

Элементы химической
термодинамики и биоэнергетики.
Химическая кинетика

Станевич Л.М., доцент кафедры химии и биохимии
ФГБОУ ВО ИГМУ Минздрава России,
кандидат химических наук
Иркутск

Элементы химической термодинамики и биоэнергетики

- Термодинамика, являясь теоретической основой химии исследует энергетику изучаемых процессов. Знание ее основ позволяет понять закономерности процессов обмена живых организмов с окружающей средой веществом и энергией. Химическая термодинамика это раздел химии, изучающий взаимные превращения различных видов энергии, связанные с переходом энергии в форме теплоты и работы.
- Химическая термодинамика использует два метода: теоретический, основанный на знании основных понятий и законов и экспериментальный, называемый калориметрией.

Основные термины и понятия

- 1. Система-совокупность материальных объектов, отделенных каким-либо образом от окружающей среды.
- По характеру взаимодействия с окружающей средой системы делятся на:
 - а) изолированные - не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией
 - б) закрытые – обмениваются с окружающей средой лишь энергией
 - в) открытые - обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией. Живые организмы являются открытыми термодинамическими системами

Основные термины и понятия

- Система может быть :
- а)гомогенной – все компоненты системы находятся в одной фазе и в ней отсутствует поверхность раздела фаз
- б) гетерогенной – состоять из нескольких фаз
- 2.Фаза – часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую физические и химические свойства резко изменяются

Основные термины и понятия

- 3. Состояние термодинамической системы определяется совокупностью ее физических и химических свойств, характеризующихся экстенсивными и интенсивными параметрами. Экстенсивные параметры зависят от количества вещества, находящегося в системе (масса, объем).

Основные термины и понятия

- Значения интенсивных параметров от количества вещества не зависят (температура, давление).
- Если система изменяет свои параметры, то в ней происходит *термодинамический процесс*
- 4. Энергия – количественная характеристика определенного вида движения материи.
- 5. Внутренняя энергия U складывается из энергии теплового движения всех микрочастиц системы и всех видов внутримолекулярной и внутриатомной энергии, но не включает кинетическую и потенциальную энергию.

Первый закон термодинамики

- Первый закон термодинамики является количественным выражением закона сохранения энергии.
- Теплота, подведенная к системе(или выделенная ею), расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы против сил внешнего давления

- $Q = \Delta U + A$

- $\Delta U = U_2 - U_1$; $A = p \Delta V = p(V_2 - V_1)$

- В применении к изохорному процессу ($V = \text{const}$), $\Delta V = 0$, а значит $p \Delta V = 0$. Т.е система работу по преодолению сил внешнего давления не совершает.

- $Q_v = \Delta U$

-

Первый закон термодинамики

- *Теплота, подведенная к системе(или выделенная ею), расходуется на изменение внутренней энергии системы*
- *и на совершение работы против сил внешнего давления*
 - $Q = \Delta U + A$
- *Термодинамические функции состояния – это любые переменные физические величины, значения которых определяются через термодинамические параметры. Их величины зависят только от начального и конечного состояния системы и не зависят от пути перехода из одного состояния в другое. Для большинства химических реакций, проводимых в открытых сосудах, удобно использовать функцию состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе. Эта функция называется энтальпия.*

•

Первый закон термодинамики

- 1. Для изобарного процесса ($P = \text{const}$)
- $Q = \Delta U + A$
- $\Delta U = U_2 - U_1$; $A = p \Delta V = p(V_2 - V_1)$
- $Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$;
- $U + pV = H$ (энтальпия); $\Delta U + p\Delta V = \Delta H$ *Теплота, подведенная к системе(или выделенная ею), в условиях изобарного процесса расходуется на изменение энтальпии системы.* $Q_p = \Delta H$
- 2. Для изохорного процесса ($V = \text{const}$) $A = p \Delta V = 0$, т.е., система работу не совершает $Q_V = \Delta U$
- *Теплота, подведенная к системе(или выделенная ею), в условиях изохорного процесса расходуется на изменение внутренней энергии системы.*

