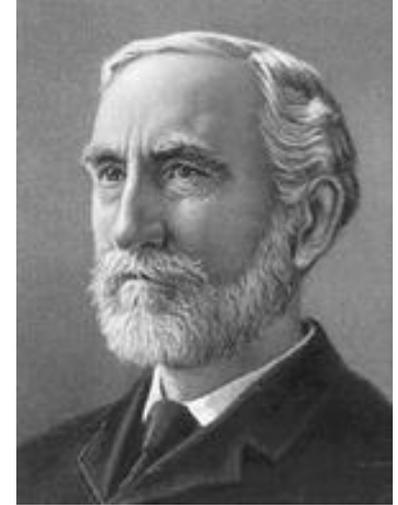
3. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания (ΔH_c) исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν):

2. Закон Термодинамики (“закон об энтропии”)

- В изолированных системах **самопроизвольно*** могут совершаться только такие необратимые процессы, при которых энтропия системы возрастает, т.е. $\Delta S > 0$.
- *самопроизвольной является процесс, который совершается в системе без работы извне и уменьшает работоспособность системы после своего завершения
 - $S_{газа} > S_{жидкости} > S_{тв.}$

Энергия Гиббса

(Джозайя Уиллард
Гиббс 1839-1903 гг.)

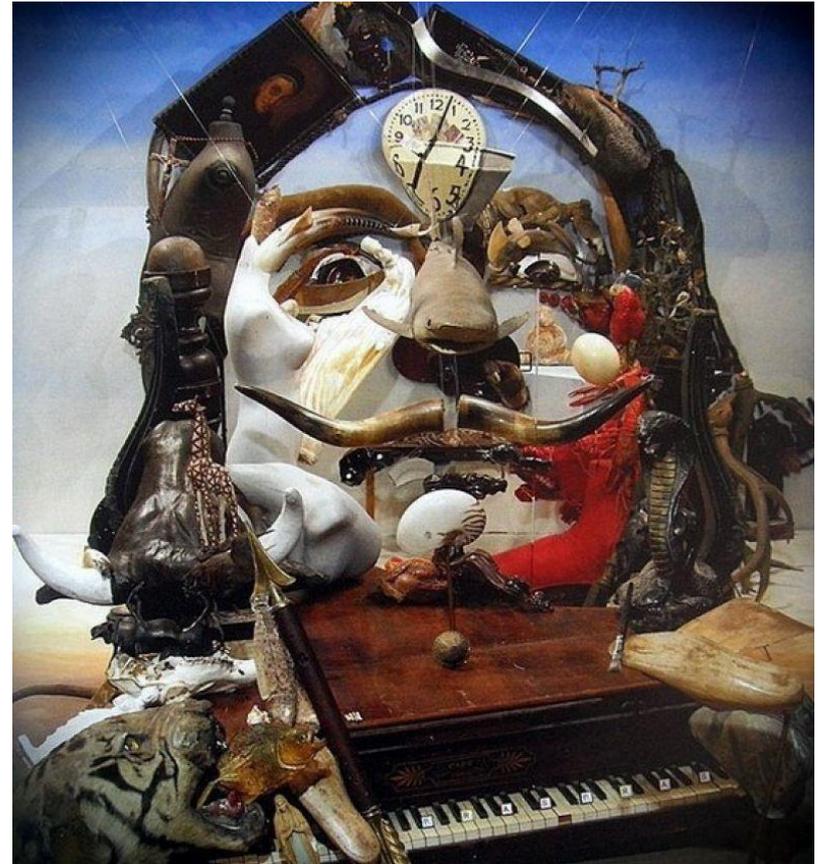


$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- Обобщенная термодинамическая функция состояния системы, учитывающая энергетику и неупорядоченность системы при **изобарно-изотермических процессах**
- (P и T const.)
- **ΔH** – полное изменение энергии системы при p, T – const.
- **$T\Delta S$** – стремление к неупорядоченности системы (вследствие роста энтропии)

Что такое TΔS?

