

Лекция 4.
Химическая
термодинамика

Основные понятия

Химическая термодинамика рассматривает энергетические аспекты различных процессов и определяет условия их самопроизвольного протекания.



- **Системой** называют отдельное тело или группу тел, фактически или мысленно отделенных от окружающей среды.
- **Окружающая среда** – это все, что находится в прямом или косвенном контакте с системой.

Классификация систем

- по однородности: *гомогенные* и *гетерогенные*;
- в зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы:



- по состоянию: *равновесные*, *стационарные* и *переходные*.

- **Т/д равновесное состояние**
характеризуется постоянством всех свойств во времени и отсутствием потока вещества и энергии в системе.
- **Стационарное состояние**
характеризуется постоянством свойств во времени и непрерывным обменом веществом и энергией между системой и окружающей средой.
- **Переходное состояние**
характеризуется изменением свойств системы во времени.

- Совокупность всех физических и химических свойств системы называют состоянием системы.
- Его характеризуют термодинамическими параметрами, которые бывают:
- *Интенсивными* – параметры, которые не зависят от массы (температура, давление, плотность, концентрация).
- Параметры, зависящие от массы, называют *экстенсивными* (объём, масса, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы).

Термодинамические процессы

- Если в системе в течение некоторого времени изменяется хотя бы один из термодинамических параметров, то это означает протекание **термодинамического процесса**:
- Изотермический ($t = \text{const}$)
- Изохорический ($V = \text{const}$)
- Изобарический ($p = \text{const}$)

Внутренняя энергия

- Внутренняя энергия (U) характеризует общий запас энергии системы. Она включает все виды энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему.
- Измерить U нельзя, поскольку невозможно лишить материю движения. Можно оценить лишь изменение внутренней энергии (ΔU): $\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$
- Внутренняя энергия – функция состояния, т.е. не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния.
- Экстенсивная величина [Дж/моль].

Теплота и работа

- *Теплота* (Q) - неупорядоченный (хаотический) вид передачи энергии.
- *Работа* (W) - упорядоченный (организованный) вид передачи энергии.
- Экстенсивные параметры [Дж/моль].
- Работа и теплота связаны с процессом и являются функциями процесса, зависят от пути процесса.

Первое начало термодинамики



$$Q = \Delta U + A$$

Формулировки

- 1. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, переход ее из одного вида в другой происходит в строго эквивалентных количествах.
- 2. Энергия изолированной системы постоянна.
- 3. Вечный двигатель I рода невозможен, под которым подразумевается машина, производящая работу без затраты энергии.

- Математический вид:

$$Q = \Delta U + W = \Delta U + p\Delta V,$$

- Количество теплоты, подведенное к системе, идет на изменение внутренней энергии и на совершение работы.

Первый закон термодинамики в применении к некоторым процессам

. Изотермические процессы. $T = \text{const}$.

$$Q = \Delta U + W$$

Т.к. $U = \text{const}$, то $\Delta U = 0$. Тогда: $Q_T = W$.

2. Изохорные процессы. $V = \text{const}$.

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

Т.к. $V = \text{const}$, то $\Delta V = 0$. Тогда $Q_V = \Delta U$.

