

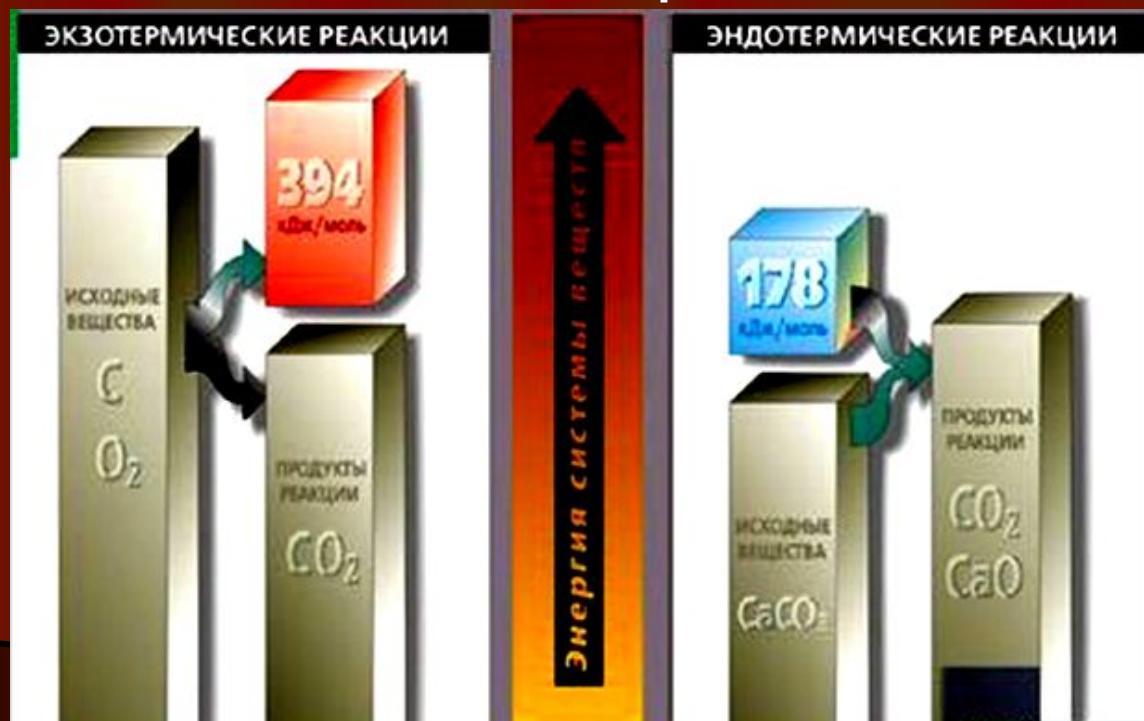
Закономірності протікання хімічних реакцій

План

1. Енергетика хімічних реакцій. Загальні поняття
2. I- закон термодинаміки. Ентальпія.
3. Закон Гесса і наслідки з закону.
4. II – закон термодинаміки. Ентропія. Енергія Гіббса.
5. Швидкість хімічних реакцій.
6. Закон діючих мас.
7. Енергія активації. Вплив температури, та каталізатора на швидкість хімічних реакцій.
8. Хімічна рівновага. Принцип Ле-Шательє.

Наука о різних перетвореннях енергії, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій – хімічна термодинаміка

Тепловий ефект хімічної реакції – Q – це кількість теплоти, що виділяється або поглинається під час реакції і віднесена до певного числа моль речовин.