- -энтропийный фактор
- Часть энергии способная рассеиваться в окружающую среду в виде тепла (рост **хаотичности** системы)



Факторы, определяющие ход процесса

ΔH	ΔS	Возможность самопроизвольного процесса
-	+	Процесс может идти самопроизвольно при любой температуре
-	-	Процесс может идти при низких температурах
+	+	Процесс может идти самопроизвольно при высоких температурах
+	-	Процесс не идет самопроизвольно ни при какой температуре

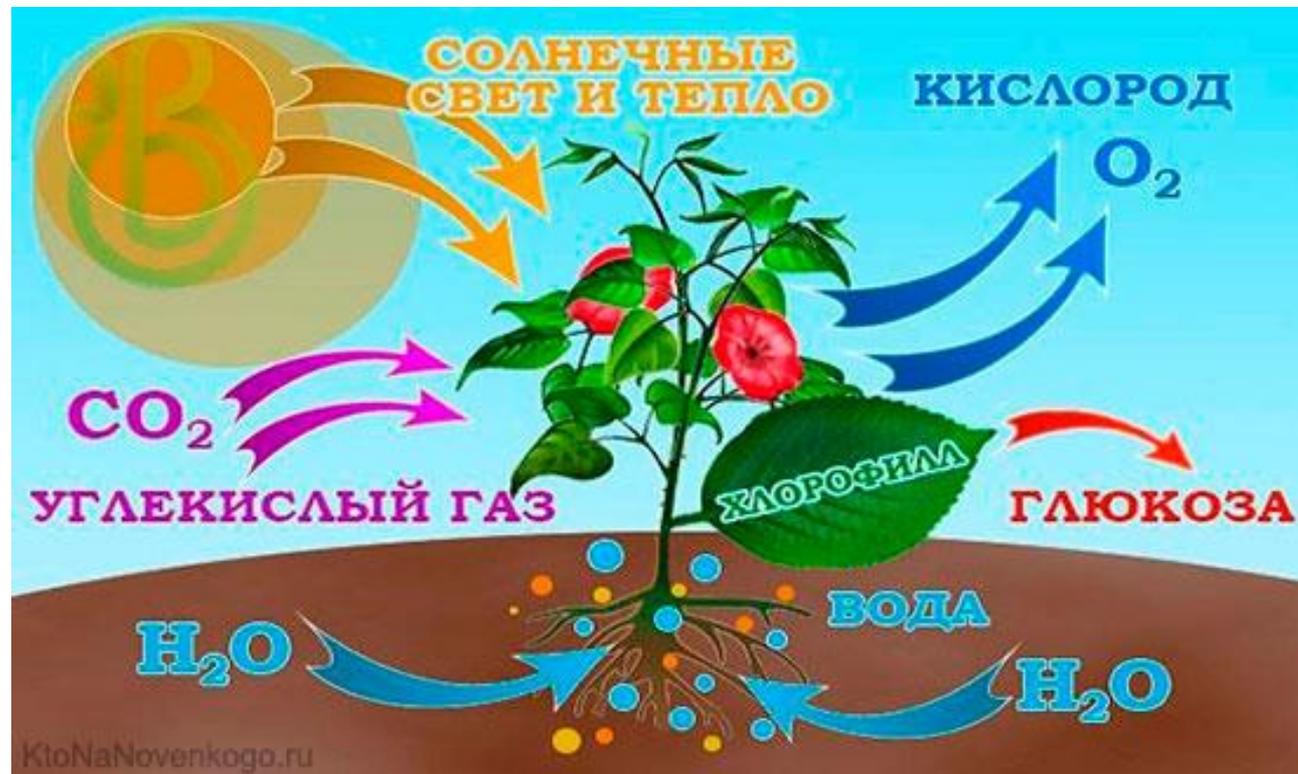
Таким образом:

1. если $\Delta G < 0$, то **самопроизвольно** протекает экзотермическая р-ция ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$); реакция самопроизвольно идет в прямом направлении
2. если $\Delta G > 0$ – **протекает несамопроизвольно** ($\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$); самопроизвольно идет обратная реакция
3. если $\Delta G = 0$, система находится в **равновесии**

