

The background is a dark, almost black space filled with intricate, glowing patterns of orange and red. These patterns consist of numerous thin, intersecting lines and clusters of small, bright particles, creating a sense of dynamic energy and complexity. The overall effect is reminiscent of a molecular simulation or a complex network of interactions.

# **Химическая термодинамика**

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

# Основные термодинамические понятия



**Окружающая среда** – это все, что находится в прямом или косвенном контакте с системой.

**Система** – это отдельное тело или группу тел, фактически или мысленно отделенных от окружающей среды.

# 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** - *const* всех свойств во времени и отсутствие потока вещества и энергии в системе
- **Стационарное состояние** - *const* свойств во времени и непрерывный обмен веществом и энергией между системой и окружающей средой
- **Переходное состояние** - изменение свойств системы во времени

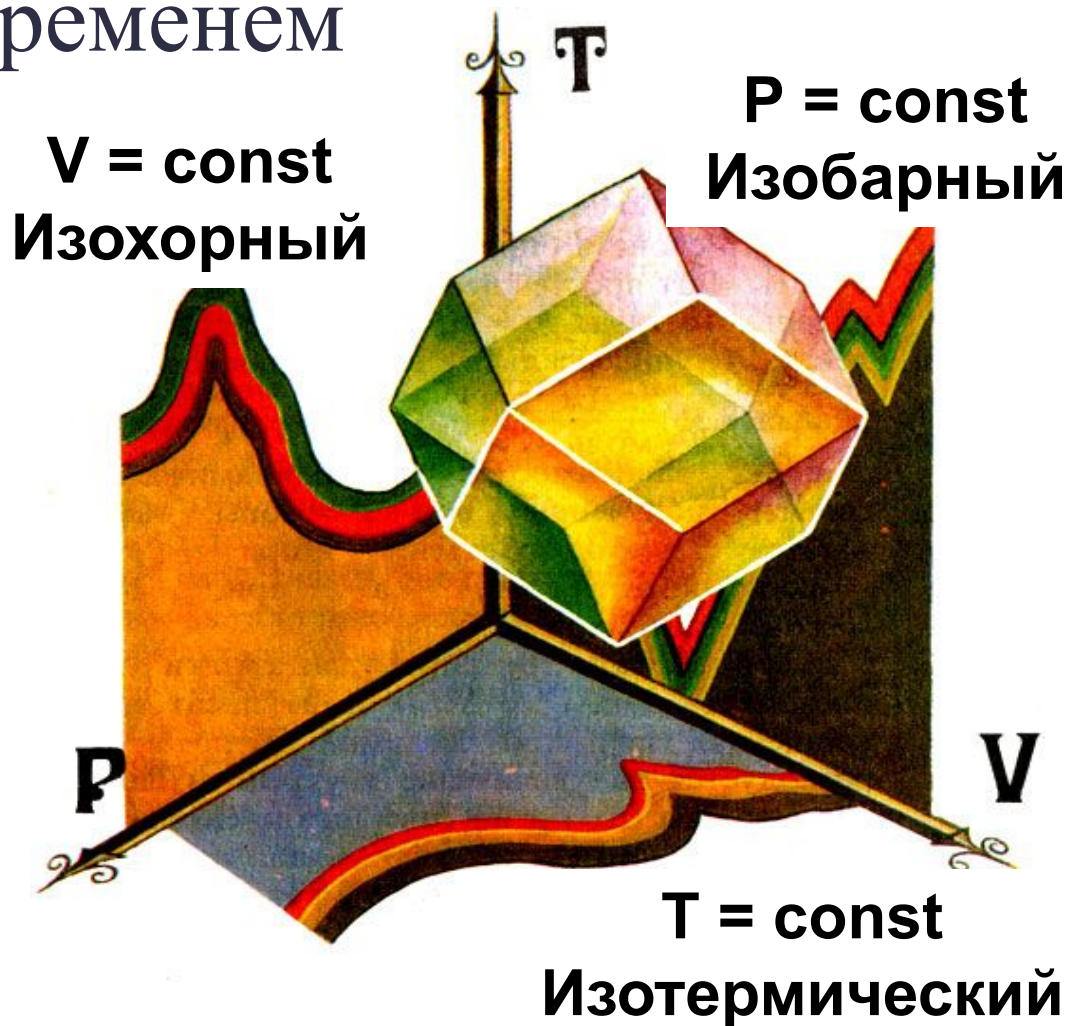
Совокупность всех физических и химических свойств системы называют **состоянием системы**.

Его характеризуют термодинамическими параметрами, которые бывают:

- **Интенсивные** — которые не зависят от массы (температура, давление, плотность, концентрация).
- **Экстенсивные** - зависящие от массы (объём, масса, внутренняя энергия, энтальпия и др.).

# Термодинамический процесс -

изменение термодинамических параметров системы со временем





# ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

```
graph TD; A[ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ] --> B[Кинетическая энергия движущихся молекул]; A --> C[Потенциальная энергия взаимодействия молекул];
```

Кинетическая энергия  
движущихся молекул

Потенциальная энергия  
взаимодействия молекул

Измерить  $U$  нельзя, поскольку невозможно лишить материю движения. Можно оценить лишь изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ):  $\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$

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 ( $Q$ )** - хаотический вид передачи энергии

**Работа ( $W$ )** – направленный вид передачи энергии

Экстенсивные параметры [Дж/моль].

Работа и теплота являются функциями процесса, зависят от пути процесса.



# Первое начало термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

# Формулировки

1. Энергия не возникает **из ничего** и не исчезает, она **превращается** из одного вида в другой в строго эквивалентных количествах.



2. Энергия изолированной системы постоянна.

