

# Кафедра химии



Тема лекции:  
Химическая термодинамика и кинетика.  
Химическое равновесие

# Химическая термодинамика



**Термодинамика** – наука об энергетике процессов.

**Термодинамической системой** называется объект природы, состоящий из большого числа молекул и отделенный от других объектов природы реальной или воображаемой границей раздела.

Если система обменивается с окружающей средой массой и теплом, она называется **открытой**.

Если система обменивается с окружающей средой энергией (но не массой!), она называется **закрытой**.

При отсутствии массо- и теплообмена с внешней средой говорят об **изолированной системе** ( $\Delta m = 0$ ,  $\Delta U = 0$ ).

# Первый закон термодинамики



Если отсутствует теплообмен системы с внешней средой, запас ее внутренней энергии остается постоянным.

Сообщенная системе теплота  $Q$  расходуется на рост внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение работы против внешних сил  $A$

$$Q = \Delta U + A$$

Введем новую функцию состояния:

$$H = U + pV,$$



которая больше внутренней энергии на величину работы расширения.

Эта функция состояния ( $H$ ) называется **энтальпией**. При постоянном давлении теплота, подводимая к системе, идет на увеличение ее энтальпии.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Энтальпия эквивалентна внутренней энергии системы при постоянном давлении.



Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ( $\Delta H < 0$ ), реакция называется **экзотермической**. Если повышается ( $\Delta H > 0$ ) – **эндотермической**.



# Второй закон термодинамики



Льюис

Любая система, предоставленная сама себе, в среднем будет изменяться в направлении состояния, отвечающего максимальной вероятности

$$S = k \ln W$$

энтропия

Энтропия ( $\Delta S$ ) – функция, приращение которой равно теплоте  $Q$ , подведенной к системе в обратимом изотермическом процессе, деленной на температуру  $T$ , при которой осуществляется процесс:



$$\Delta S = Q/T$$

Другая формулировка второго начала термодинамики

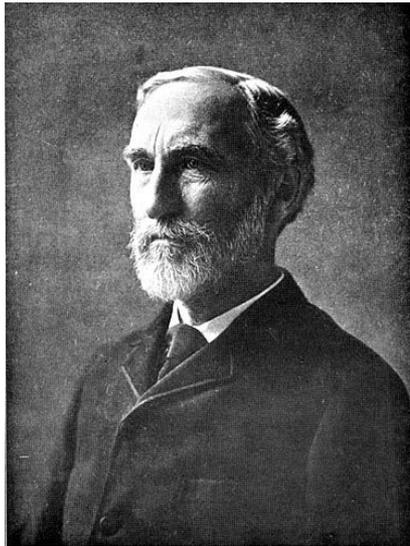
В любом необратимом процессе полная энтропия всех рассматриваемых тел возрастает

$$\Delta S > 0$$

Если в процессе степень беспорядка не изменяется ( $\Delta S = 0$ ), то направление процесса определяется изменением энтальпии, и процесс проходит самопроизвольно в направлении уменьшения энтальпии.

Если в процессе не происходит энергетических изменений ( $\Delta H = 0$ ), то фактором, определяющим направление реакции, является энтропия и процесс пойдет самопроизвольно в направлении, при котором степень беспорядка возрастает, т.е. в сторону увеличения энтропии.

**Энтропия – мера упорядоченности процесса**



Дж. Гиббс  
(1839-1903)

# Свободная энергия Гиббса



В качестве критерия самопроизвольности процессов целесообразно ввести новую функцию состояния, которая учитывает влияние **обоих факторов.**

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

Свободная энергия Гиббса ( $G$ )

**ВАЖНО!**

Как и для других функций состояния, для свободной энергии важно не абсолютное значение функции, а ее изменение в ходе процесса.

# Второе начало термодинамики (определение Гиббса)



В изотермических условиях в системе самопроизвольно могут осуществляться только такие процессы, в результате которых свободная энергия системы уменьшается ( $\Delta G < 0$ ).