В биохимических процессах

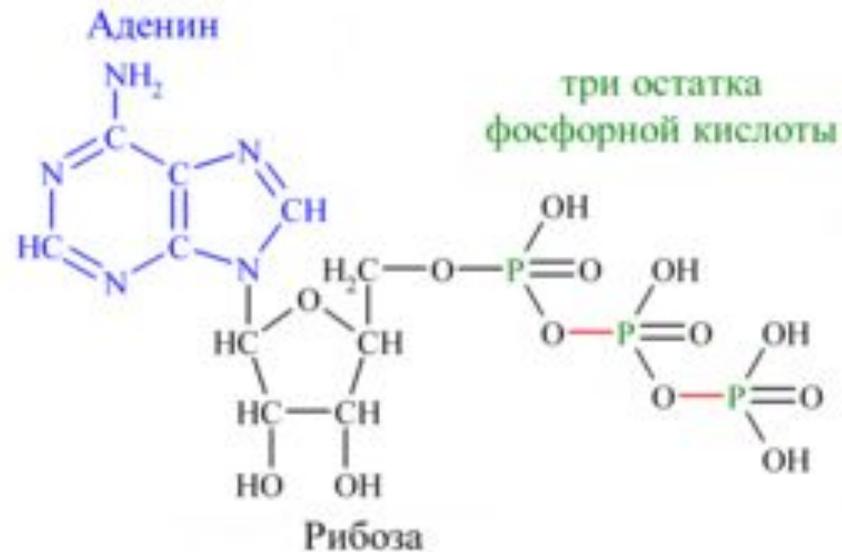
- 1. $\Delta G < 0$ – процесс называется **экзэргонический** (протекают без притока из вне)
- Ех: гликолиз, электролитическая диссоциация
- $\text{АТФ} + \text{Н}_2\text{О} \rightarrow \text{АДФ} + \text{Ф} \quad \Delta G = -30.5 \text{ кДж/моль}$

- 2. $\Delta G > 0$ – эндэргоническая р-ция (для протекания необходима энергия)
(фотосинтез $\Delta G = +2870$ кДж/моль)



Принцип энергетического сопряжения

- -необходимо сопряжение эндо- с экзоэргоническими реакциями (такое возможно, если есть промежуточное состояние, продукт), при этом в суммарном процессе ΔG должно быть < 0 .
- Ех.: АТФ – промежуточный продукт, необходимый для синтеза сахарозы (дисахарид=глюкоза +фруктоза + 20.9 кДж/моль)





3. Закон термодинамики (Постулат Планка)

- при температуре абсолютного нуля ($T=0$ К) **энтропия** идеальных кристаллов любого простого вещества **равна нулю**.
- Но! Абсолютный ноль невозможен

$$dS = \frac{dQ}{T}$$



- Хотя в последние годы в США была достигнута $T = 900$ нК
- Всё-таки! “*Perpetuum Mobile*” невозможен!
- даже при устранении всех тепловых потерь нельзя построить Вечный двигатель с охлаждением системы до абс. 0, т.е. чтоб КПД равнялось 1.



Неравновесные процессы (Теорема И. Р. Пригожина)

-производство **энтропии**
открытой системой,
находящейся в
стационарном состоянии,
стремится к минимуму.

В случае системы
“организм-окруж.среда“
изменение энтропии
равно сумме изменений
энтропии организма и
среды , но возрастает с
минимальной скоростью.



II. Кинетика химических реакций

-исследование закономерностей протекания химических процессов во времени (в зависимости от: температуры, давления, концентраций)

$$V = \Delta C / \Delta t$$

Понятия к повторению:

- 1. Факторы, влияющие на скорость реакции (концентрации исходных веществ, температура, природа и агрегатное состояние веществ, катализатор)
- 2. Правило Вант-Гоффа
- 3. Типы реакций: простые, сложные, параллельные, последовательные, сопряженные, гомо- и гетеролитические, цепные, электро-, нуклеофильные реакции.
- 4. Закон действующих масс – зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ (Гульдберг, Вааге)
- 5. Принцип Ле-Шателье