3. Вечный двигатель I рода невозможен, т.е. 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

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

Изотермические процессы ( $T = \text{const}$ ):  $U = \text{const}$ , то  $\Delta U = 0$ .  
 $Q_T = W$

Изохорные процессы ( $V = \text{const}$ ):  $V = \text{const}$ , то  $\Delta V = 0$ .  
 $Q_V = \Delta U$

Изобарные процессы ( $p = \text{const}$ ):

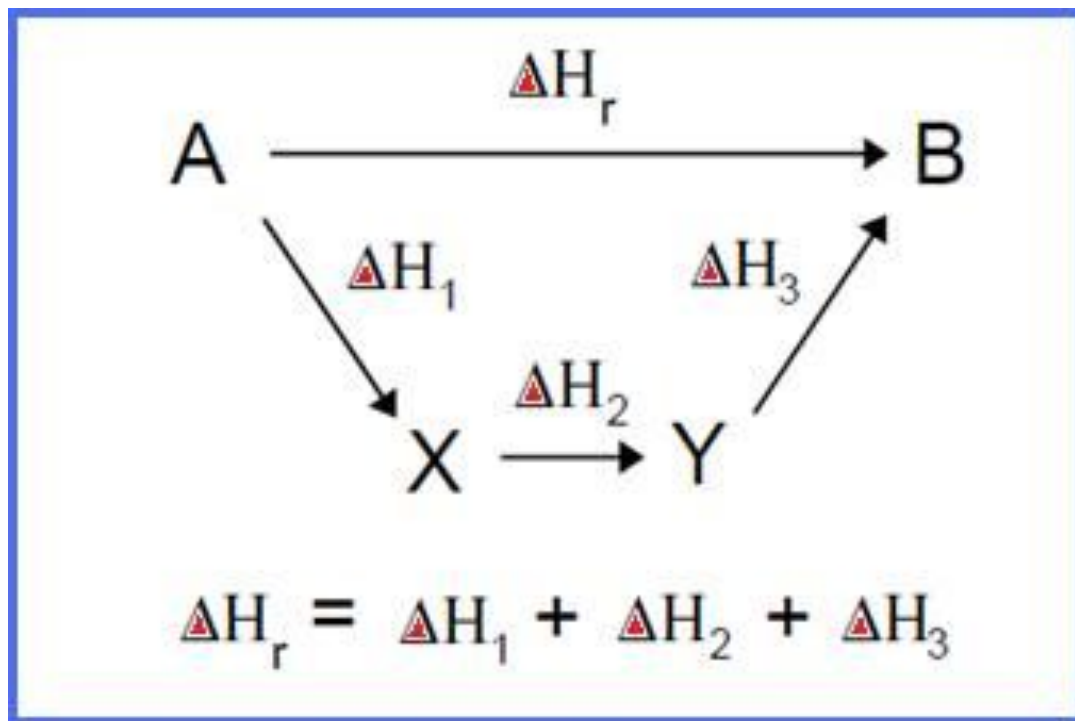
$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$$

# Закон Гесса

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а зависит только начальным и конечным состоянием системы



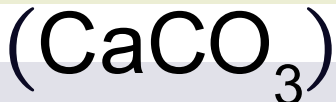
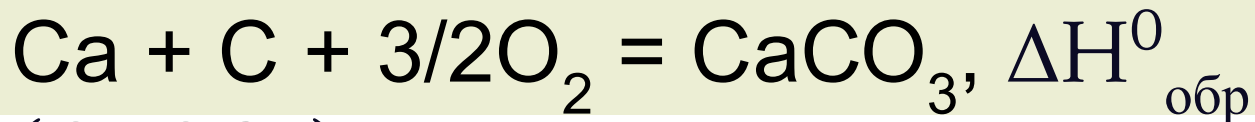
Г.И. Гесс  
(1802 – 1850)



# Следствия из закона Гесса

$$1. \Delta H_{\text{р-ии}} = \sum \nu \Delta H^{\circ}_{\text{обр(прод)}} - \sum \nu \Delta H^{\circ}_{\text{обр(исх)}}$$

Стандартной энтальпией образования ( $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ ) - тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ в стандартных условиях.



Стандартные энтальпии образования простых веществ в устойчивом агрегатном состоянии равны нулю.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{N}_2) = 0; \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{O}_2) = 0; \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{O}_3) \neq 0$$



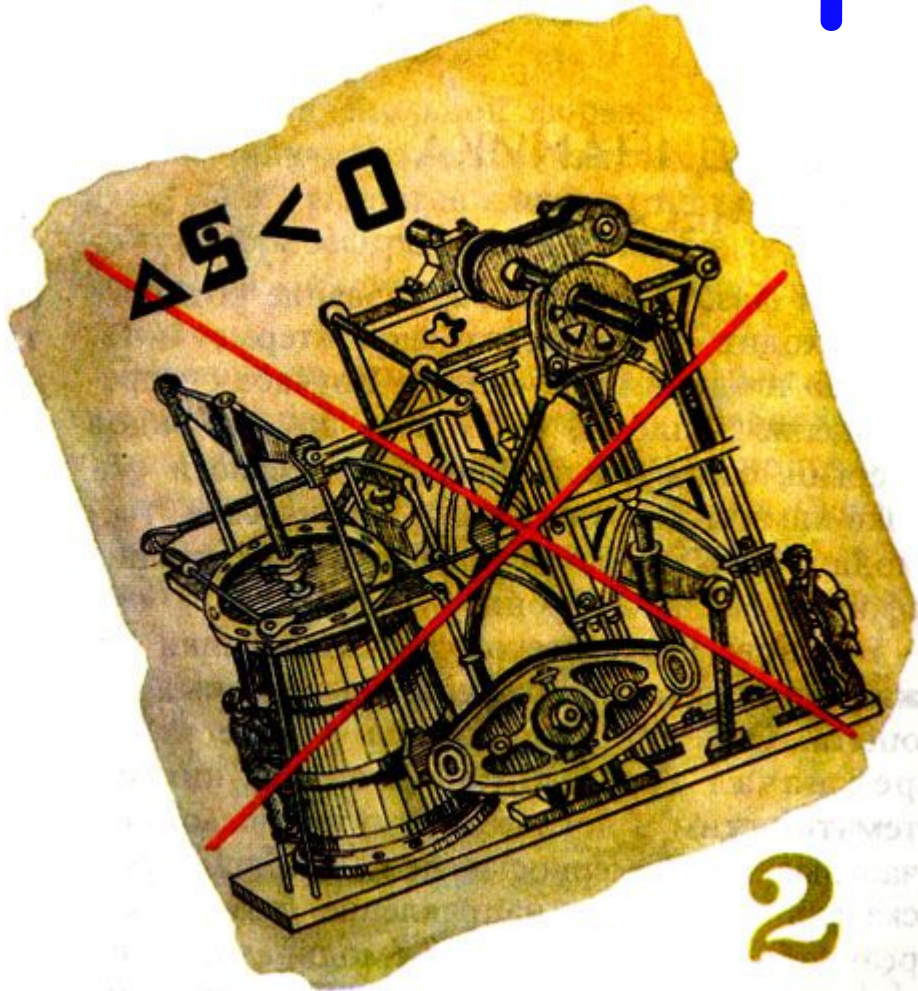
$$2. \Delta H_{p-ии} = \sum \nu \Delta H^0_{\text{сгор(исх)}} - \sum \nu \Delta H^0_{\text{сгор(прод)}}$$

**Стандартная энтальпия сгорания ( $\Delta H^0_{\text{сгор}}$ )** - тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции сгорания в атмосфере кислорода 1 моля вещества до высших оксидов.