В состоянии равновесия свободная энергия системы не меняется ( $G = \text{const}$ ,  $\Delta G = 0$ ).

Свободная энергия Гиббса –  
мера самопроизвольности процесса

# Факторы, определяющие ход процесса

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

| $\Delta H$ | $\Delta S$ | Возможность самопроизвольного процесса |
|------------|------------|--|
| -          | +          | Возможен при любой температуре         |
| -          | -          | Возможен при низких температурах       |
| +          | +          | Возможен при высоких температурах      |
| +          | -          | Процесс невозможен                     |

# Химическая кинетика

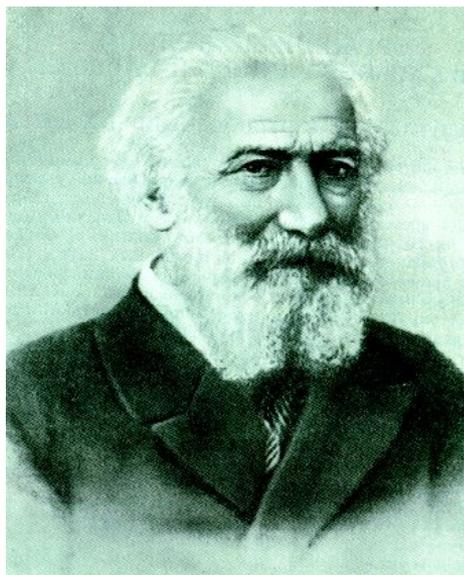
**Кинетика** – наука о механизмах и скоростях химических реакций

$$V_{cp} = \frac{c_2 - c_1}{t_1 - t_2} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \qquad V = \pm \frac{dc}{dt}$$



**Закон действующих масс**

$$V = \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma \cdot \dots$$



**Н.Н. Бекетов**  
(1826-1911)



**Константа скорости реакции**  
равна скорости реакции при  
концентрациях веществ,  
равных 1 моль/л.

Показатели  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  -  
частные порядки реакций