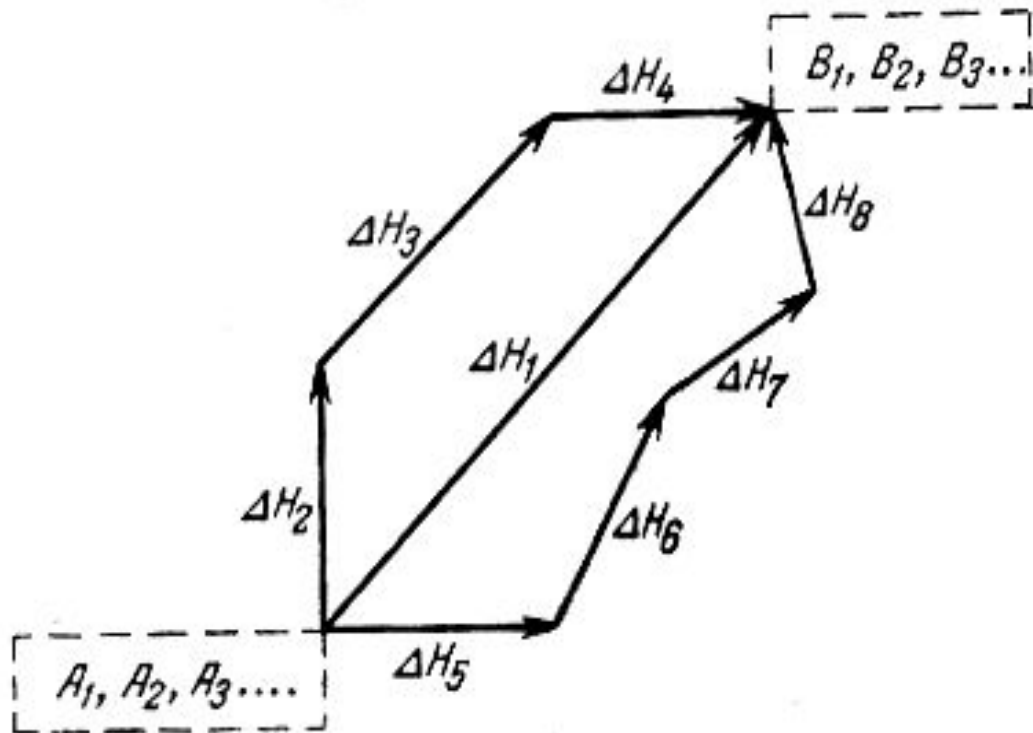
3. Изобарные процессы. $p = \text{const}$.

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H.$$

Закон Гесса

Тепловой эффект химических реакций зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Г.И.Гесс (1836 г.)-
проф. Горного Института
(Петербург)

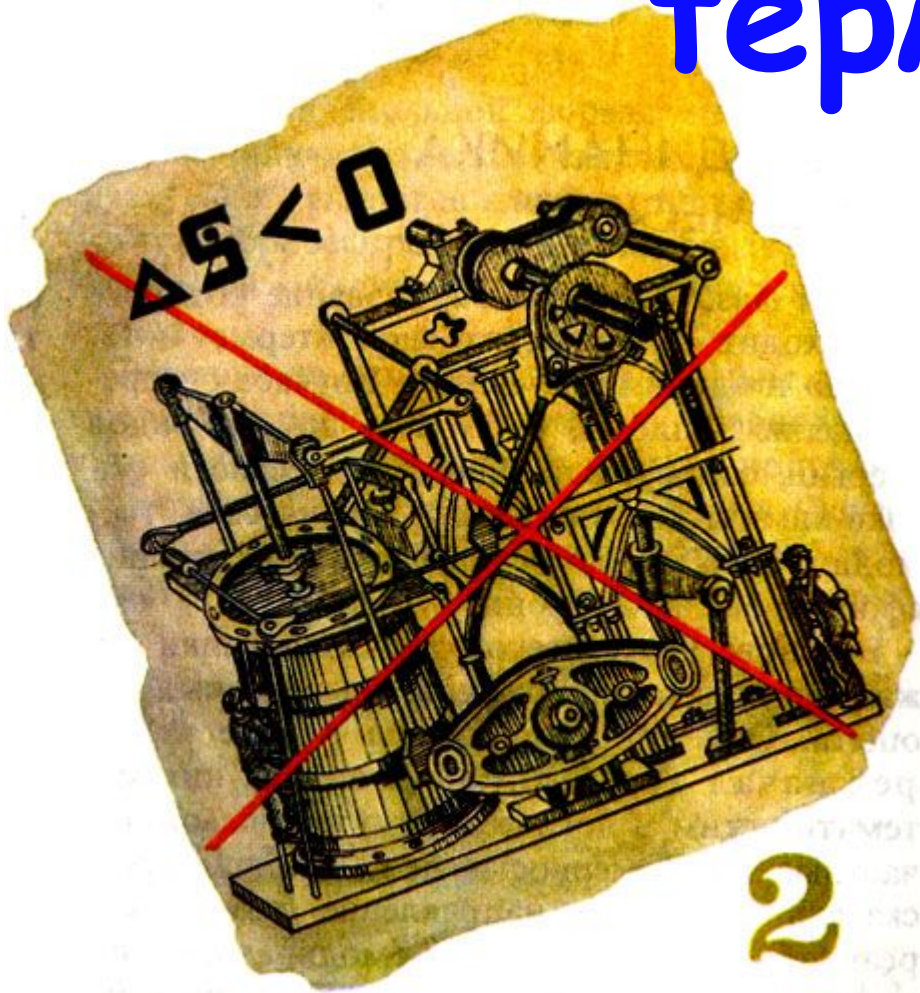


Следствия из закона Гесса.