Термохимия

- Это раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций.
- В термохимии используют термохимические уравнения реакций, которые дают информацию о тепловом эффекте и агрегатных состояниях участвующих в данной реакции веществ.
- По изменению теплового эффекта различают: а) экзотермические реакции
- $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 572\text{кДж}$

Термохимия

- $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}); \Delta\text{H} = -572\text{кДж}$
- $Q = -\Delta\text{H}$ - экзотермический процесс (сопровождается выделением теплоты во внешнюю среду, энтальпия системы при этом понижается);
- б) эндотермический
- $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}(\text{г}) - 91,3\text{кДж}$
- $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}(\text{г}); \Delta\text{H} = 91,3\text{кДж}$
- $-Q = \Delta\text{H}$ – эндотермический процесс (сопровождается поглощением теплоты из внешней среды, энтальпия системы при этом повышается)

Законы термохимии

- Закон Лавуазье –Лапласа
- При разложении сложного вещества на простые поглощается (или выделяется) столько же теплоты, сколько ее выделяется (или поглощается) при образовании того же количества вещества из простых веществ
- Закон Гесса
- Тепловые эффекты химических реакций, протекающих при постоянном объеме или при постоянном давлении, зависят только от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависят от числа и последовательности промежуточных стадий

Следствия из закона Гесса

- 1. Тепловой эффект любой реакции равен разности суммы энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом их стехеометрических коэффициентов
- $\Delta H_{\text{реакции}} = \sum n \Delta H_{\text{f}}^0 (\text{продуктов р-ции}) - \sum n \Delta H_{\text{f}}^0 (\text{исходных в-в})$
- 2. Тепловой эффект любой реакции равен разности суммы энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом их стехеометрических коэффициентов
- $\Delta H_{\text{реакции}} = \sum n \Delta H_{\text{сгорания}}^0 (\text{исходных в-в}) - \sum n \Delta H_{\text{сгорания}}^0 (\text{продуктов р-ции})$

Энтальпия образования. Энтальпия сгорания

- Энтальпия образования ΔH_f^0 (стандартная теплота образования)- это тепловой эффект реакции образования сложного соединения из простых веществ в стандартных условиях ($T = 298,15 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$).
- Энтальпия сгорания $\Delta H_{\text{сгорания}}^0$ (стандартная теплота сгорания)- это тепловой эффект реакции сгорания (окисления) сложного соединения до высших стабильных оксидов в стандартных условиях.
- Энтальпия образования, энтальпия сгорания-это табличные значения.

Пример 1

Рассчитать изменение энтальпии для реакции по первому следствию из закона Гесса

- $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$
- Согласно первого следствия из закона Гесса
- $\Delta H_{\text{реакции}} = 2\Delta H_{\text{NO}_2}^0 - (2\Delta H_{\text{NO}}^0 + \Delta H_{\text{O}_2}^0)$
- $\Delta H_{\text{реакции}} = 2 \cdot 33,8 - 2 \cdot 90,4 = -113,2 \text{ кДж}$
- $\Delta H < 0$, реакция экзотермическая.

Второй закон термодинамики

- Вполне очевидно, что реакции с суммарным уменьшением энтальпии (экзотермические) могут идти самопроизвольно, как катящийся с горы камень. Однако хорошо известно, что самопроизвольно идут также некоторые реакции, сопровождающиеся увеличением энтальпии и охлаждением реактора (эндотермические). Для характеристики эндотермических процессов и определения условий их самопроизвольного осуществления была введена новая функция состояния – энтропия

Энтропия

- Энтропия (S^0) – мера неупорядоченности системы. Измеряется в дж/моль·К
- Изменение энтропии можно рассчитать по первому следствию из закона Гесса.
- ΔS реакции = $\sum nS^0(\text{продуктов р-ции}) - \sum nS^0(\text{исходных в-в})$
- S^0 - табличные значения

Пример 2

- Рассчитать изменение энтропии в реакции
- $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$
- Согласно первого следствия из закона Гесса
- $\Delta S_{\text{реакции}} = 2S_{\text{NO}_2}^0 - (2S_{\text{NO}}^0 + S_{\text{O}_2}^0)$
- $\Delta S_{\text{реакции}} = 2 \cdot 240,5 - (2 \cdot 210,6 + 205) =$
- $= -145,2 \text{ Дж/моль} = -0,1452 \text{ кДж/моль}$