$n = \alpha + \beta + \gamma$  - **общий порядок реакций**

$\alpha + \beta + \gamma \neq a + b + c$

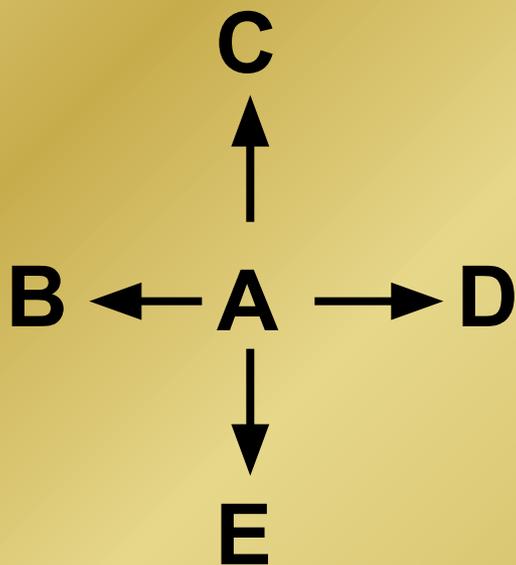
$\gamma$

# Типы химических реакций

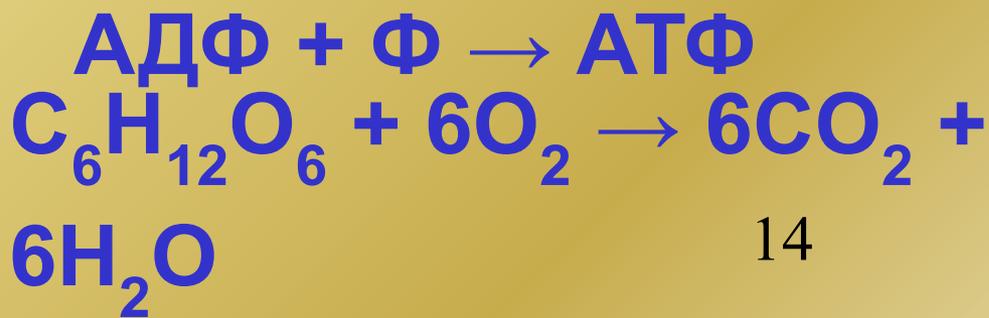
## Последовательные реакции



## Параллельные реакции



## Сопряженные реакции



# Уравнение Вант-Гоффа

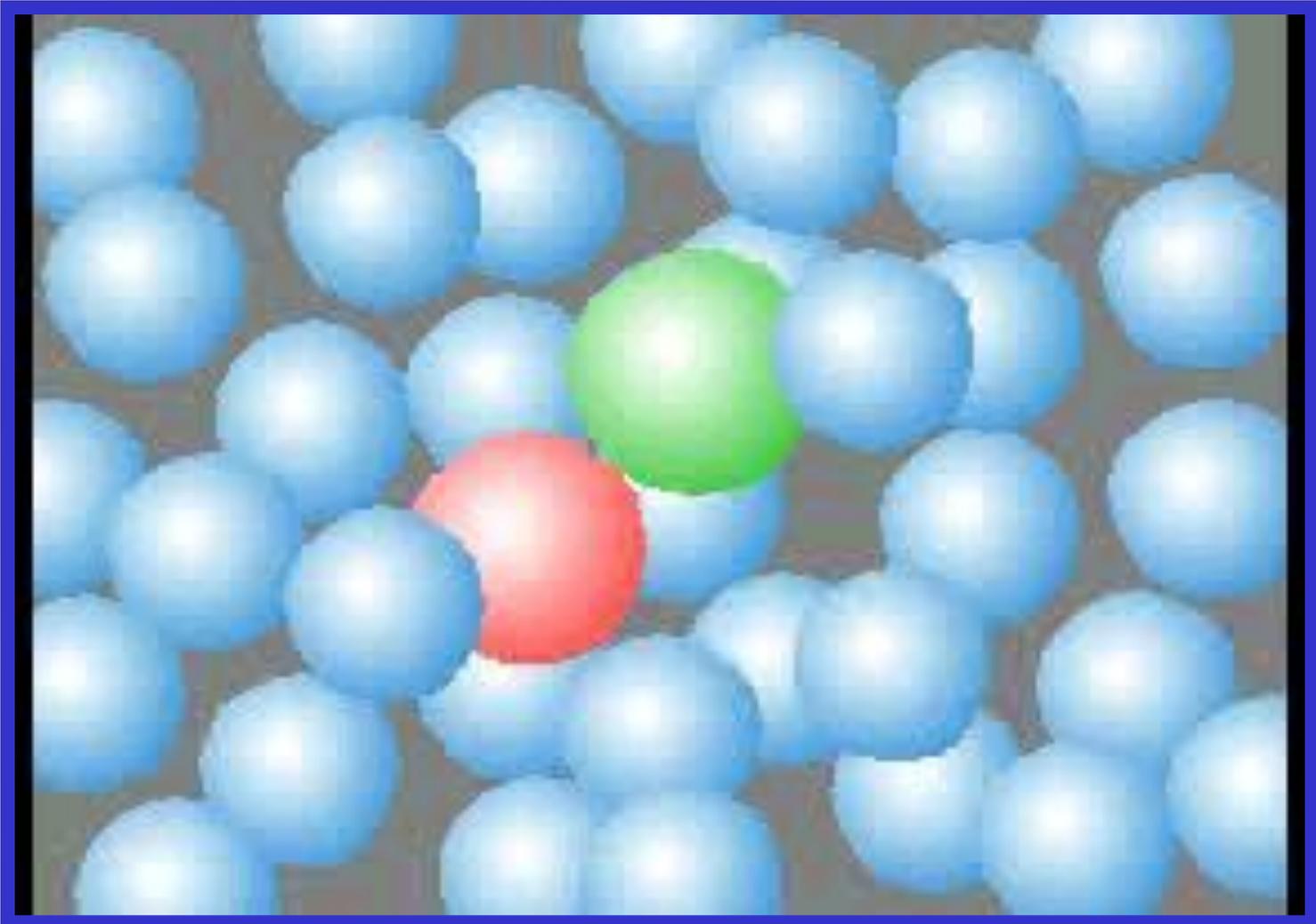
$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \gamma = 2 \quad \Delta T = 10 \quad \rightarrow$$
$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot 2$$