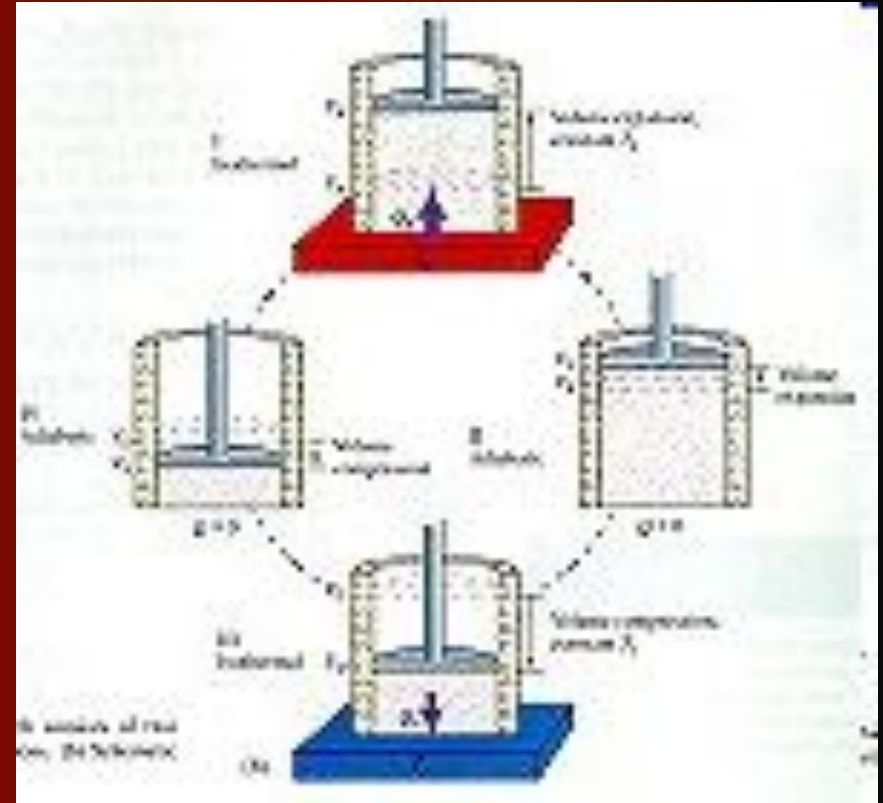
Види систем

- Система – це будь-яка обмежена яким-небудь чином частина фізичного світу, що включає одну чи декілька речовин між якими можливі тепло або масообмін
- Відкриті
- Закриті
- Ізольовані
- Гомогенні
- Гетерогенні
- Ізобарні
- Ізохорні
- Ізотермічні



Термодинамічний процес

- Перехід системи з одного рівноважного стану в інший



Параметри систем

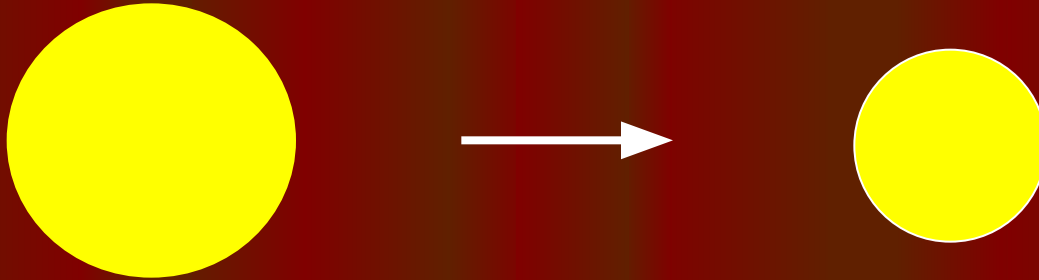
- Параметри – це показники, що характеризують стан системи: *температура, тиск, об'єм, густина* та ін.
- Якщо всі параметри системи однакові і не змінюються - стан системи називають - рівноважний.
- Залежно від сталості певного параметра виділяють системи:
 - Ізобарні ($P = \text{const}$)
 - Ізохорні ($V = \text{const}$)
 - ізотермічні ($T = \text{const}$)

Функції стану системи

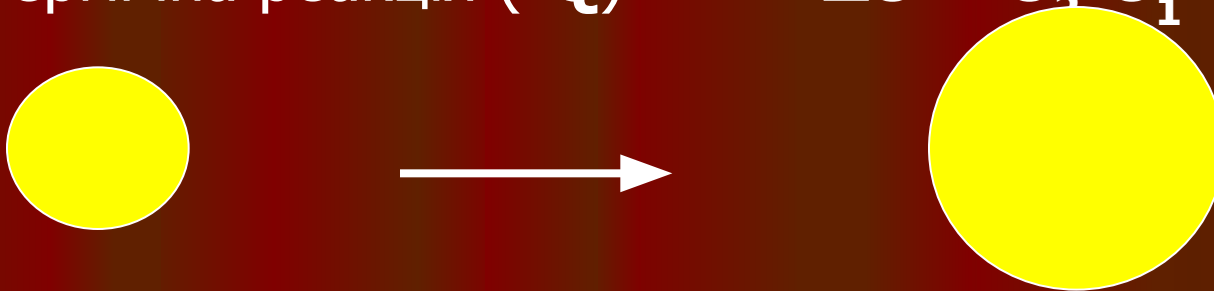
- **Внутрішня енергія системи** (U)— це загальний запас енергії системи, що складається з енергії руху і взаємодії молекул, енергії руху і взаємодії ядер і електронів в атомах, молекулах і кристалах, внутрішньоядерній енергії і т.п.
- Ентальпія (H)
- Ентропія (S)
- Вільна енергія Гіббса (G) та Гельмгольца (F)

Ізохорні системи ($V = \text{const}$, $A=0$)

- екзотермічна реакція(+Q) $\Delta U = U_2 - U_1$ $\Delta U < 0$



- ендотермічна реакція (-Q) $\Delta U = U_2 - U_1$ $\Delta U > 0$



$$\Delta U = -Q$$

ЕНТАЛЬПІЯ

- $U + P \cdot V = H$ – ентальпія – тепловмість системи

$$Q = - \Delta H$$

- $\Delta H^\circ_{\text{утв.}}$ (кДж/моль) – це тепловий ефект реакції утворення 1 моля речовини з простих речовин при стандартних умовах.