Энергия Гиббса

- В качестве критерия самопроизвольности процессов в открытых и закрытых системах вводится новая функция состояния системы энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)
- Изменение энергии Гиббса можно рассчитать:
 - 1) по первому следствию из закона Гесса.
 - $\Delta G_{\text{реакции}} = \sum n \Delta G^0 (\text{продуктов р-ции}) - \sum n \Delta G^0 (\text{исходных в-в})$
 - $[\Delta G^0]$ -стандартное изменение энергии Гиббса, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
 - 2) по уравнению Гиббса-Гельмгольца
 - $$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

Пример 3

- Рассчитать двумя способами изменение энергии Гиббса в реакции
- $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$
- а) по первому следствию из закона Гесса
- $\Delta G_{\text{реакции}} = 2\Delta G^0_{\text{NO}_2} - (2\Delta G^0_{\text{NO}} + \Delta G^0_{\text{O}_2})$
- $\Delta G_{\text{реакции}} = 2 \cdot 58,1 - 2 \cdot 86,7 = -69,8 \text{ кДж}$
- б) по уравнению Гиббса-Гельмгольца $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$
- ($\Delta H_{\text{реакции}}$, $\Delta S_{\text{реакции}}$ см примеры 1,2)
- $\Delta G_{\text{реакции}} = -113,2 - 298,15 \cdot (-0,1452) =$
- $-69,9 \text{ кДж}$
- $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$, реакция протекает самопроизвольно
- но в стандартных условиях.

Второе начало термодинамики

В изолированных системах самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии.

Всякий самопроизвольный процесс сопровождается убылью энергии Гиббса

Принцип энергетического сопряжения

В биологической химии важную роль играет принцип энергетического сопряжения, заключающийся в том, что энергия, необходимая для протекания эндэргонической реакции, поступает за счет осуществления экзэргонической реакции, причем в этих двух реакциях присутствует общее вещество, называемое **интермедиатом**.

Наиболее распространенной экзэргонической реакцией, вступающей в энергетическое сопряжение в условиях организма, является гидролиз АТФ, сопровождающийся переносом остатка фосфорной кислоты на другой субстрат. Например, при образовании сложного эфира глюкозы и фосфорной кислоты одновременно протекают 2 реакции:

Принцип энергетического сопряжения

- В биохимии процессы, для которых $\Delta G < 0$ называются экзэргоническими, $\Delta G > 0$ - эндэргоническими
- $\text{АТФ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{АДФ} + \text{H}_3\text{PO}_4$; $\Delta G < 0$, экзэргоническая реакция
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{глюкозо-6-фосфат}$; $\Delta G > 0$, эндэргоническая реакция

Суммарное уравнение данного процесса можно представить следующим образом:



Изменение энергии Гиббса будет равно $\Delta G^0 = -29,2 + 13,1 = -16,1$ кДж.

Принцип энергетического сопряжения

Образование глюкозо-6-фосфата из глюкозы возможно, следовательно, только в результате энергетического сопряжения с экзэргонической реакцией, сопровождающейся уменьшением энергии Гиббса. Интермедиатом в этой реакции является фосфорная кислота.

Калорийность пищевых продуктов

- Исследования показывают, что живой организм не продуцирует новую энергию, что первое начало термодинамики можно применять для описания энергетического состояния живых систем со следующей формулировкой: все виды работ в организме совершаются за счет эквивалентного количества энергии, выделяющейся при окислении питательных веществ.
- Калорийность- количество энергии, выделяемое при окислении 1 грамма пищевого продукта.
- Калорийность пищевых продуктов определяется на основании методов термохимии.
- Калорийность белков, углеводов ~ 17 кдж/г; жиров ~ 39 кдж/г

Химическая кинетика

- Химическая кинетика — раздел химии, изучающий скорость и механизмы химических реакций.
- Скорость химической реакции - изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени в единице объема, на единице площади поверхности раздела фаз.

$$\bullet \quad v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

- где ΔC – изменение концентрации реагирующих веществ(-) или продуктов реакции(+), моль/л ; $\Delta \tau$ – промежуток времени, с
- $[v] = \text{моль/л} \cdot \text{с}$