$\gamma$  – температурный коэффициент (2 - 4)

При увеличении температуры на  $10^0$   
скорость реакции возрастает вдвое

Для биореакций может не выполняться!

# Эффективные соударения



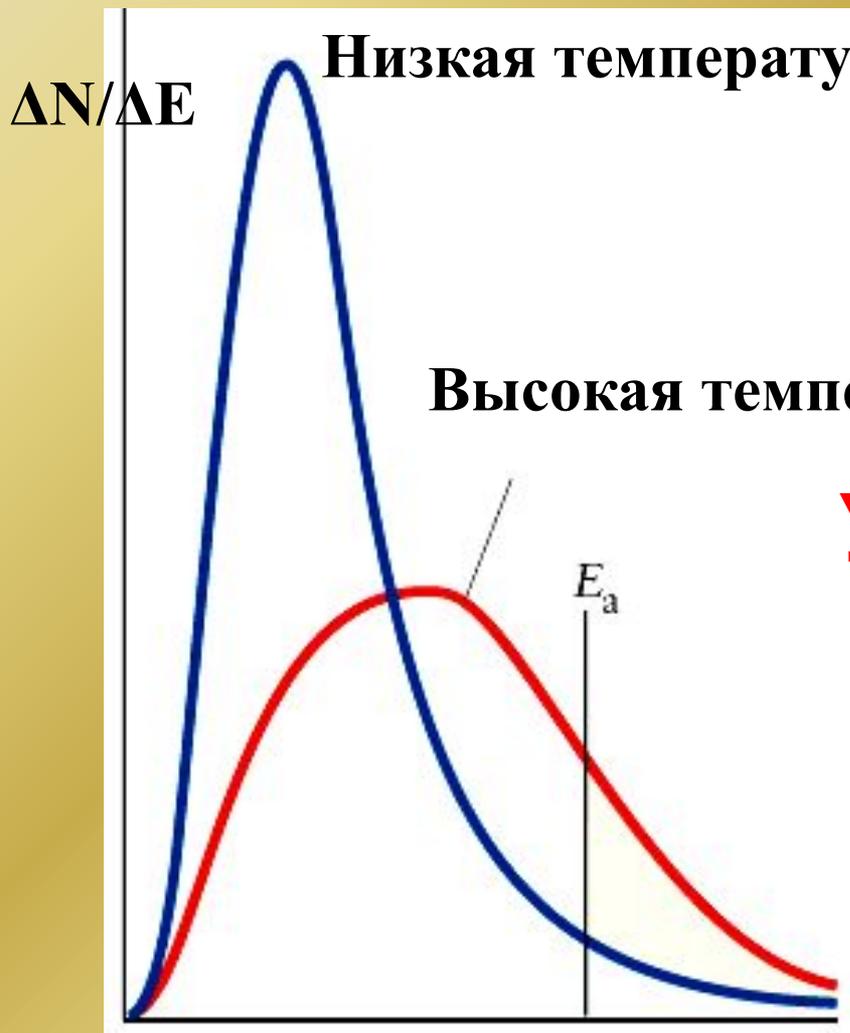
## Уравнение Больцмана

$$\frac{N_{E_a}}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