Наприклад: $\Delta H^\circ_{\text{утв.}} (\text{H}_2\text{S}) = - 20 \text{ кДж/моль.}$

- Стандартні ентальпії утворення простих речовин дорівнюють нулю!!!

Ізобарні системи ($P = \text{const}$, $A \neq 0$)

Перший закон термодинаміки

(1847 Г.Гельмгольц)

- **Теплота, яку отримує система витрачається на зміну внутрішньої енергії і на виконання роботи**

$$A = P \Delta V$$
$$- Q = \Delta U + P \Delta V$$

Закони термохімії

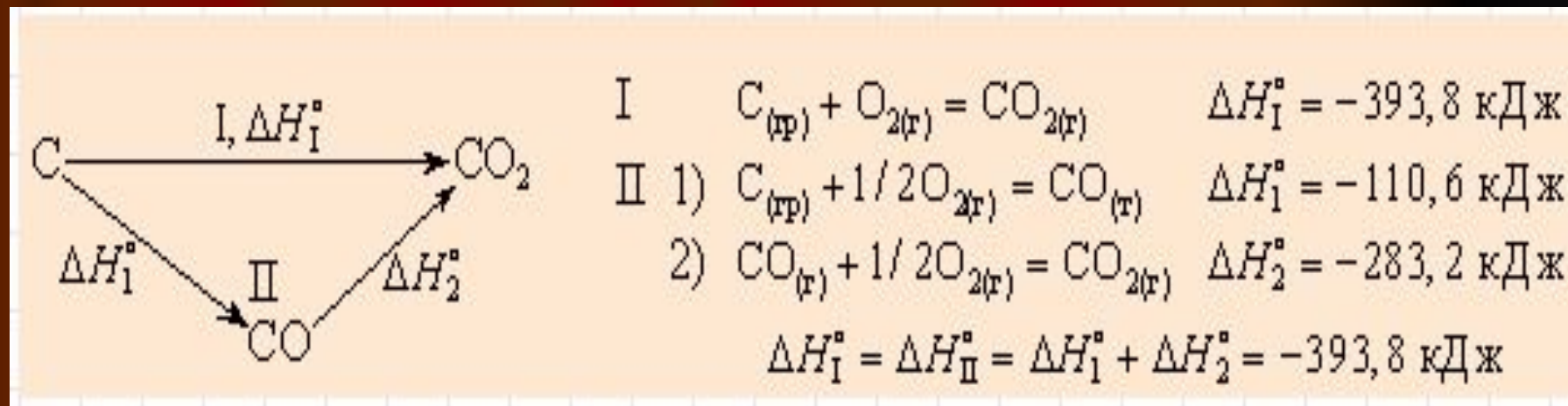
- Закон Лавуазьє-Лапласа: Ентальпія утворення даної сполуки чисельно дорівнює ентальпії її розкладання з протилежним знаком.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{утв}} (\text{H}_2\text{S}) = - 20 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{розкл}} (\text{H}_2\text{S}) = + 20 \text{ кДж/моль}$$

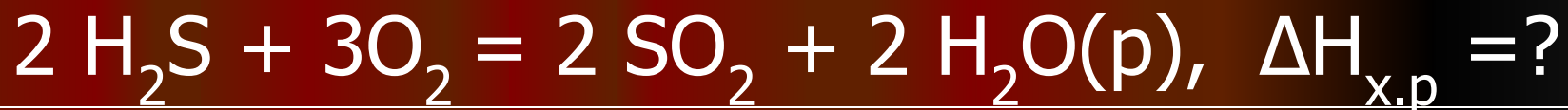
Закон Гесса

- Тепловий ефект залежить тільки від стану вихідних і кінцевих продуктів, і не залежить від шляху процесу.