Стандартные энтальпии сгорания высших оксидов равны нулю.

$$\Delta H^0_{\text{сгор}}(\text{CO}_2) = 0; \Delta H^0_{\text{сгор}}(\text{CO}) \neq 0$$

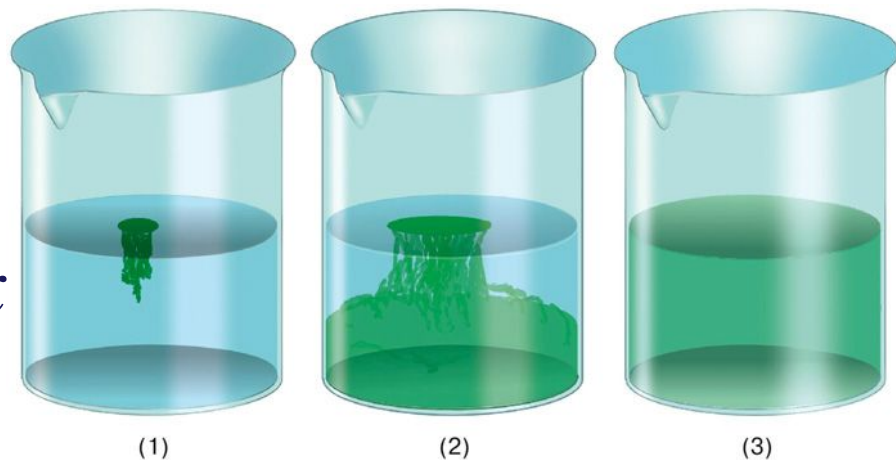
# Второе начало термодинамики



I закон термодинамики дает данные лишь о тепловом выделении и говорит о превращении одной формы энергии в другую.

II закон термодинамики дает возможность определить направление самопроизвольного процесса и пределы его протекания.

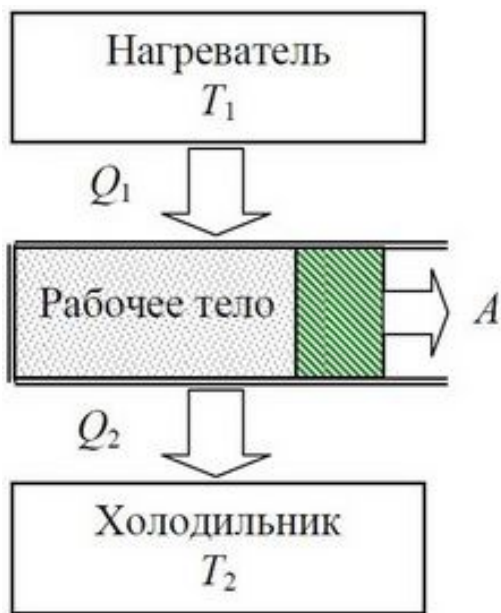
*Самопроизвольный – процесс, который совершается без внешних воздействий на систему.*



Чернила постепенно окрашивают воду в сосуде.  
Обратный переход из состояния (3) в состояние (1) или (2) невозможен

# Формулировки второго закона термодинамики

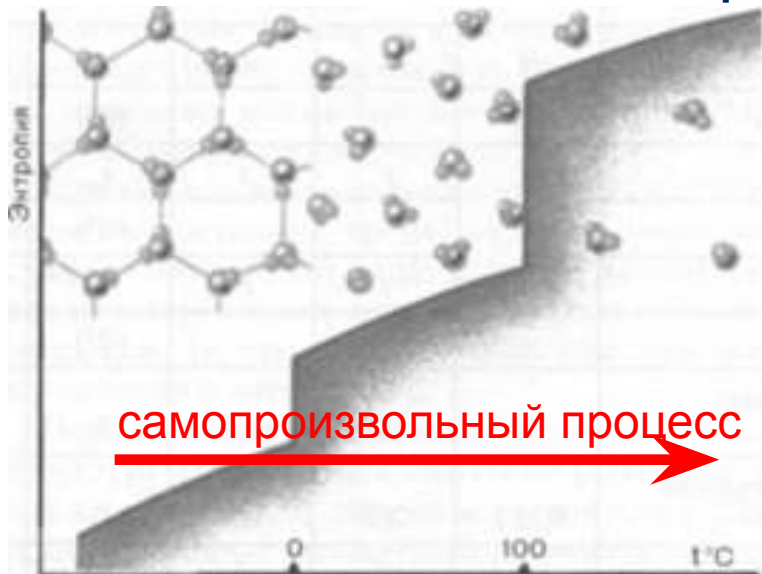
Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему (Клаузиус).



**Вечный двигатель II рода невозможен**, т.е. нельзя изобрести тепловую машину, превращающую всю теплоту в работу, без передачи части ее холодильнику (В. Оствальд).

# Энтропия (S)

$$S_{\text{льда}} < S_{\text{жид-ти}} < S_{\text{пара}}$$



- 1) мера беспорядка системы
- 2) критерий направленности процессов в изолированной системе

Самопроизвольные процессы происходят в направлении увеличения энтропии системы:

$$S > 0$$

- 3) функция состояния

$$\Delta S^0_{\text{р-ии}} = \sum \nu S^0_{\text{(прод)}} - \sum \nu S^0_{\text{(исх)}}$$

# Термодинамические потенциалы

критерии направленности процессов **в открытой**

**и закрытой системах:**

энергия Гиббса ( $\Delta G_{P,T}^0 < 0$ )

энергия Гельмгольца ( $\Delta A_{V,T}^0 < 0$ )

Расчет энергии Гиббса:

1)

$$\Delta G_{p-цмш}^0 = \sum \nu \Delta G_{прод}^0 - \sum \nu \Delta G_{исх}^0$$

2) По уравнению Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G_{p-цмш}^0 = \Delta H_{p-цмш}^0 - T \cdot \Delta S_{p-цмш}^0$$

3) По уравнению изотермы:

$$\Delta G_{p-цмш}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, называются **экзергоническими** реакциями.

Биохимические реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, называются **эндергоническими**, и они не возможны без внешнего подвода энергии.

В живых организмах эндергонические реакции происходят за счет их сопряжения с экзергоническими реакциями.