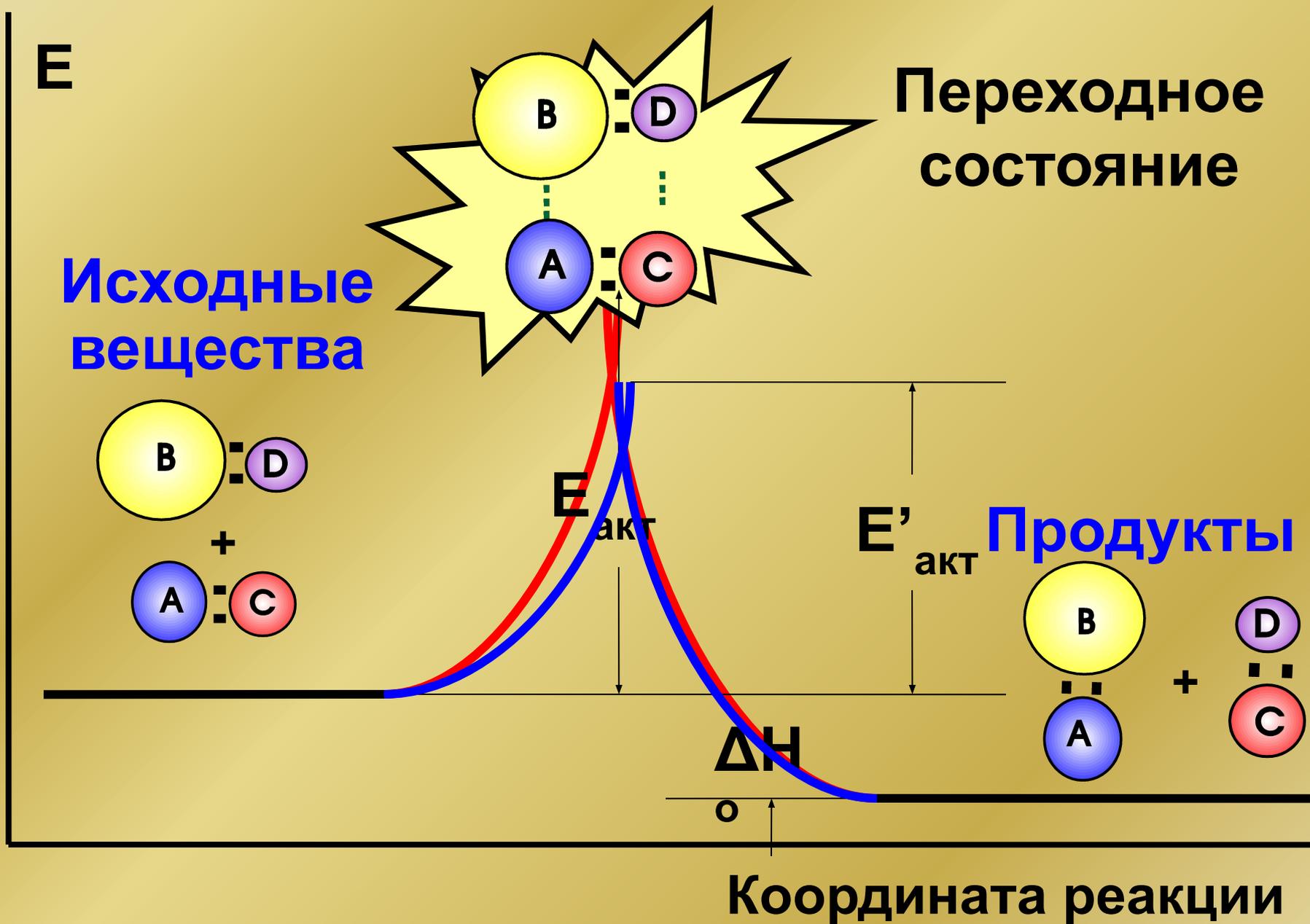
## Уравнение Аррениуса

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

**A** – **предэкспоненциальный множитель**, который отражает долю эффективных соударений в их общем числе ( $0 < A < 1$ )



