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. *В*нутренняя 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 ($V = const$), $\Delta V = 0$, 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 = 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.* $Qp = \Delta H$
- 2.Для изохорного процесса (V= 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
- $2H_2(г) + O_2(г) = 2H_2O(ж)+572кДж$

Термохимия

- $2H_2(г) + O_2(г) = 2H_2O(ж)$; $\Delta H = -572$кДж
- $Q = -\Delta H$ - экзотермический процесс (сопровождается выделением теплоты во внешнюю среду, энтальпия системы при этом понижается);
- б)эндотермический
- $N_2(г) + O_2(г) = 2NO(г) - 91{,}3$кДж
- $N_2(г) + O_2(г) = 2NO(г)$; $\Delta H = 91{,}3$кДж
- $-Q = \Delta H$ – 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

- $\Delta H_{реакции} = \Sigma n \Delta H^0_f$(продуктов р-ции)- $\Sigma n \Delta H^0_f$(исходныхв-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

- $\Delta H_{реакции} = \Sigma n \Delta H^0_{сгорания}$ (исходных в-в) - $\Sigma n \Delta H^0_{сгорания}$ (продуктов р-ции)

.

Энтальпия образования. Энтальпия сгорания

- Энтальпия образования ΔH^0_f (стандартная теплота образования)- это тепловой эффект реакции образования сложного соединения из простых веществ в стандартных условиях(Т = 298,15 К, Р=101,3 кПа).
- Энтальпия сгорания $\Delta H^0_{\text{сгорания}}$(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.

Пример1

Рассчитать изменение энтальпии для реакции по первому следствию из закона Гесса

- $2NO(г) + O_2(г) = 2NO_2(г)$
- Согласно первого следствия из закона Гесса
- $\Delta H_{реакции} = 2\Delta H^0_{NO2} - (2\Delta H^0_{NO} + \Delta H^0_{O2})$
- $\Delta H_{реакции} = 2 \cdot 33,8 – 2 \cdot 90,4 = -113,2 кДж$
- $\Delta H < 0$, 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 = ΣnS^0(продуктов р-ции) - ΣnS^0(исходных в-в)
- S^0 - табличные значения

Пример 2

- Рассчитать изменение энтропии в реакции
- $2NO(г) + O_2(г) = 2NO_2(г)$
- Согласно первого следствия из закона Гесса
- $\Delta S_{реакции} = 2S^0_{NO2} - (2S^0_{NO} + S^0_{O2})$
- $\Delta S_{реакции} = 2 \cdot 240,5 – (2 \cdot 210,6 + 205) =$
- = -145,2 Дж/моль = - 0,1452кДж/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.
- $\Delta G_{реакции} = \Sigma n \Delta G^0$ (продуктов р-ции) - $\Sigma n \Delta G^0$(исходных в-в)

  $[\Delta G^0]$-стандартное изменение энергии Гиббса, $\frac{кдж}{моль}$
- 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
- $2NO(г) + O_2(г) = 2NO_2(г)$
- а)по первому следствию из закона Гесса
- $\Delta G_{реакции} = 2\Delta G^0_{NO_2} - (2\Delta G^0_{NO} + \Delta G^0_{O_2})$
- $\Delta G_{реакции} = 2 \cdot 58,1 – 2 \cdot 86,7 = - 69,8$ кДж
- б)по уравнению Гиббса-Гельмгольца $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$
- ($\Delta H_{реакции}$, ΔS реакции см примеры 1,2)
- ΔG реакции = $-113,2 – 298,15 \cdot (-0,1452) =$
- - 69,9кДж
- ΔG реакции < 0, реакция протекает самопроизволь-
- 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
- $АТФ + H_2O \rightarrow АДФ + H_3PO_4$; $\Delta G < 0$, экзэргоническая реакция
- $C_6H_{12}O_6 + H_3PO_4 \rightarrow$ глюкозо-6-фосфат; $\Delta G > 0$, эндэргоническая реакция

Суммарное уравнение данного процесса можно представить следующим образом:

Глюкоза + АТФ → Глюкозо-6-фосфат + АДФ

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.

$$\vartheta = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

- где ΔC – изменение концентрации реагирующих веществ(-) или продуктов реакции(+), моль/л ; $\Delta\tau$ – промежуток времени, с
- $[\vartheta]$ = моль/л · 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
- $2H_2$(газ) + O_2 (газ) = $2H_2O$(газ)
- $\vartheta = k\ c(H_2)^2\ c(O_2)$ - кинетическое уравнение
- реакции
-

Зависимость скорости химической реакции от различных факторов

- б) от давления. Эта зависимость также подчиняется ЗДМ
- $2H_2$(газ) + O_2 (газ) = $2H_2O$(газ)
- $\vartheta = k\, p(H_2)^2\, p(O_2)$ - 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.
- C(тв) + O_2(газ) = CO_2(газ)
- $\vartheta = k\, c(O_2)$ - 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
- $\frac{\vartheta_{T_2}}{\vartheta_{T_1}} = \gamma^{\Delta T/10}$
- или $\frac{k_{(T_2)}}{k_{(T_1)}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$

где $k(T_2)$, $k(T_1)$, ϑ_{T_2}, ϑ_{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 Е, называемого энергией активации. ***Энергия активаци***и - 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-основный, 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
  - $2H_2O_2 \xrightarrow{\text{каталаза}} O_2 + 2H_2O$

Кинетические признаки реакций

- а) молекулярность реакции(М)- суммарное число молей исходных веществ, участвующих в акте химического взаимодействия
- 1. $2H_2$(газ) + O_2 (газ) = $2H_2O$(газ); М=3
- 2. С(тв) + O_2(газ) = CO_2(газ); М= 2
- б) порядок реакции(формальный, П) равен сумме показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции
- $\vartheta = k\, c(H_2)^2\, c(O_2)$; П = 2+1 = 3; П($H_2$) = 2; П($O_2$) = 1
- $\vartheta = k\, c(O_2)$; П = 1

Химическое равновесие

- Обратимые реакции-это реакции, протекающие в соответствии с уравнением одновременно в прямом и обратном направлениях.
- В момент равновесия $\vartheta_{пр} = \vartheta_{обр}$, $\Delta G = 0$
- ***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
- $N_2(газ) + 3H_2(газ) \leftrightarrow 2NH_3(газ)$
- $$К\ равн = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$