# Кинетика и катализ



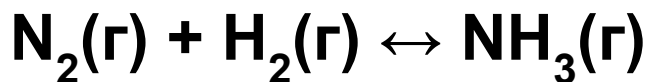
1. **Какие** процессы могут происходить? (т.д.)
2. Происходит **ли** процесс в данных условиях?  
**Как** происходят процессы, **которые** происходят?

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

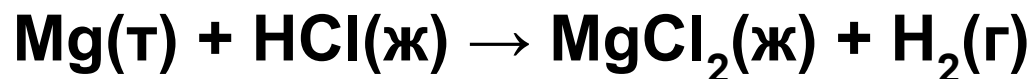
Химические реакции

```
graph TD; A[Химические реакции] --> B[Гомогенные]; A --> C[Гетерогенные];
```

Гомогенные



Гетерогенные



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

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$v_{\text{гет}} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

# **Факторы, влияющие на скорость**

- **Природа реагирующих веществ.**
- **Концентрация реагирующих веществ.**
- **Температура.**
- **Площадь соприкосновения реагирующих веществ.**
- **Присутствие катализаторов или ингибиторов.**

- концентрация (давление) реагирующих веществ

## Закон действующих масс (К. Гульдберг и П. Вааге)

Скорость хим. реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, в степени их стехиометрических коэффициентов.

для реакции  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$v = k \cdot C_A^\alpha C_B^\beta$$

$k$  – константа скорости реакции, **равна скорости при единичных концентрациях реагентов**. Зависит от природы реагентов, катализатора и температуры реакции.

$\alpha$ ,  $\beta$  – порядок реакции по веществу А, В.

$(\alpha + \beta)$  – общий порядок реакции.

**Порядок реакции определяет зависимость скорости от концентрации. Определяется экспериментально.**

Для гомогенного процесса:



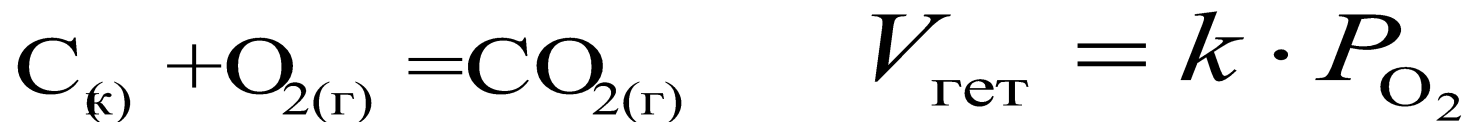
Кинетическое уравнение химической реакции

Общий порядок равен:  $n = 2 + 1 = 3$ .

Для одностадийных процессов  $n \leq 3$ .

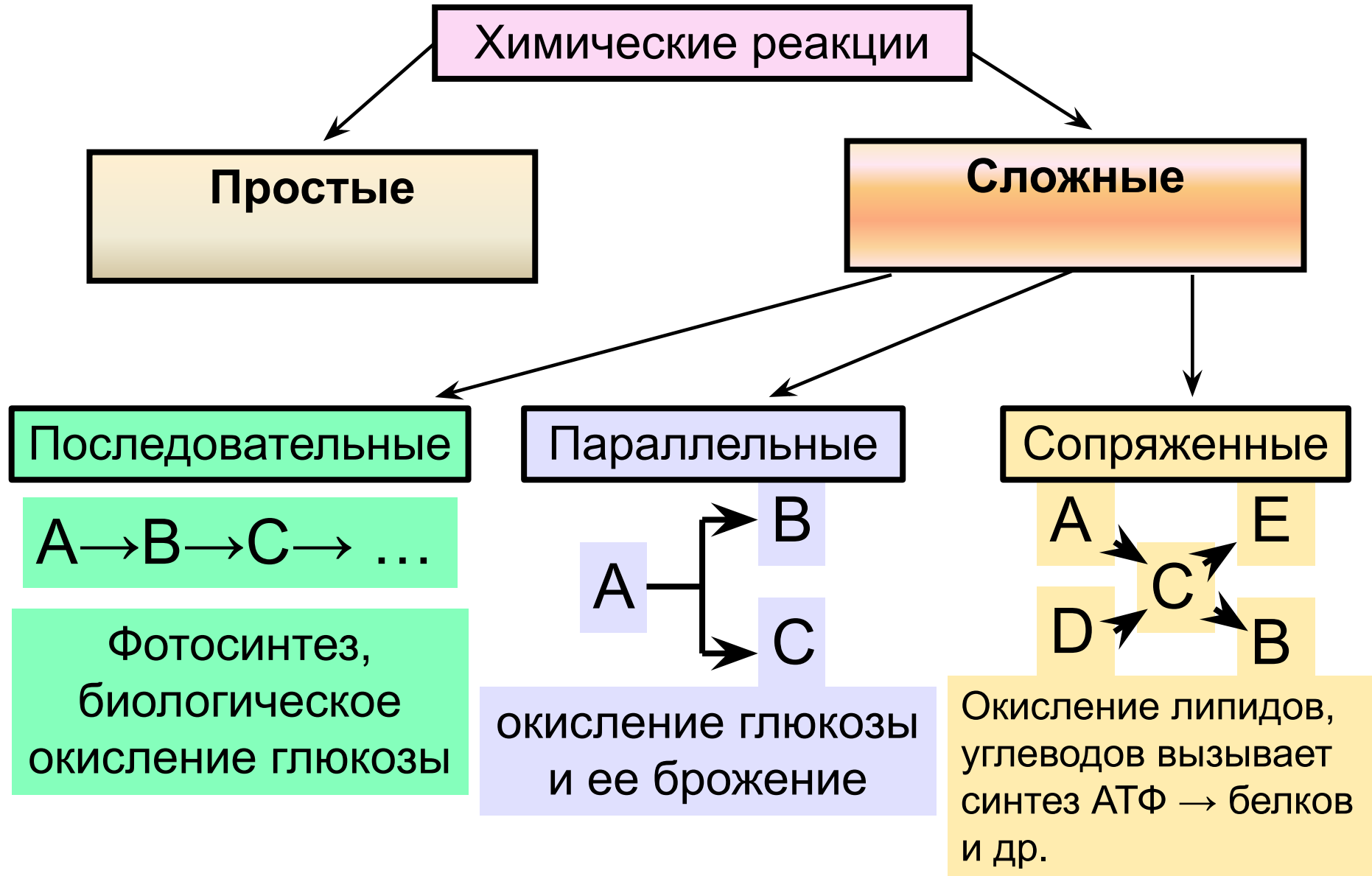
При большем порядке реакции протекают в несколько стадий.