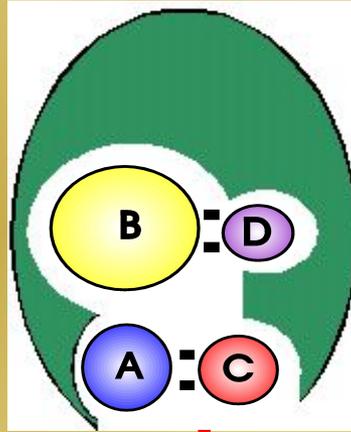
$E$  кинет.





| Катализ        | $E_a$ , кДж/моль | Относительная скорость |
|----------------|------------------|------------------------|
| -              | 75               | 1                      |
| $\text{MnO}_2$ | 48               | $2 \cdot 10^4$         |
| каталаза       | 23               | $3 \cdot 10^{11}$      |

**E**

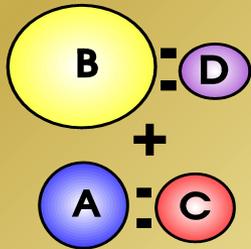


**ES-комплекс**

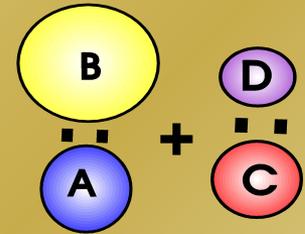


**фермент**

**Фермент  
Энзим (E)**



**Субстрат (S)**



**E<sup>1</sup>  
акт**

**Координата реакции**

# Химическое равновесие

## Основные определения

Обратимость – способность реакции протекать в двух направлениях



Условия химического равновесия:

$$V_{\rightarrow} = V_{\leftarrow} \quad \Delta G = 0$$

Концентрации веществ в момент достижения равновесия называются **равновесными**.

Для реакции



$$K_{\text{равн.}} = \frac{[E]^e [D]^d [\dots] \dots}{[A]^a [B]^b [\dots] \dots}$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ... - равновесные концентрации компонентов в моль/л;  
 $a$ ,  $b$ ,  $d$ ,  $e$  – стехиометрические коэффициенты

# Количественная мера химического равновесия



$$V_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A]^a [B]^b$$

Так как  $V_{\rightarrow} = V_{\leftarrow}$  Ю

$$V_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [C]^c [D]^d$$

$$k_{\rightarrow} [A]^a [B]^b = k_{\leftarrow} [C]^c [D]^d \quad \text{Ю}$$

$$\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_p$$

$[A], [B], \dots$  - равновесные концентрации компонентов (моль/л)