- 1. $\Delta H_{r 298} = \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{прод})}^0 - \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{исх})}^0$
- **Стандартной энтальпией образования** соединения называют изменение энтальпии (или тепловой эффект) в процессе образования одного моля данного вещества из простых веществ в стандартных условиях.
- Стандартные энтальпии образования простых веществ в устойчивом агрегатном состоянии равны нулю.

- 2. $\Delta H_{r 298} = \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{исх})}^0 - \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{прод})}^0$
- **Стандартной энтальпией сгорания** называют изменение энтальпии в процессе полного сгорания в атмосфере кислорода одного моля вещества до высших оксидов в стандартных условиях при выбранной температуре.
- Стандартные энтальпии сгорания высших оксидов в устойчивых состояниях равны нулю.

Второе начало термодинамики



2

- I закон термодинамики дает данные лишь о тепловыделении и говорит о превращении одной формы энергии в другую.
- Второй закон термодинамики дает возможность определить направление самопроизвольного процесса и пределы его протекания.
- В термодинамическом смысле, *самопроизвольный* – это такой процесс, который совершается без внешних воздействий на систему.

Новая функция состояния:

- **энтропия** (S , Дж/моль·К) – мера беспорядка системы. Является критерием направленности процессов в изолированной системе: самопроизвольные процессы происходят в направлении увеличения энтропии системы: $dS > 0$.

Формулировки второго закона термодинамики:

- Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему (Клаузиус).
- Осуществление вечного двигателя II рода невозможно. Под вечным двигателем второго рода подразумевают тепловую машину, превращающую всю теплоту в работу, т.е. без передачи части ее холодильнику (В. Оствальд).

Термодинамические потенциалы

являются критерием направленности процессов в **открытой и закрытой системах**:

энергия Гиббса ($\Delta G_{T,p} < 0$) и

энергия Гельмгольца ($\Delta A_{T,v} < 0$).

Расчет энергии Гиббса:

1)

$$\Delta G_{p-цииT,p}^0 = \sum_i v_i \Delta G_{i,прод}^0 - \sum_i v_i \Delta G_{i,исх}^0$$

2) По уравнению Гиббса – Гельмгольца:

3) По уравнению изотермы (с.у.): $\Delta \dot{G}_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

- Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, называются **экзэргоническими** реакциями.
- Биохимические реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, называются **эндэргоническими**, и они не возможны без внешнего подвода энергии.
- В живых организмах эндэргонические реакции происходят за счет их сопряжения с экзэргоническими реакциями.



Кинетика и катализ

1. Какие процессы могут происходить? (т.д.)
2. Происходит ли процесс в данных условиях?
Как происходят процессы, *которые* происходят?

Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических реакций и зависимость их от различных факторов.

Основные понятия химической кинетики.

Скорость химической реакции – изменение количества вещества в единицу времени в единице объема (для гомогенных) или на единицу площади (для гетерогенных):

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$v = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

Закон действующих масс для скоростей

- Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций всех реагентов в соответствующих степенях:



$$v = k \cdot C_A^{\gamma_a} C_B^{\gamma_b}$$

где k – константа скорости реакции, зависящая от природы реагентов, катализатора и температуры реакции. Физический смысл k : равна скорости при единичных концентрациях реагентов.

- **Молекулярность реакции** определяется числом молекул (частиц), участвующих в элементарном акте реакции.
- По молекулярности различают реакции:
- Одномолекулярные: $A \rightarrow B$;
- Бимолекулярные: $2A \rightarrow B$; $A + B \rightarrow C$;
- Тримолекулярные: $3A \rightarrow B$; $A + 2B \rightarrow C$.

Порядок реакции характеризует зависимость скорости от концентрации и определяется как сумма показателей степеней при концентрациях, входящих в кинетическое уравнение.