Наслідки з закону Гесса

- $\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum n\Delta H_{\text{утв. продуктів}} - \sum n\Delta H_{\text{утв. поч. речовин}}$



$\Delta H^\circ_{\text{утв.}}$ (кДж/моль)	-20	0	-297	-286
--	-----	---	------	------

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = 2(-297) + 2(-286) - 2(-20) = -1226 \text{ кДж}$$

Залежність теплового ефекту від температури

- **Теплоємність**
(середня) системи дорівнює кількості теплоти, яку необхідно підвести або відвести від цієї системи для зміни її температури на один градус
- Теплоємності:
 - **Питома** – теплоємність 1 кг речовини
 $C_m = Q/(m\Delta T);$
 - **Молярна** – теплоємність 1 моль
 $C_M = Q/(v\Delta T)$

Залежність теплоємності від температури

- При сталому тиску теплота отримана системою йде на зміну ентальпії
- $C_p = \Delta H / \Delta T$
- При сталому об'ємі теплота отримана системою йде на зміну внутрішньої енергії
- $C_v = \Delta U / \Delta T$

$$C_p = a + bT + cT^2$$

де a, b, c – емпіричні коефіцієнти

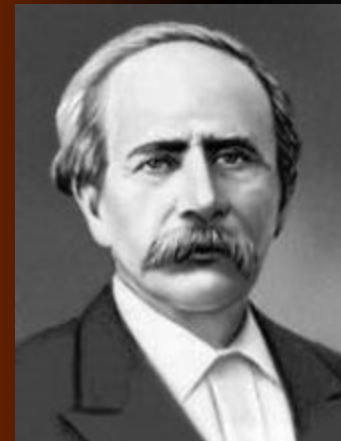
Залежність Кірхгофа

інтегрування рівняння теплоємності від T_1 до T_2 отримаємо залежність ентальпії від температури (Залежність Кірхгофа)

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

$$H_{T_2} - H_{T_1} = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2 - T_1)^2 + \frac{c}{3}(T_2 - T_1)^3 - \frac{1}{c'^2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right)$$

Принцип Бертло (1867р.):



**принцип самочинного перебігу
хімічних реакцій:**

- Самочинно протікають лише ті процеси,
що супроводжуються виділенням
теплоти
(екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$))

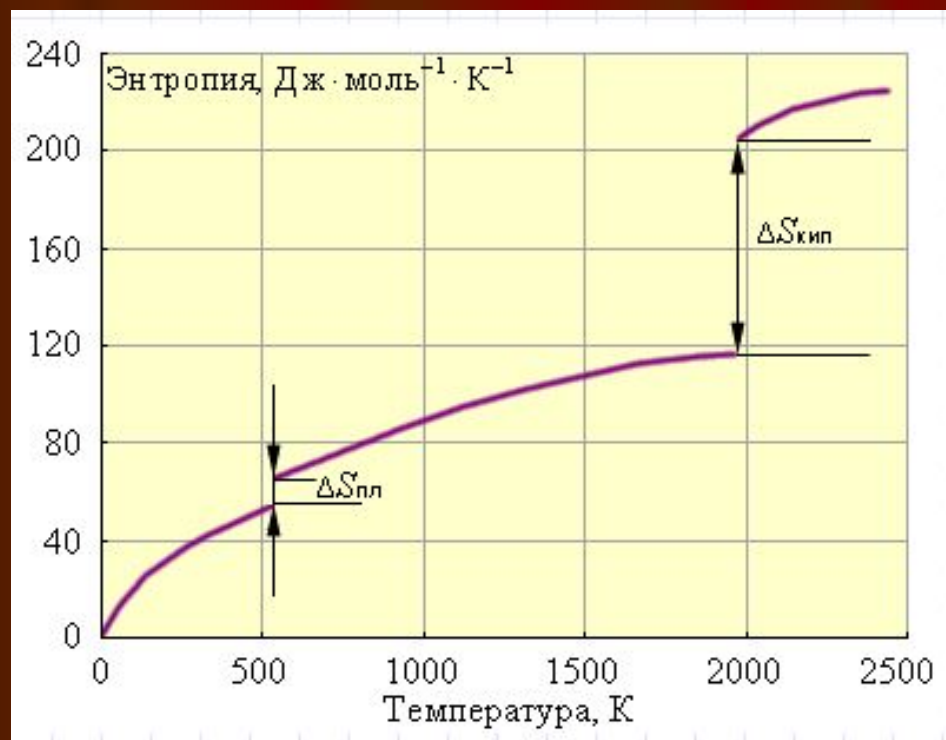
Термодинамічна імовірність

W

Кількість мікростанів, з яких складається макроскопічний стан системи, називається термодинамічною імовірністю **W** .

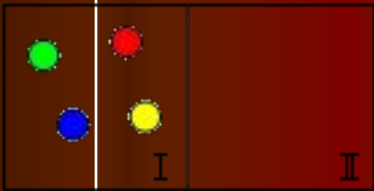
- **Термодинамічна імовірність W** (або **W_T**) – це величина, що визначає кількість мікростанів, що є можливими при данному макростані:

Ентропія (S Дж/моль $\cdot$ К)



- При фазових переходах типу:
т - р (плавлення),
р - г (випар),
 S зростає стрибком.