## константа химического равновесия



# Характеристики константы равновесия

**Зависит** от природы веществ

**Зависит** от температуры

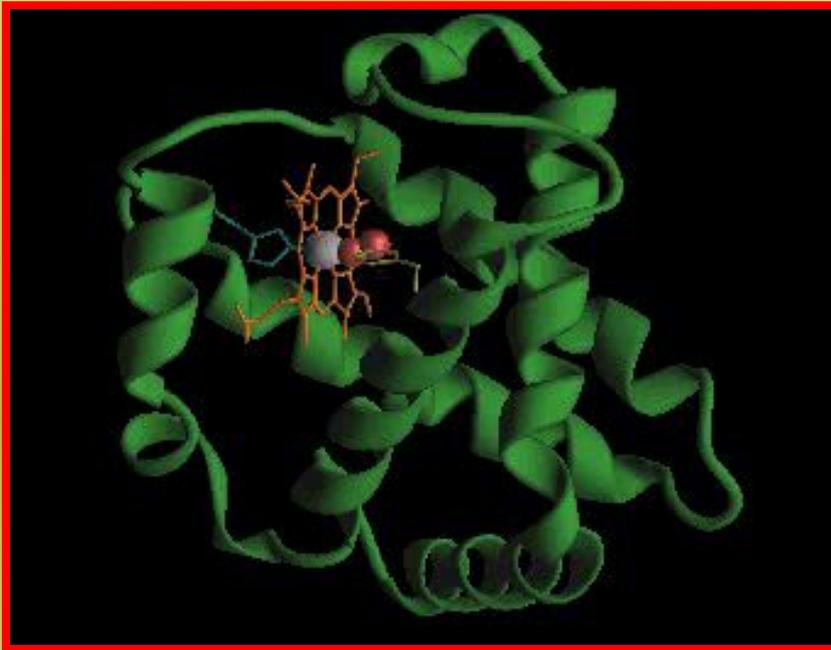
**Не зависит** от давления

**Не зависит** от катализатора

**Не зависит** от концентрации веществ

# Равновесие в биоконплексах

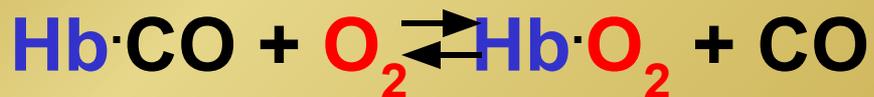
## Гемоглобин (Hb)



$$K_{\text{нест}} = 400\,000$$



$$K_{\text{нест}} = 1\,300$$



оксигенобаротерапия

# Смещение химического равновесия

## Принцип Ле-Шателье

**Если на равновесную систему производится внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону, противодействующую этому воздействию.**

**Факторы,  
способствующие смещению равновесия**

- изменение концентрации веществ
  - изменение давления
  - изменение температуры

# Влияние концентрации



$$K_p = \frac{[\text{Fe}(\text{CNS})_3][\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{KCNS}]^3}$$

Так как величина  $K_p$  не зависит от концентрации:

При увеличении  $[\text{FeCl}_3]$  : 

При увеличении  $[\text{KCNS}]$  : 

При увеличении  $[\text{KCl}]$  : 

# Температурная зависимость константы равновесия

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\text{Ю } \ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$$

При  $\Delta H^\circ < 0$  (экзотерма) и при  $T_1 > T_2$ ,  $\ln K_1/K_2 < 0$ , то есть  $K_1 < K_2$ ; следовательно для экзотермического процесса при понижении температуры происходит увеличение  $K_{\text{равн.}}$ , что означает увеличение концентрации продуктов в равновесной смеси.

При  $\Delta H^\circ > 0$  (эндотерма) и при  $T_1 > T_2$ ,  $\ln K_1/K_2 > 0$ , то есть  $K_1 > K_2$ ; следовательно для эндотермического процесса при понижении температуры происходит уменьшение  $K_{\text{равн.}}$ , что означает уменьшение концентрации продуктов в равновесной смеси.

# Влияние давления



$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}$$

Пусть  $p_2 = 2p_1$ :

$$V_{1 \rightarrow} = k_{\rightarrow} [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]$$

$$V_{2 \rightarrow} = k_{\rightarrow} [2\text{H}_2]^2 [2\text{O}_2] = 8k_{\rightarrow} [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]$$

$$V_{1 \leftarrow} = k_{\leftarrow} [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$V_{2 \leftarrow} = k_{\leftarrow} [2\text{H}_2\text{O}]^2 = 4k_{\leftarrow} [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$\left. \begin{array}{l} V_{2 \rightarrow} \\ V_{1 \rightarrow} \end{array} \right\} \text{Ю} \frac{V_{2 \rightarrow}}{V_{1 \rightarrow}} = 8$$

$$\left. \begin{array}{l} V_{2 \leftarrow} \\ V_{1 \leftarrow} \end{array} \right\} \text{Ю} \frac{V_{2 \leftarrow}}{V_{1 \leftarrow}} = 4$$

} Ю

**Равновесие смещается в сторону меньших объемов**



# Правило Бертло



**Равновесие будет смещаться в одном направлении, если какой-либо из продуктов будет покидать сферу реакции, будучи газообразным, выпадая в осадок или являясь малодиссоциированным соединением.**

# Примеры

- $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
- $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{BaSO}_4 \downarrow$
- $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$