Зависимость скорости химической реакции от различных факторов

-
- а) от концентрации реагирующих веществ
- Закон действующих масс (ЗДМ): скорость гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени их стехеометрических коэффициентов
- $2\text{H}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$
- $v = k c(\text{H}_2)^2 c(\text{O}_2)$ - кинетическое уравнение реакции
-
-

Зависимость скорости химической реакции от различных факторов

- б) от давления. Эта зависимость также подчиняется ЗДМ
- $2\text{H}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$
- $v = k p(\text{H}_2)^2 p(\text{O}_2)$ - кинетическое уравнение реакции, где p - парциальное давление газов
- в) от агрегатного состояния реагирующих веществ. Скорость гетерогенной химической реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ, находящихся в твердом виде.
- $\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{газ}) = \text{CO}_2(\text{газ})$
- $v = k c(\text{O}_2)$ - кинетическое уравнение реакции

Зависимость скорости химической реакции от различных факторов

- г) от температуры
- Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства химических реакций возрастает в 2- 4 раза

- $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\Delta T/10}$

- или

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где $k(T_2)$, $k(T_1)$, v_{T_2} , v_{T_1} - константы скорости реакции и скорость реакции при температуре T_2 и T_1 ,

γ – температурный коэффициент

Энергия активации

- Скорость химической реакции определяется числом столкновений молекул друг с другом за единицу времени. Однако не все столкновения приводят к взаимодействию частиц. Только часть из них оказывается эффективной. Это можно объяснить с помощью теории активации, которая утверждает, что реагируют лишь те молекулы или частицы, энергия которых не ниже некоторого предела E , называемого энергией активации. *Энергия активации* - это дополнительная энергия, которую следует сообщить реагирующим молекулам, чтобы между ними произошел акт химического взаимодействия.
- Чем ниже энергия активации, тем в меньшей степени скорость реакции зависит от температуры.

Зависимость скорости химической реакции от различных факторов

- д) от катализатора
- ***Катализом*** называется изменение скорости реакции с помощью особых веществ-катализаторов, которые, участвуя в процессе, к окончанию реакции остаются химически неизменными. Действие катализатора основано на образовании между ним и компонентами реакции промежуточных соединений, энергия активации которых существенно ниже энергии активации некаталитической реакций

Виды катализа

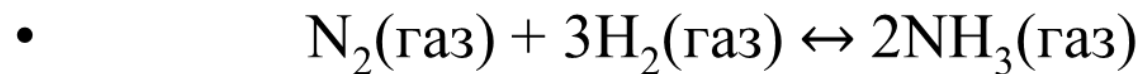
- Виды катализа: гомогенный, гетерогенный, кислотно-основной, автокатализ.
- Биологические катализаторы- это ферменты.
Уравнение ферментативной реакции в общем виде:
- $E+S \leftrightarrow ES \leftrightarrow P + E$, где E- фермент, S-субстрат, ES – фермент-субстратный комплекс, P – продукт ферментативной реакции.
- Пример ферментативной реакции
 - $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{каталаза}} \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Кинетические признаки реакций

- а) молекулярность реакции (М) - суммарное число молей исходных веществ, участвующих в акте химического взаимодействия
- 1. $2\text{H}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ}); \quad \text{M}=3$
- 2. $\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{газ}) = \text{CO}_2(\text{газ}); \quad \text{M}=2$
- б) порядок реакции (формальный, П) равен сумме показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции
- $\vartheta = k c(\text{H}_2)^2 c(\text{O}_2); \quad \text{П} = 2+1 = 3; \text{П}(\text{H}_2) = 2;$
 $\text{П}(\text{O}_2) = 1$
- $\vartheta = k c(\text{O}_2); \quad \text{П} = 1$

Химическое равновесие

- Обратимые реакции-это реакции, протекающие в соответствии с уравнением одновременно в прямом и обратном направлениях.
- В момент равновесия $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$, $\Delta G = 0$
- *ЗДМ* для обратимого процесса: отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций реагирующих веществ в степени их стехеометрических коэффициентов есть величина постоянная при данной температуре и называется константой химического равновесия



- $$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$