Основные понятия

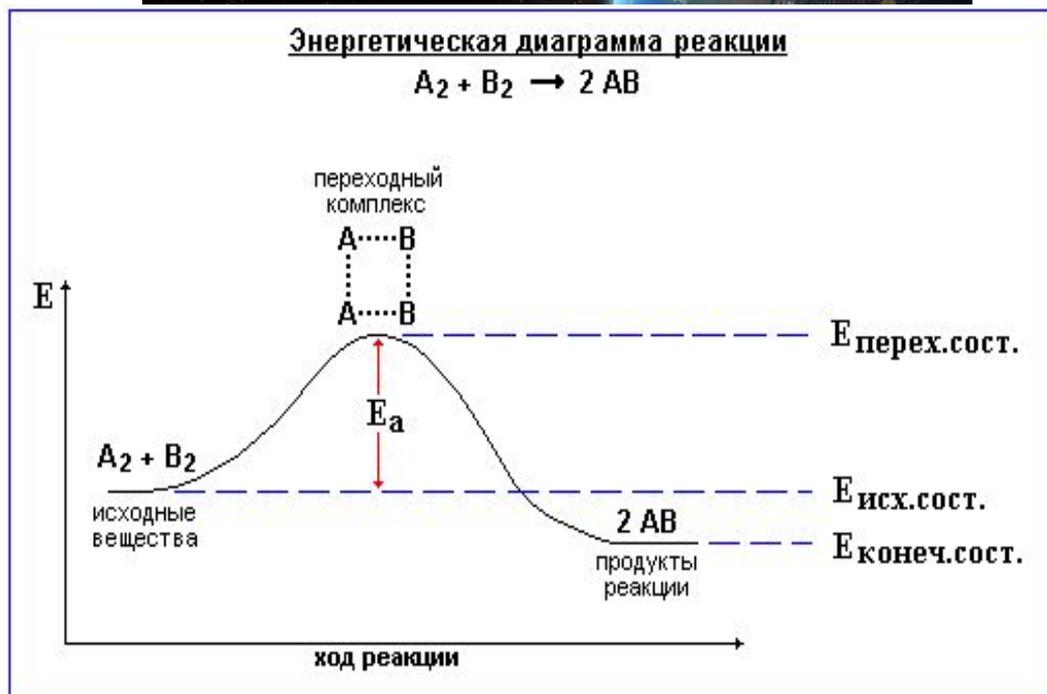
Простые реакции
–
протекают в
одну стадию;
Сложные –
протекают в
несколько стадий

Порядок реакции
равен
показателю степени
окисления,
в которую
надо возвести
концентрацию
данного вещества
в кинетическом
уравнении

Катализ

Энергия активации

- Энергия активации (E_a) – избыточная энергия, необходимая для вступления реагирующих веществ в реакцию при столкновении, по сравнению со средней энергией, которой обладают молекулы.
- Обычно $E_a = 40-200$ кДж/моль
- Должны быть эффективные соударения (столкновения)



Уравнение Больцмана

- Согласно уравнению Больцмана
- $N_{Ea}/N = e^{-Ea/RT}$
- Где N_{Ea} число частиц с большей, чем Ea энергией
- N - общее число частиц
- e – основание натурального логарифма
- T – температура, R (универсальная газовая постоянная) = 8.31 Дж/моль*К



Уравнение Больцмана

- В 1872 г. Л.Больцман предложил статистическую формулировку второго закона термодинамики :
- *изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности.*
- Следует всегда помнить, что второй закон термодинамики не является абсолютным; он теряет смысл для систем, содержащих малое число частиц, и для систем космического масштаба.
- Вторым законом, особенно в статистической формулировке, неприменим к живым объектам , которые представляют собой открытые системы и постоянно уменьшают собственную энтропию, создавая идеально упорядоченные молекулы, например, за счет энергии солнечного света

Уравнение Больцмана

На могильном камне
Больцмана выбита
установленная им
формула

$$S = k \ln W$$

связывающая энтропию
(**S**) термодинамического
состояния с числом
соответствующих
микросостояний **W**

- **k** – постоянная
Больцмана

($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К)



Уравнение Аррениуса

- Повышение температуры от T_1 до T_2 увеличивает долю молекул с достаточной энергией для реакции. Следовательно, и зависимость скорости реакции от температуры носит экспоненциальный характер.

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

- Где K – const. скорости, A – предэкспоненциальный множитель (отражает долю эффективных соударений в общем числе соударений)
- $A = 0-1$; при $A = 1$ все соударения эффективны)