Для гетерогенного процесса:



Концентрационные кинетические зависимости определяются **механизмом реакции.**

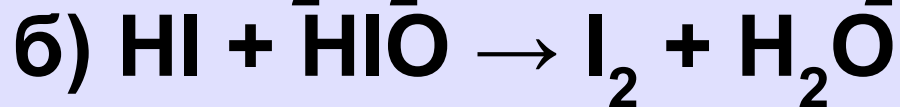
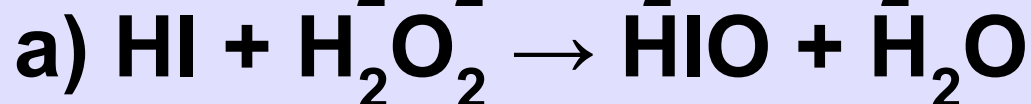
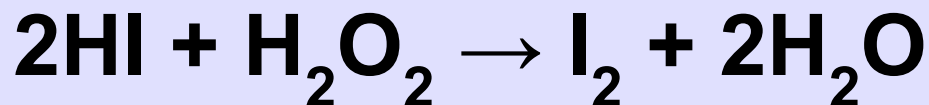
# Механизм – совокупность стадий. По механизму протекания



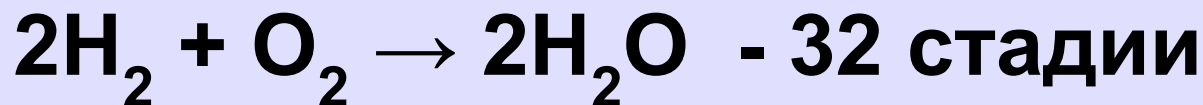
**Простые реакции – одна стадия;  
стехиометрическое уравнение отражает  
реальный ход процесса**



**Сложные реакции – несколько стадий;**



**HIO – промежуточное соединение  
стехиометрическое уравнение не отражает  
реальный ход процесса**



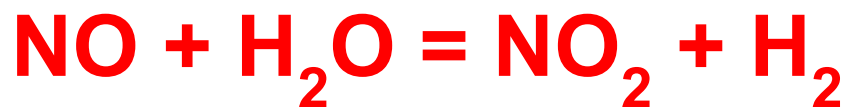
Механизм процесса характеризует **молекулярность реакции** - число молекул(частиц), участвующих в элементарном акте реакции.

Реакции делятся на:

- Мономолекулярные:



- Бимолекулярные:



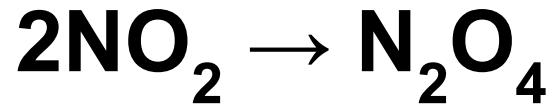
- Тримолекулярные:





Для простых реакций:

**порядок = молекулярности**



**Молекулярность – 2**

$$v = k[\text{NO}_2]^2$$

**Порядок – 2**

Для сложных реакций:

**порядок  $\neq$  молекулярности**

- температура

## Правило Вант – Гоффа:

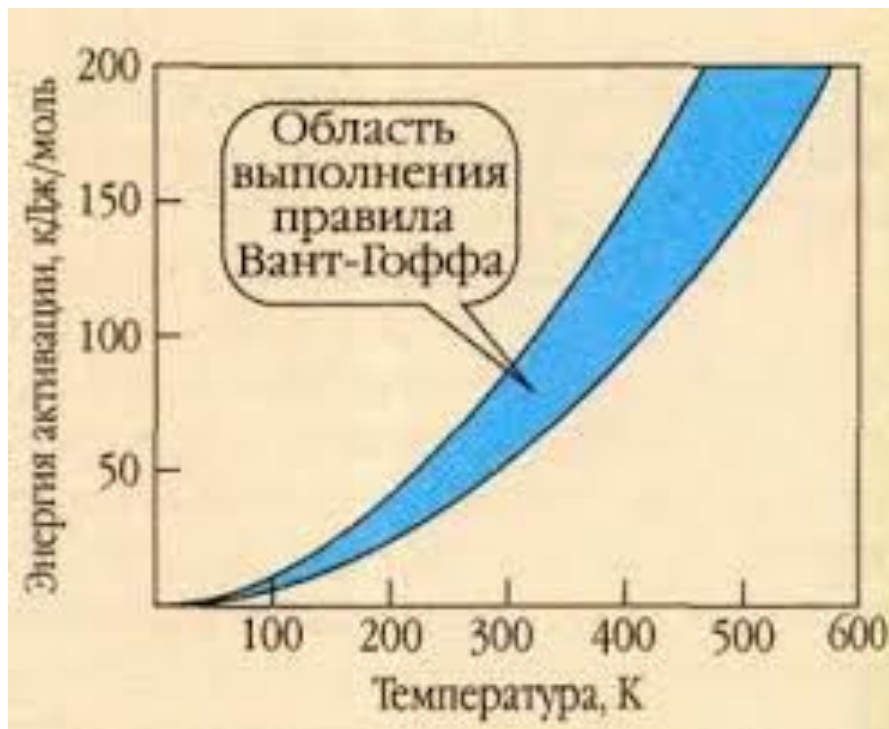
При обычных температурах ( $T < 373 \text{ K}$ ) с повышением ее на каждые  $10^\circ$ , скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза:

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

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



Я. Х. Вант-Гофф



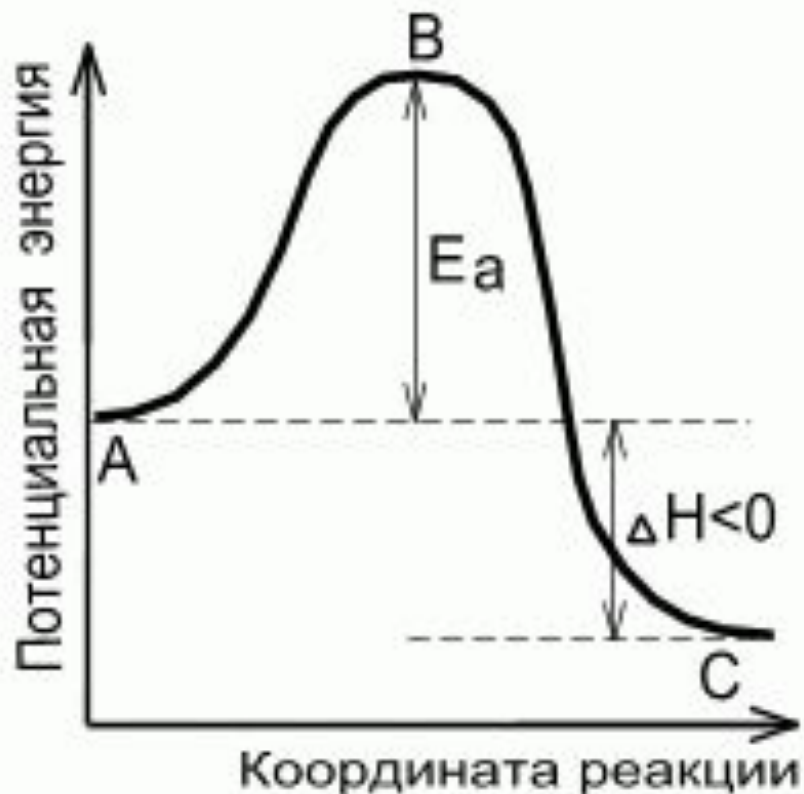
Сванте Аррениус

Уравнение Аррениуса

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

# Энергетическая диаграмма

(энергетический профиль реакции)