Ентропія (S Дж/моль · К)



1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		

- Кількісною мірою ймовірності стану, неупорядкованості, безладдя – є ентропія S .

$$S = k \ln W, \quad \text{де}$$

k – константа Больцмана $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К ;

$\ln W$ – логарифм ймовірності стану системи.

- При фазових переходах типу:
т - р (плавлення),
р - г (випар),
 S зростає стрибком.

II – закон термодинаміки

(1850 Р.Клаузиус)

- **Будь-яка ізольована система представлена сама собі змінюється в напрямку такого стану, який характеризується більшим значенням ентропії**
- **III закон термодинаміки** (1941 В.Нернст)

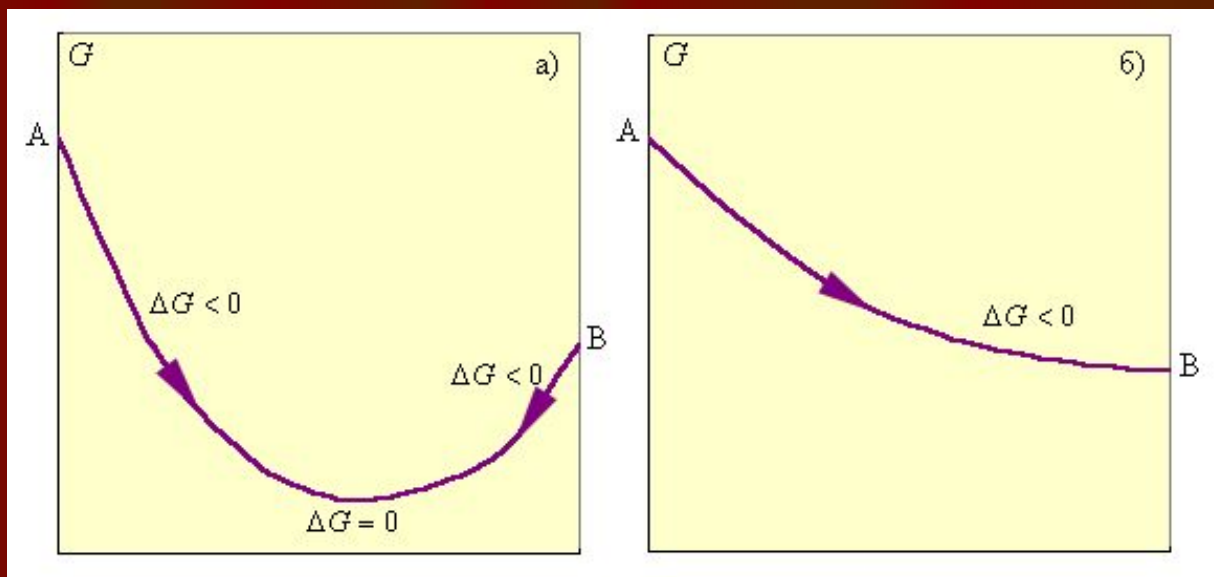
При абсолютному нулю ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю.

Енергія Гіббса

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

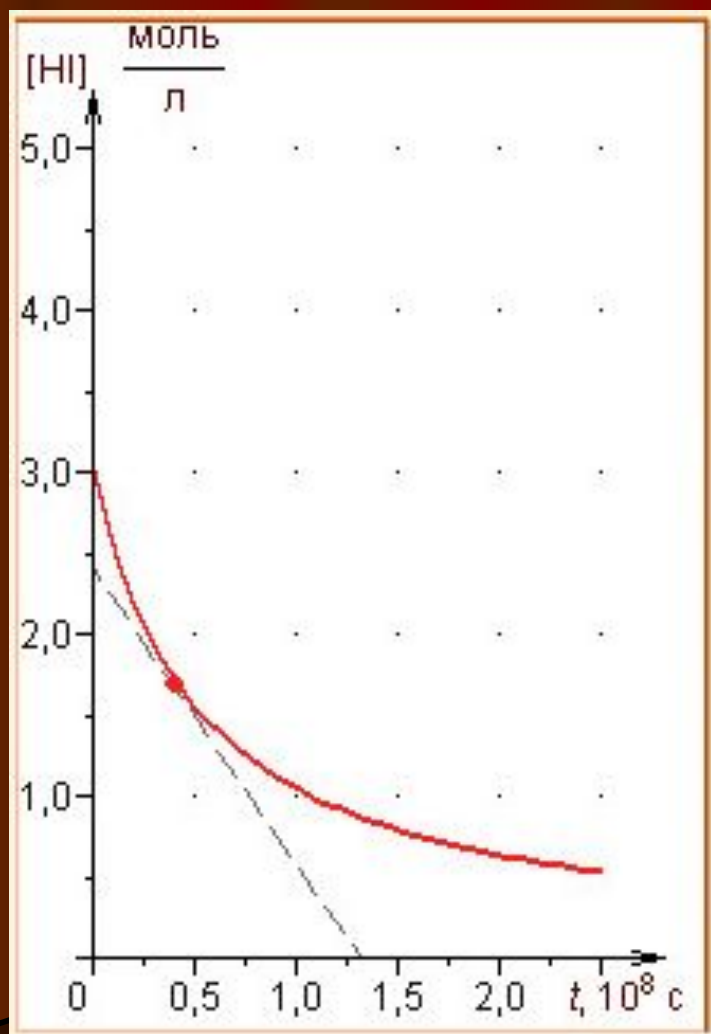
1.	$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G < 0$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--C}_2\text{H}_5 + 6\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (реакция возможна при любой температуре)
2.	$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$	реакция невозможна
3.	$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ (возможна при низкой температуре)
4.	$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$ (возможна при высокой температуре).