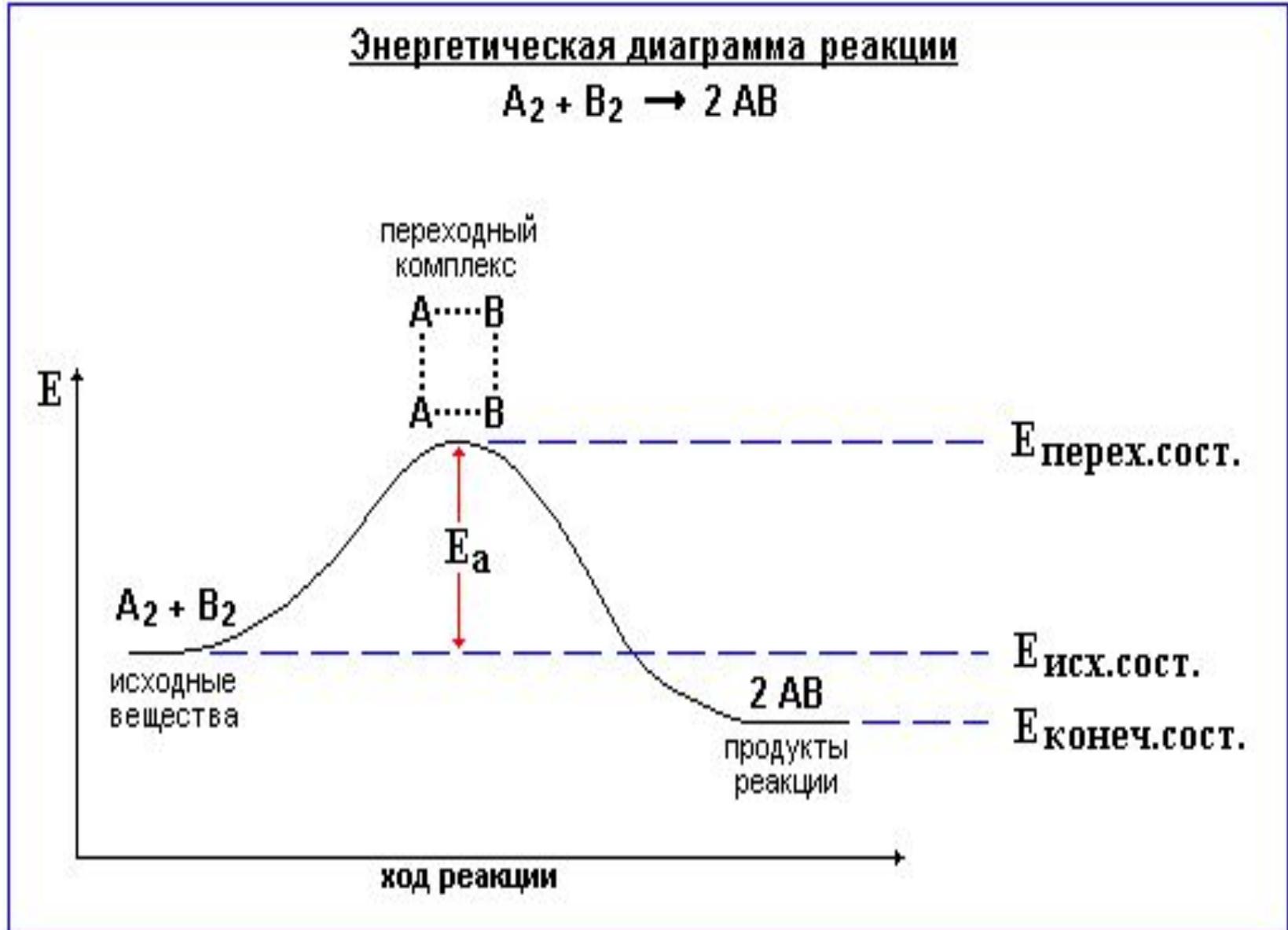
Уравнение Аррениуса

Уравнение Аррениуса



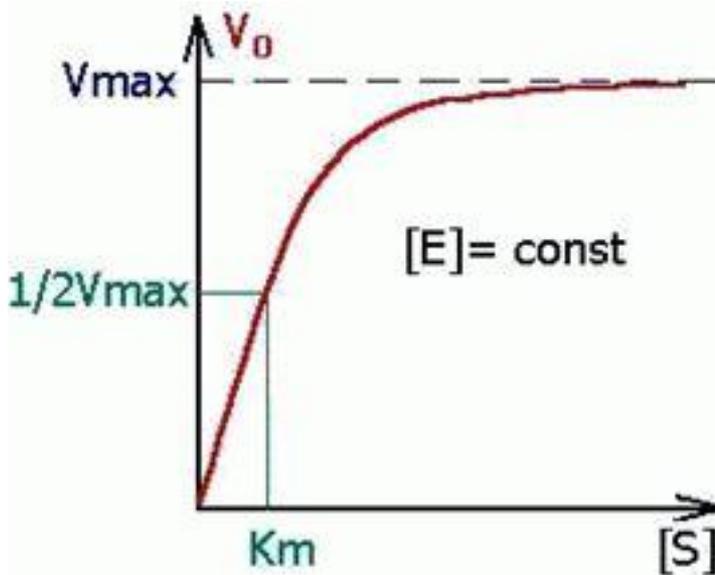
E_a – для данной реакции постоянно,
если не меняется механизм!