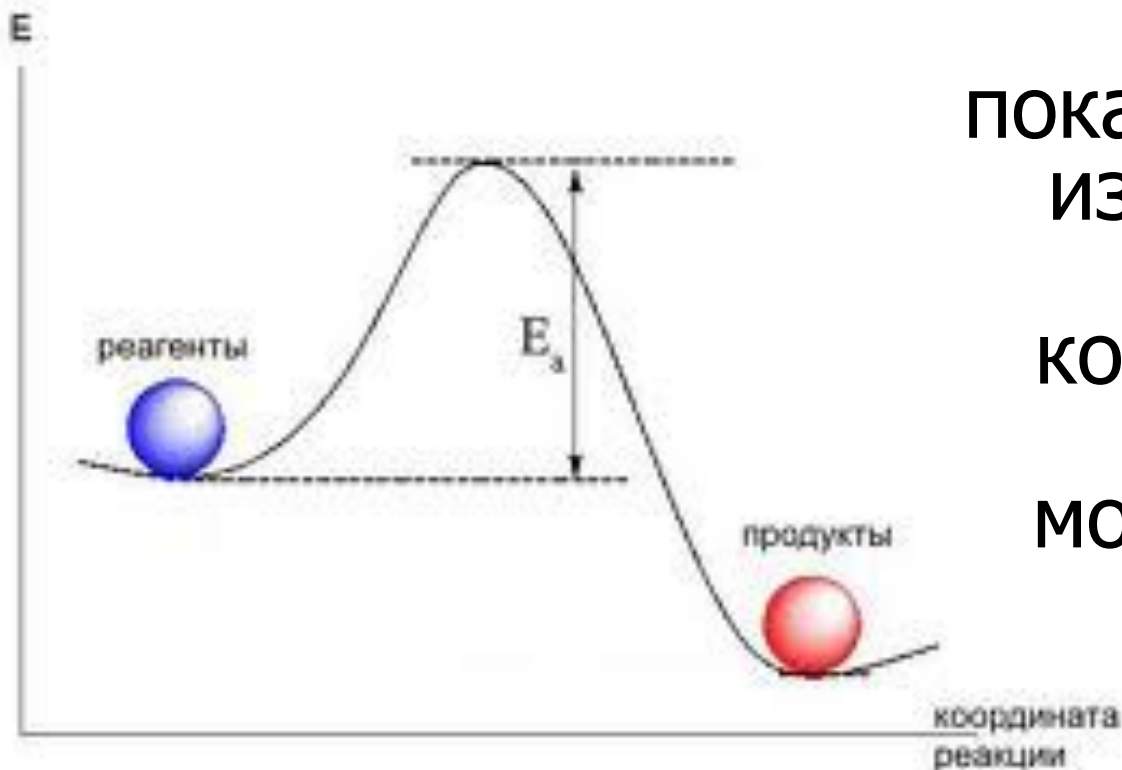


Экзотермическая реакция



Эндотермическая реакция

# Энергия активации ( $E_a$ ) -

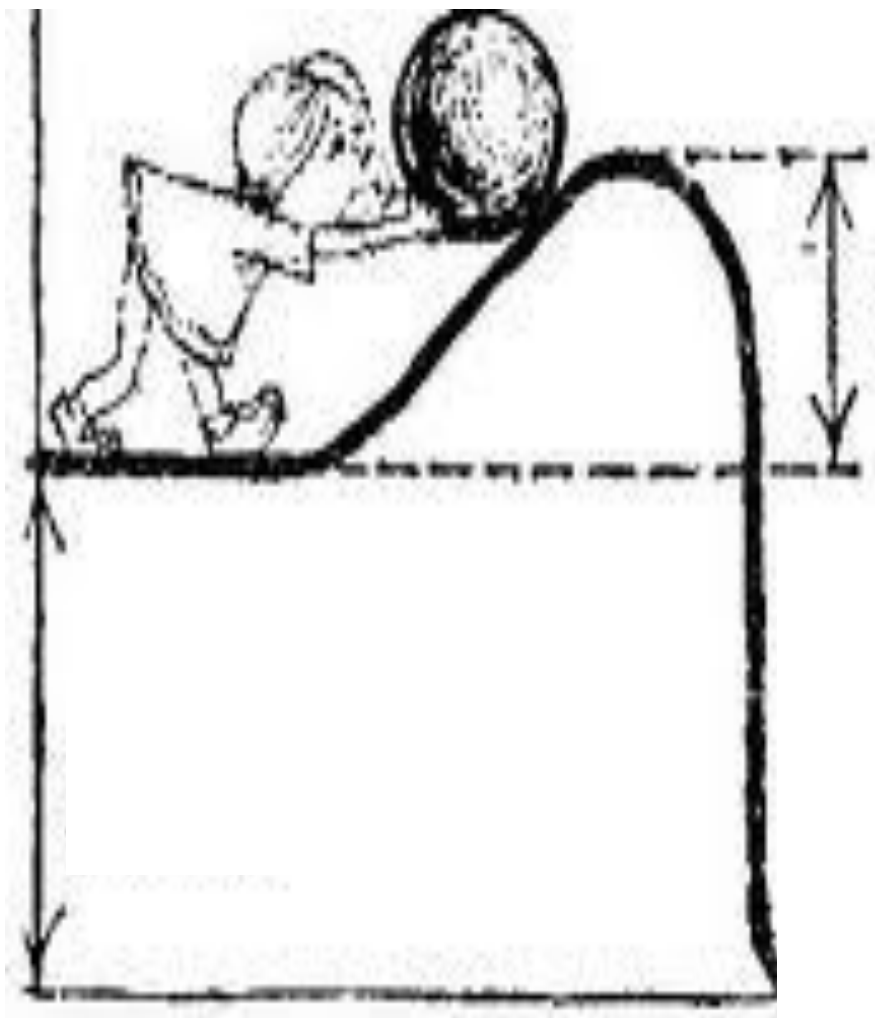


величина, показывающая тот избыток энергии выше средней, которым должны обладать молекулы, чтобы реакция была ВОЗМОЖНОЙ.