Енергія Гіббса



- а) – оборотний процес;
- б) необоротний процес

Швидкість хімічних реакцій



- Середня швидкість
 $u = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$
- Істинна швидкість
 $u = \text{tga}$

Закон діючих мас

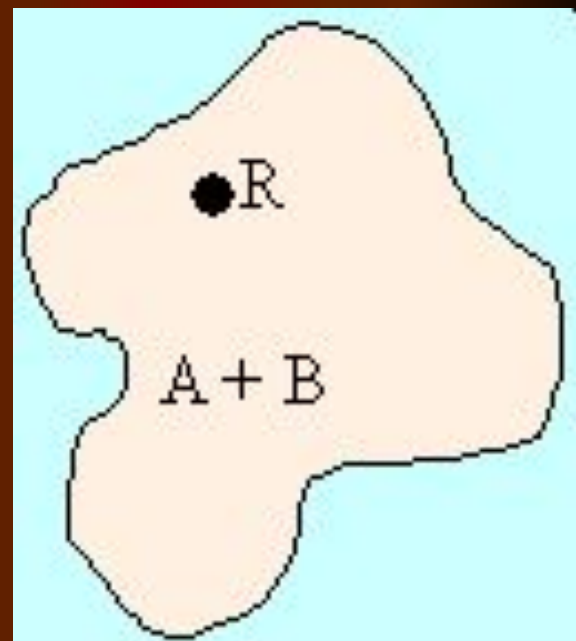
(Гульдберг і Вааге, 1867р.)

- При постійній температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, в ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Наприклад:



$$v = k \cdot C^2(\text{NO}) \cdot C(\text{O}_2)$$



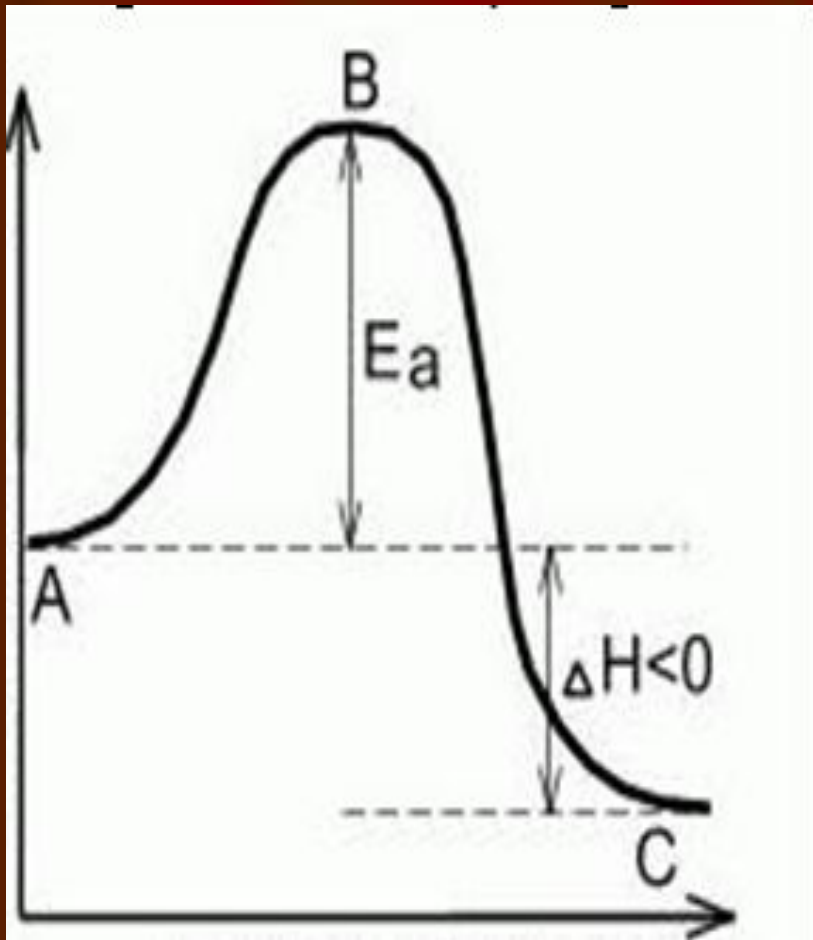
Залежність швидкості реакції від температури