Энергия активации



Катализ

1. Ферментативный катализ
2. Уравнение Михаэлиса-Ментена



Леонор Михаэлис
1875—1949
Берлин, Германия - Нью-Йорк, США
биохимик и химик-органик



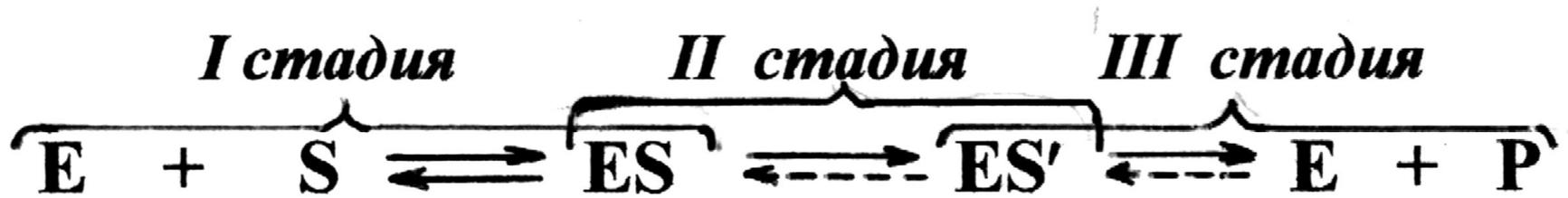
Мэуд Леонора Ментен
1879 – 1960, Канада
биохимик и физиолог

MyShared

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_M + [S]};$$

- Впервые кинетическое описание ферментативных реакций сделали Михаэлис и Ментен.
- K_M – const Михаэлиса, учитывающая величины const скоростей (K_1 , K_2 , K обр.); характеризует сродство фермента к субстрату
- K_M численно равна такой концентрации субстрата, при которой скорость ферментативной реакции равна $\frac{1}{2} V_{\max}$.
- $[S]$ – концентрация субстрата
- V – скорость реакции
- Чем меньше K_M тем выше скорость