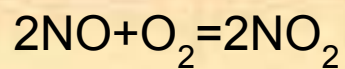
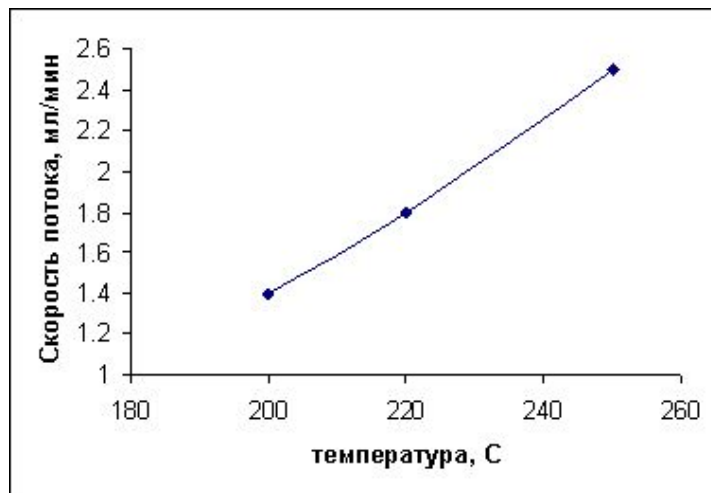
Для простых реакций порядок и молекулярность совпадают.

Молекулярность – целое число,

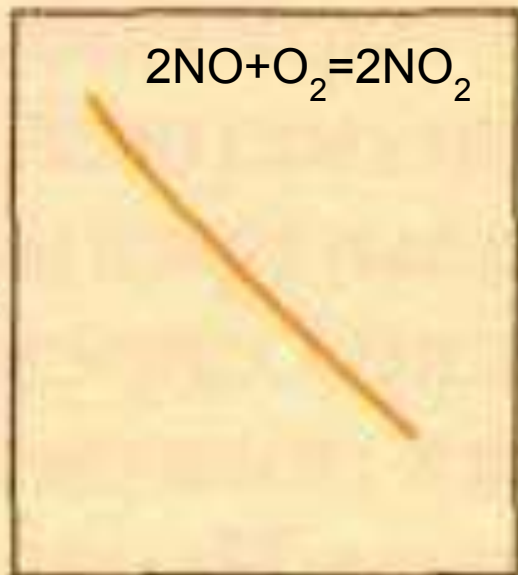
Порядок реакции может быть любым, даже дробным.



**Зависимость
скорости реакции от
температуры**



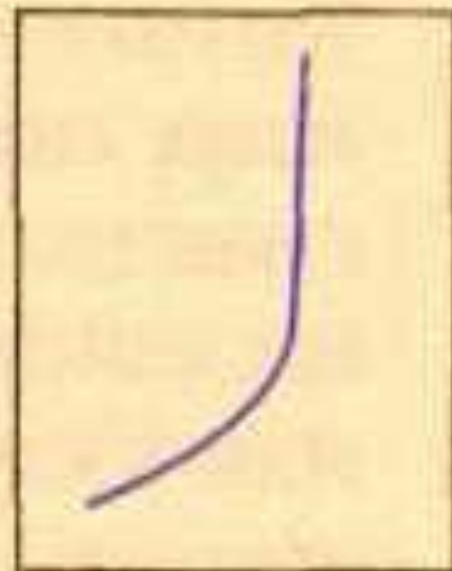
k



T



k



T

Правило Вант – Гоффа:

При обычных температурах ($T < 373 \text{ K}$) с повышением ее на каждые 10° , скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где $\gamma = 2 \div 4$ (температурный коэффициент).

Энергетическая диаграмма

(энергетический профиль реакции)



Энергия активации

Энергия активации $E_{ак}$ – величина, показывающая тот необходимый избыток энергии выше средней, которым должны обладать молекулы, чтобы реакция была возможной.

Энергия активации

Зависит:

- от природы реагирующих веществ,
- катализатора.

Не зависит от температуры.

Уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Катализ

- **Катализ** – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.
- **Катализатор** – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

Катализатор:

- участвует в реакции, образуя интермедиаты с реагентами
- в результате реакции **НЕ расходуется**
- изменяет путь реакции и тем самым влияет на энергию активации
- НЕ влияет на термодинамические характеристики катализируемой реакции (ΔH , ΔS , ΔG , константу равновесия)

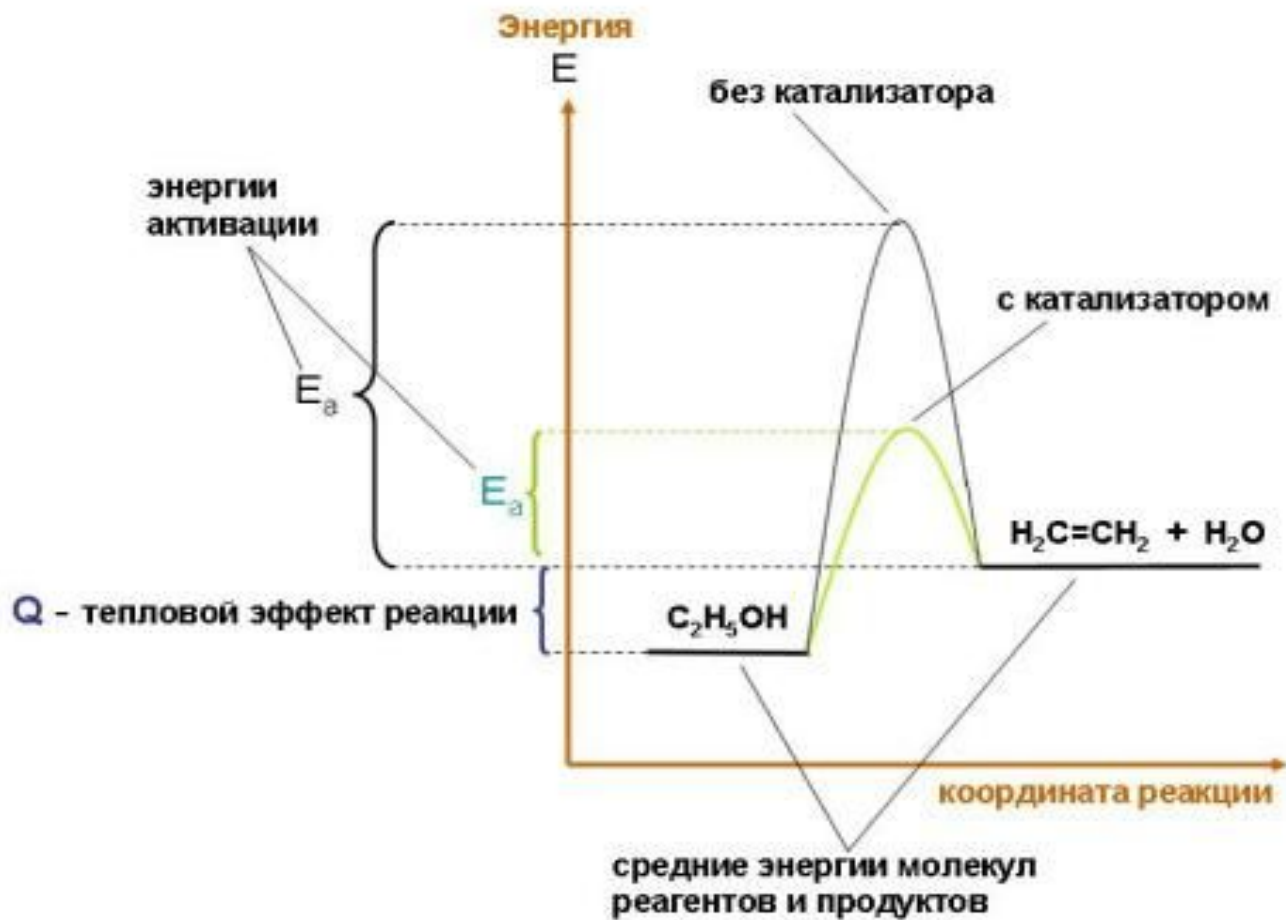
Основные качества катализаторов:

1) активность, 2) селективность, 3) устойчивость

Катализ бывает:

- **Положительный и отрицательный**, (когда скорость реакции уменьшается, в таком случае *катализатор* называют *ингибитором*).
- **Гетерогенный** (когда реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах) и **гомогенный**.
- **Автокатализ** - когда катализатором служит одно из исходных веществ, или один из продуктов реакции.