правило Вант-Гоффа

- *швидкість збільшується приблизно в 2÷4 рази при підвищенні температури на кожні 10 градусів*

$$u_t = u^0 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$$

Енергія активації E_a



- Енергія, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції називається енергією активації

Рівняння Арреніуса

- Залежність швидкості реакції від температури й енергії активації визначається рівнянням Арреніуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

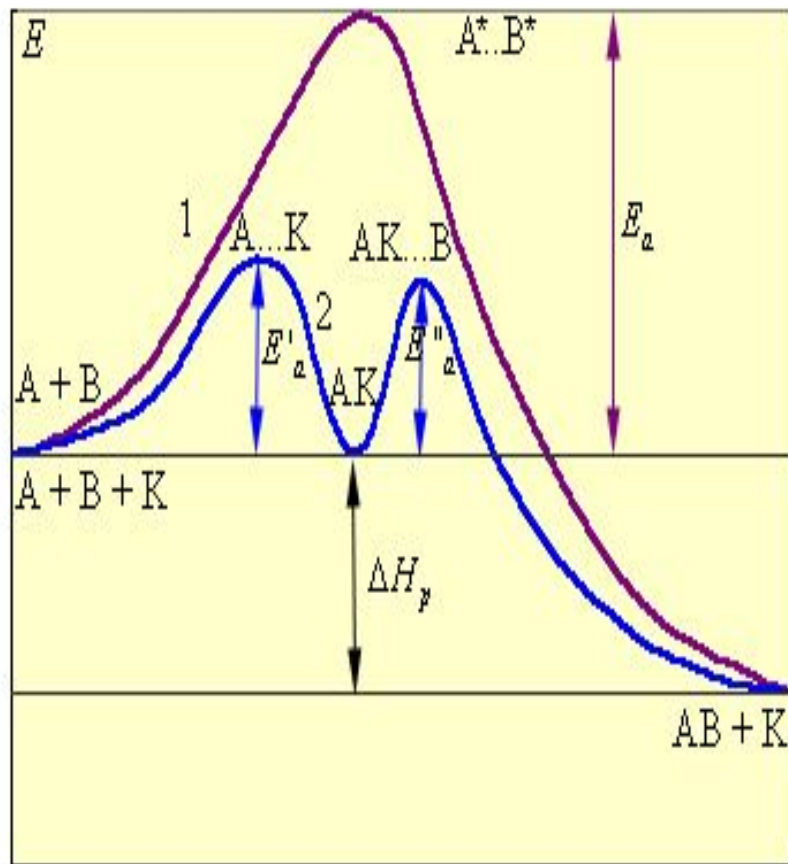
де, A – множник, E_a – енергія активації, R – універсальна газова стала, T – температура

- Інтегруванням рівняння Арреніуса одержуємо вираз для розрахунку енергії активації за відомими даними про константи швидкості при двох температурах

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1} E_a$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)}{T_2 - T_1}$$

Каталіз

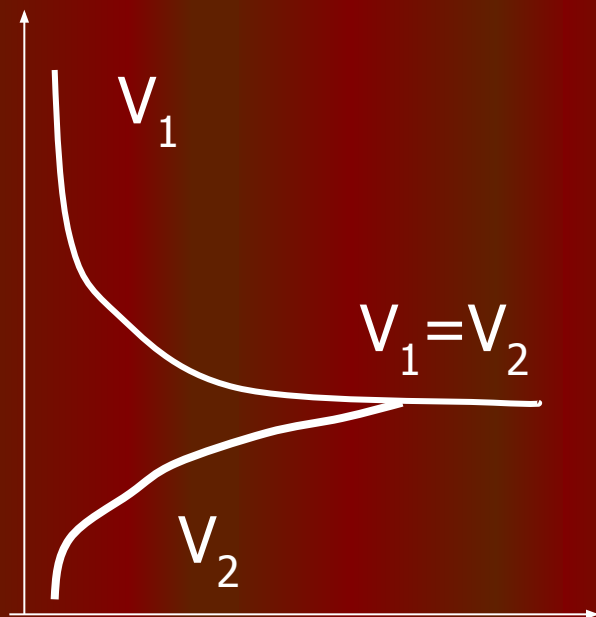


Координата реакції

- **Каталіз** – це прискорення хімічної реакції речовиною каталізатором.
- **Каталізатор** – речовина, що прискорює хімічні реакції, бере участь у проміжних стадіях реакції, але не змінюється і до складу продуктів не входить

$$v_{\text{прям}} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B;$$
$$v_{\text{зворот}} = k_2 \cdot C_D \cdot C_E$$