## **Зависит:**

- от природы реагирующих веществ,
- катализатора.

**Не зависит** от температуры.



$E_a$

Чем меньше энергия  
активации, тем  
больше скорость  
реакции

- площадь соприкосновения веществ:

*Чем меньше размер поверхности твердых веществ, тем больше площадь соприкосновения реагирующих веществ, тем больше скорость реакции*

*Увеличение площади поверхности соприкосновения достигается:*

- *измельчением веществ;*
- *растворением веществ;*
- *подачей веществ противотоком.*

• присутствие катализаторов или ингибиторов



В. Оствальд

Нобелевская премия

«в признание работ по катализу»

**Катализ** – изменение скорости хим. реакции в присутствии катализаторов

**Катализатор** – вещество, изменяющее скорость реакции, но не входит в состав продуктов



Й. Я. Берцелиус

ввел термин «катализ»

Типы катализа

Положительный

Отрицательный

Автокатализ

Гомогенный

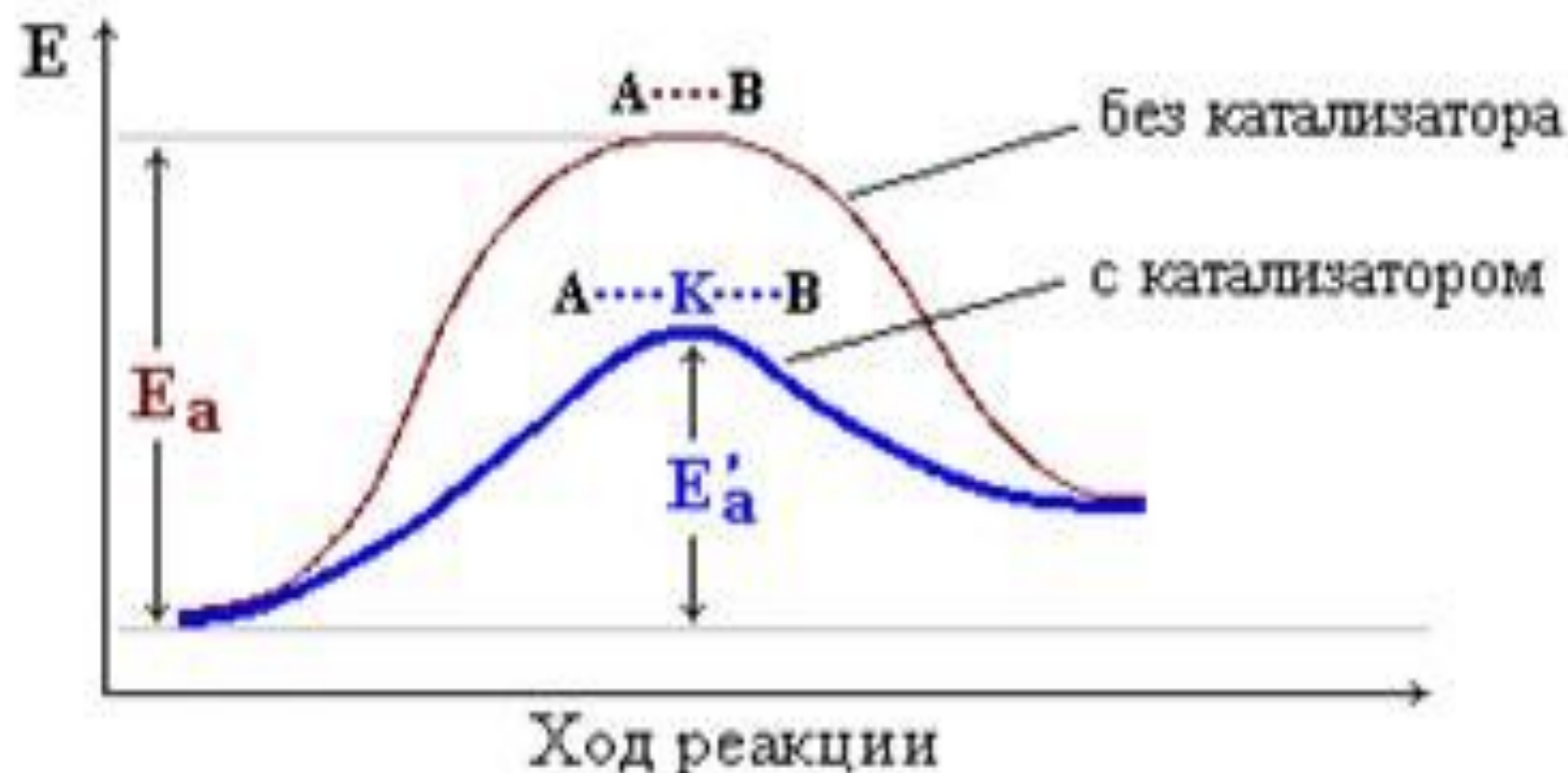
Гетерогенный

Ферментативный



- **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.

Влияние катализатора (К) на энергию активации ( $E_a$ ) реакции  $A+B \xrightarrow{K} AB$



$A \cdots K \cdots B$  - каталитический комплекс

# Ферментативный катализ –

каталитические реакции, протекающие с участием ферментов (пищеварение, брожение спиртов, биологическое окисление).