Механизм катализа



Ферментативный катализ

Катализ биохимических процессов (пищеварение, брожение спиртов, биологическое окисление).

- Ферменты — это белковые молекулы, которые катализируют химические реакции в живых системах.

Специфические свойства ферментов

- **Размер.** Относительная молекулярная масса ферментов составляет от 10^5 до 10^7 , поэтому ферменты выделяют в самостоятельный класс ультрамикрорегетерогенных катализаторов.
- **Высокая каталитическая эффективность.** Каталитическая активность ферментов превышает активность других катализаторов в тысячи раз.

- **Высокая специфичность.** Под специфичностью фермента понимается его свойство изменять скорость реакций одного типа и не влиять на многие другие реакции, протекающие в клетке.
- **Необходимость строго определенных условий:** определенная температура (36 – 38 ° С) и определенное значение рН.

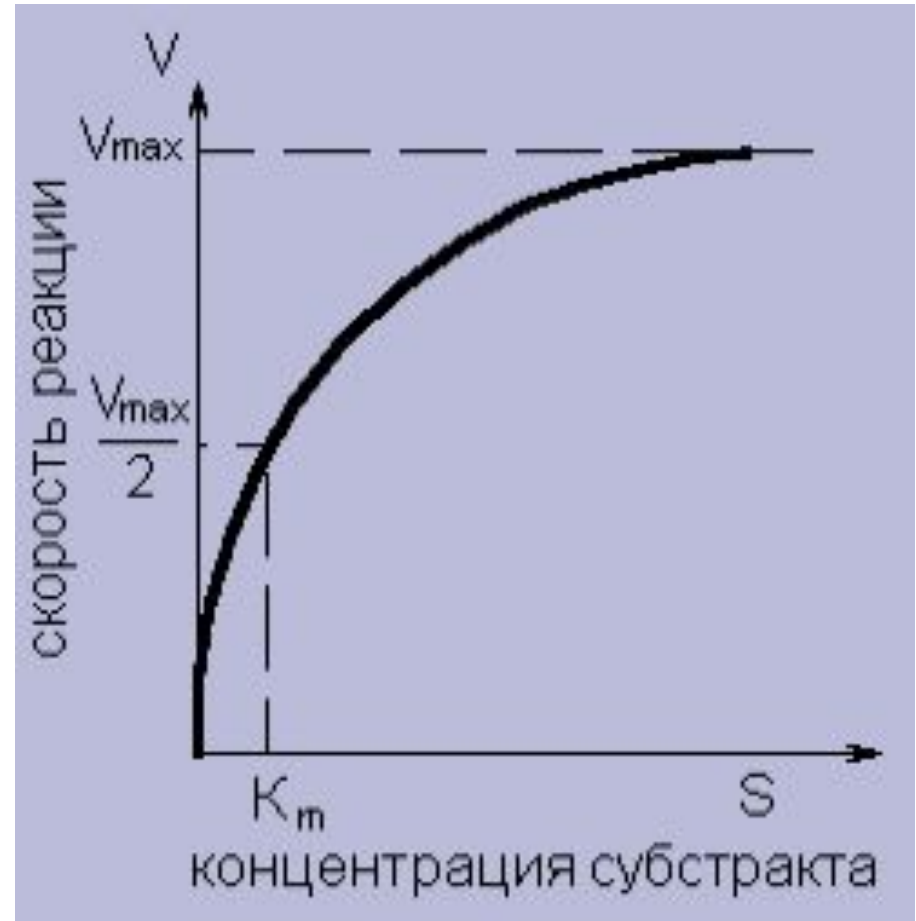
Кинетика ферментативного катализа описывается уравнением:

$$v = \frac{V_{max} C_S}{C_S + K_M}$$

Уравнение Михаэлиса – Ментен.

Величина V_{\max} – это максимальная скорость реакции.

K_M – константа Михаэлиса, численно равна концентрации субстрата, при которой скорость ферментативной реакции равна половине максимальной ($V_{\max}/2$).



Величина K_M для данной ферментативной реакции зависит:

- от типа субстрата
- pH реакционной среды
- температуры
- концентрации фермента в системе