Ферментативный катализ



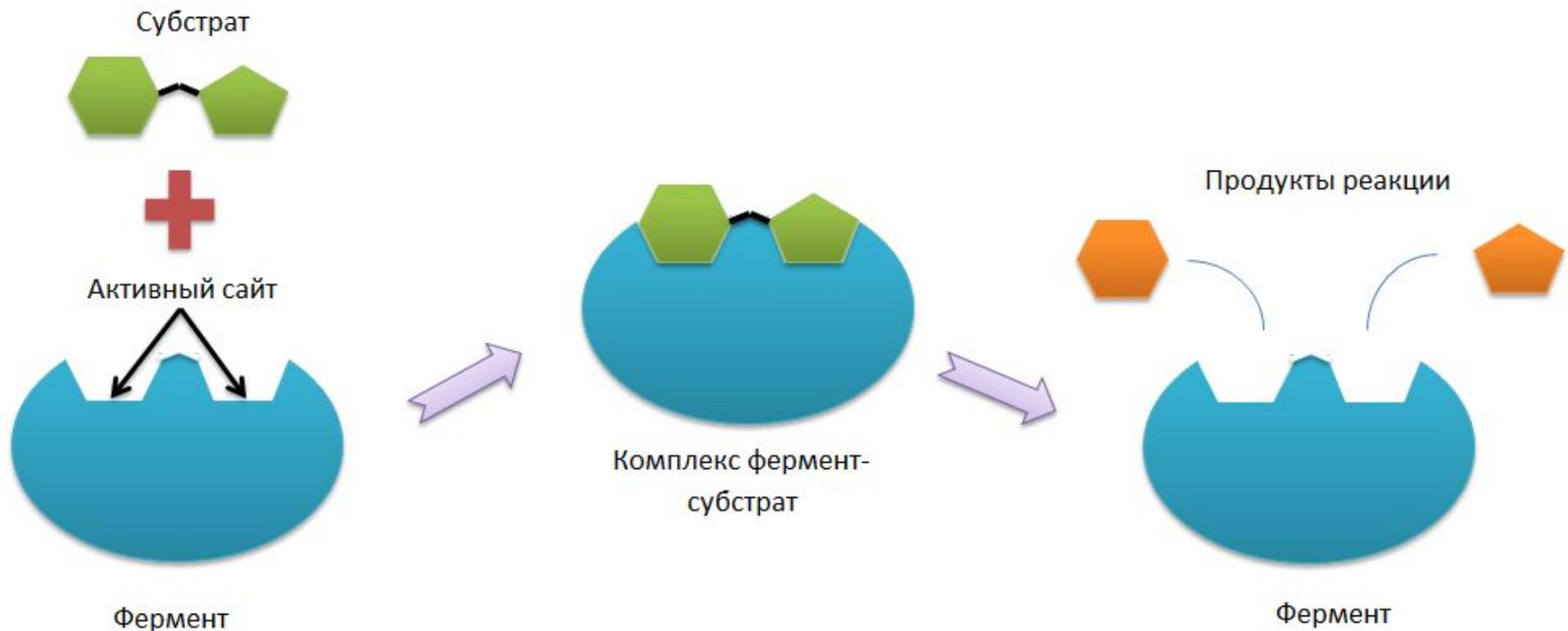
Активаторы ферментов – Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , K^{+} , Cl^{-}

Ингибиторы: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+}

Обозначения:

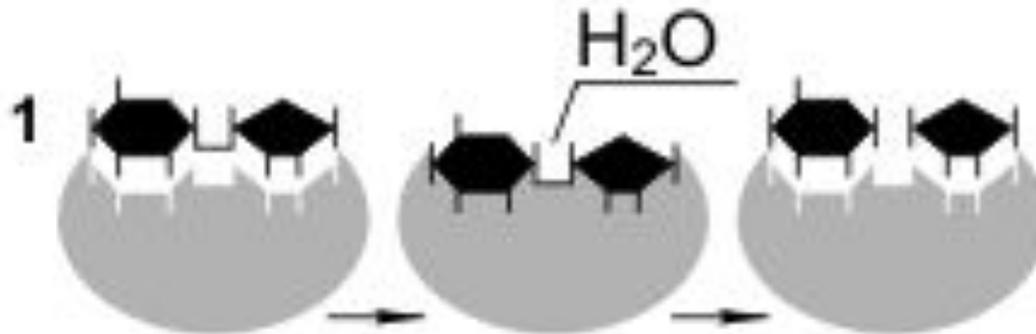
- E – активный центр фермента
- S – субстрат
- ES – фермент-субстратный комплекс
- P – продукт реакции
- $K_{1,2}$ – const скоростей отдельных стадий

Теория Фишера (фермент-субстратный комплекс “ключ-замок”)

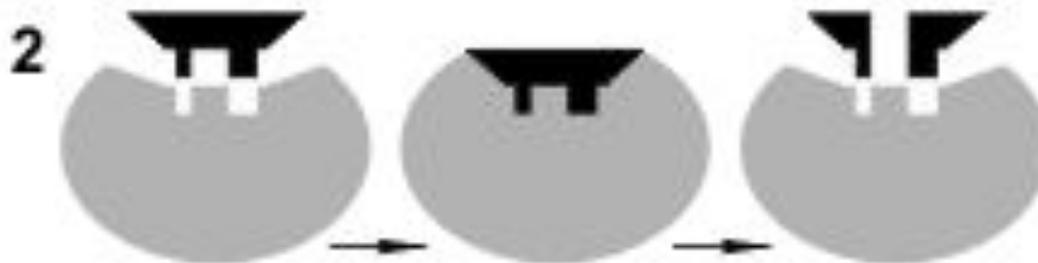


Кошланд и его модель “рука-перчатка”

Соответствие фермента и субстрата:



Гипотеза «ключ-замок»



Гипотеза «рука-перчатка»

Спасибо за внимание! Успехов!