Рівновага



- Стан системи коли швидкість прямої та зворотної реакції однакові і не змінюються називається хімічною рівновагою
- $U_{\text{прямої}} = U_{\text{зворотної}}$

Константа хімічної рівноваги

- Реакція відбувається за рівнянням:



$$U_{\text{прям}} = U_{\text{зворот}}$$

$$v_{\text{прям}} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B;$$

$$v_{\text{зворот}} = k_2 \cdot C_D \cdot C_E$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

K – константа рівноваги

$$\Delta G_0 = -RT \ln K$$

Зміщення рівноваги

- **Принцип Ле-Шательє:**

Якщо на систему, що знаходиться в стані рівноваги подіяти зовнішнім фактором, то рівновага зміститься в бік тієї реакції, яка зменшить вказану дію.

- Вплив концентрацій реагуючих речовин та продуктів реакції
- Вплив температури
- Вплив тиску на газоподібні системи
- Вплив каталізатора

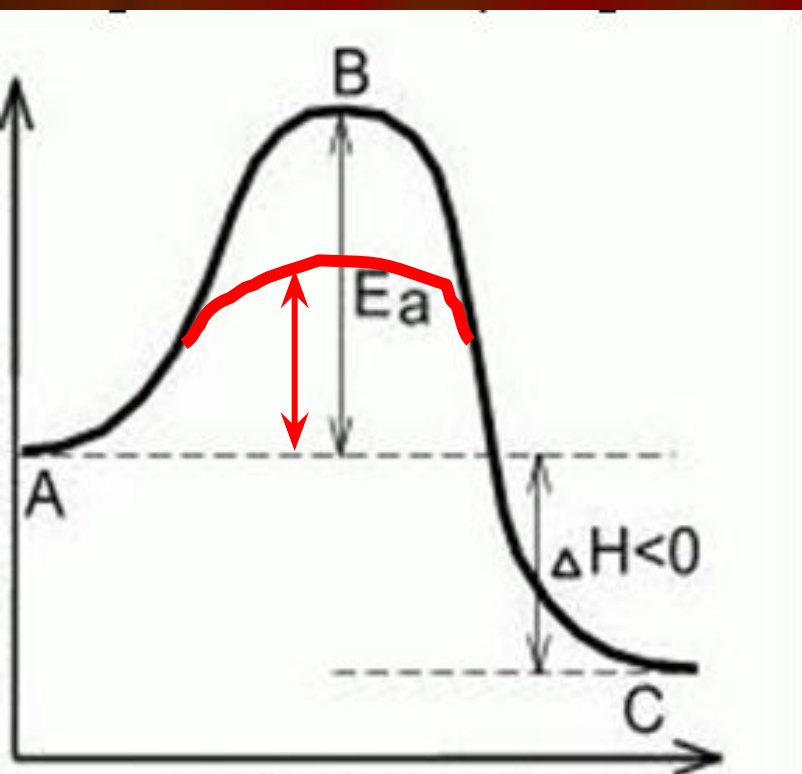
Каталізатор

- **Каталізатор** – речовина, що прискорює хімічні реакції, але сам якісно і кількісно не змінюється

Механізм дії каталізатора -
зниження енергії активації
за рахунок утворень АПК з
реагуючими речовинами



АПК



Ферменти (ензими)

- В 1902 р. в лабораторії І. П. Павлова були одержані докази білкової природи ферменту пепсину.
- В 1926 р. Дж. Самнер виділив фермент уреазу, який каталізує розщеплення сечовини на аміак і вуглекислий газ
- На сьогодні відомо більше 2000 ферментів

Склад ферментів

- Білкова частина – апофермент;
- Небілкова частина – кофактор може мати неорганічну природу, наприклад

Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} ,
 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mo, Se





- Ферменти - це глобулярні білки, значних розмірів, що значно перевищують речовину, яку перетворюють (субстрат). Основна ділянка – активний центр. Кофактор входить до складу цієї молекулярної ділянки



- Каталітичну активність компоненти ферменту проявляють не поокремо, а лише в об'єднаній структурі, яка називається холоферментом

Механізм дії фермента



- F і S – фермент і субстрат,
P – продукт