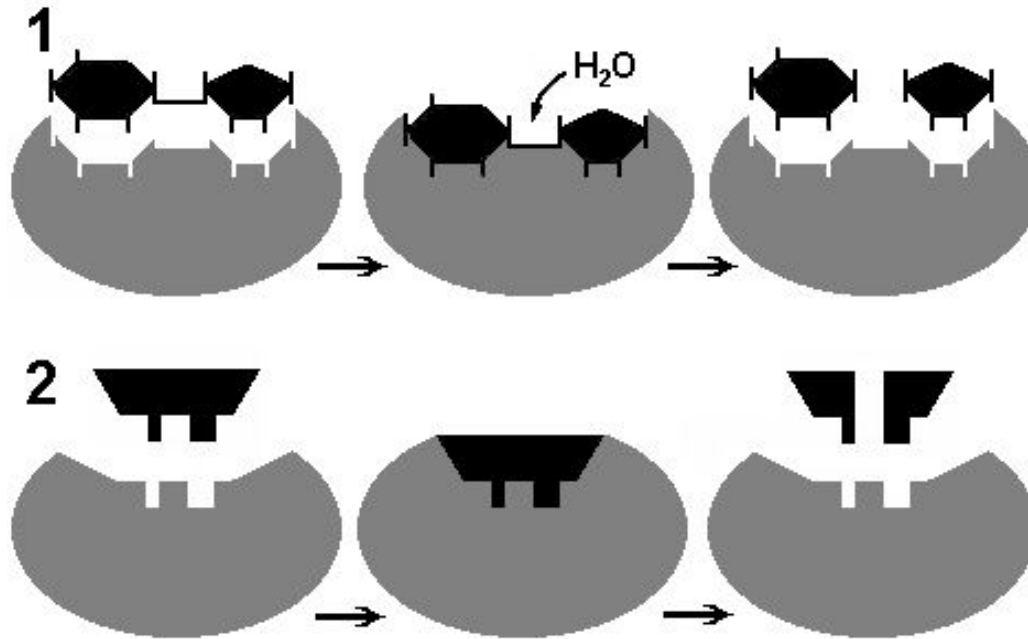
Ферменты – биологические катализаторы белковой природы.

**Ферментативный катализ имеет характерные особенности:**

**1. Высокая каталитическая эффективность.**

Каталитическая активность ферментов превышает активность других катализаторов в тысячи раз.

**2. Высокая специфичность** - свойство изменять скорость реакций одного типа и не влиять на многие другие реакции, протекающие в клетке.



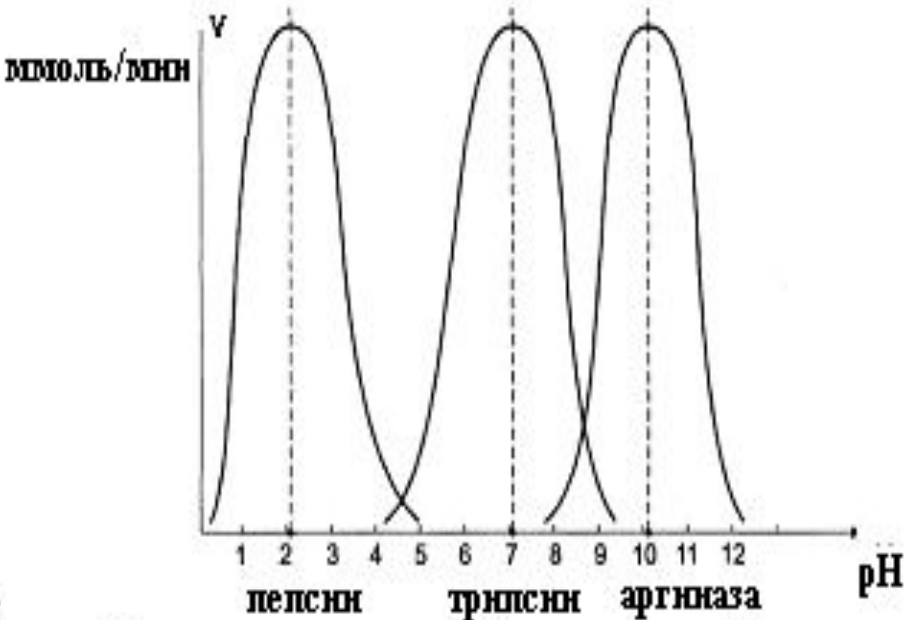
Соответствие фермента и субстрата:  
1 — гипотеза «ключ – замок»;  
2 — гипотеза «рука - перчатка».

**3. Необходимость строго определенных**

**условий:** определенная температура (36 – 38°C) и определенное значение pH.



Зависимость скорости ферментативной реакции от температуры



Зависимость скорости ферментативной реакции от pH

# Кинетика ферментативного катализа



Л. Михаэлис  
(1875-1949)

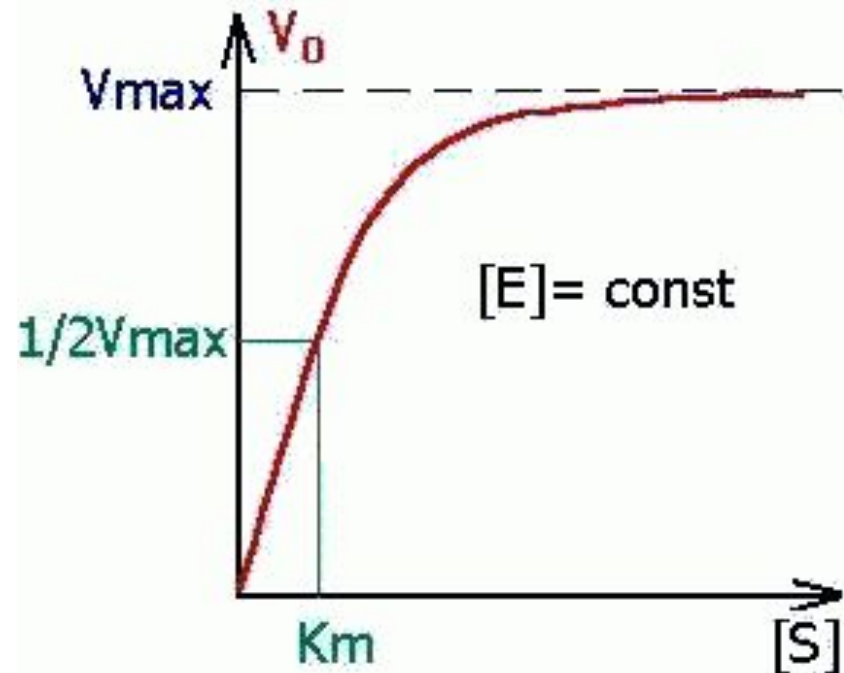
$V_{max}$  – максимальная скорость реакции;

$K_M$  – константа Михаэлиса, численно равна концентрации субстрата, при которой скорость ферментативной реакции равна половине максимальной.

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



М.Л. Ментен  
(1879-1960)



## **$K_M$ зависит:**

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

## **Применение ферментных препаратов**

### **Действие**

### **Название**

Улучшают функцию  
пищеварения

Пепсин, мезим, фестал, панкреатин

Противогнойное

Трипсин, лидаза, химотрипсин

Противовирусное

Рибо- и дезоксирибонуклеаза

Противотромбозное

Плазмин, стрептаза