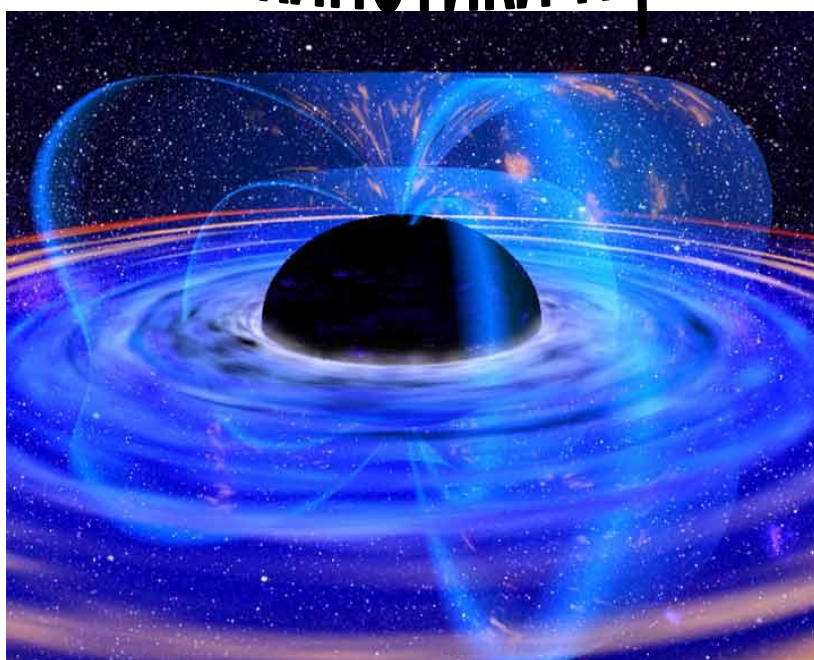


Основы химической термодинамики, химической кинетики и равновесия





Энергия мира не изменяется. Энтропия мира стремится к максимуму.

Р. Клаузиус

Все наша жизнь — это борьба с энтропией.

А. Шредингер



МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ И СОЦИАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ РФ

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра общей химии

Основы химической термодинамики, химической кинетики и равновесия

**Учебно-методическое пособие
для студентов I курса медицинского вуза**

**Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России
в качестве учебного пособия для студентов медицинских вузов**

**Краснодар
2009 г.**

УДК 541.1:536

ББК 24.5

О–75

Составители:

зав. кафедрой общей химии Кубанского государственного медицинского университета, д.п.н., **профессор Т.Н. Литвинова**;
доцент кафедры общей химии КГМУ, к.х.н. **С.А. Овчинникова**.

Под редакцией профессора Т.Н. Литвиновой

Рецензенты:

зав. кафедрой общей химии Санкт-Петербургской государственной медицинской академии им. И.И. Мечникова, профессор, д.х.н. **Слесарев В.И.**;

зав. кафедрой бионеорганической и биофизической химии Ярославской государственной медицинской академии, к.б.н., доцент **Широкова Т.Ю.**

«Основы химической термодинамики, химической кинетики и равновесия»: учебно-методическое пособие.

Краснодар, КГМУ, 2009. – 122 с.

Учебно-методическое пособие «Основы химической термодинамики, химической кинетики и равновесия» составлено на основе примерной программы по общей химии для студентов медицинских вузов (2002 г.) и в соответствии с интегративно-модульной системой обучения, разработанной на кафедре общей химии КГМУ.

Рекомендованы к печати ЦМС КГМУ
протокол № 1 от 5 сентября 2008 г.

УМО – 17–28/599–Д
18.09.08 г.

Предисловие

Модуль курса общей химии «Основы химической термодинамики, химической кинетики и равновесия» для студентов медицинского вуза включает следующие подразделы (модульные единицы):

1. Основы химической термодинамики, термохимии.
2. Основы химической кинетики и катализа.
3. Химическое равновесие, основные понятия.

Цели изучения модуля:

Сформировать у студентов представления, знания, умения и навыки на основе содержания модуля, а также ценностное отношение к приобретенным знаниям и умениям как профессионально ориентированным.

1. Студент должен **получить представление:**

- а) об основных термодинамических и кинетических закономерностях, определяющих протекание химических и биологических процессов;
- б) о первом и втором началах химической термодинамики как основы биоэнергетики; энергии Гиббса и ее значении для термодинамических расчетов;
- в) о законе Гесса, как основы термохимических расчетов,
- г) о законах и закономерностях химической кинетики;
- д) о химическом равновесии и гомеостазе живого организма.

2. Студент должен **знать:**

- а) основные понятия модуля, формулировки и биологическое значение первого и второго законов термодинамики, закона Г.И. Гесса, следствий из него, закона действующих масс;
- б) суть термодинамических и кинетических закономерностей, а также конкурирующий характер протекания основных типов реакций в организме человека;
- в) основные принципы катализа, особенности ферментативного катализа;
- г) главные термодинамические и кинетические особенности биохимических реакций, протекающих в живом организме.

3. Студент должен **уметь:**

- а) выполнять различные термодинамические, термохимические и кинетические расчеты, адаптированные для студентов 1 курса нехимического вуза, рассчитывать константу равновесия;

б) использовать результаты расчетов термодинамических, кинетических и физико-химических параметров (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, скорость химической реакции, энергия активации для прогнозирования и интерпретации физико-химических процессов, в том числе протекающих в живых организмах;

в) экспериментально определять: тепловой эффект растворения вещества; влияние различных факторов на скорость химической реакции; направление смещения химического равновесия под влиянием различных факторов.

4. Студент должен **приобрести и закрепить навыки:**

а) самостоятельно работать с учебной, научной и справочной литературой, вести поиск, в том числе в Интернете, и делать обобщающие выводы;

б) соблюдать элементарные правила техники безопасности и правила работы в химических лабораториях, с лабораторной посудой, калориметром.

Данное пособие включает краткую теоретическую часть, описание учебно-исследовательских лабораторных работ, обучающие тесты, обучающие задачи с решениями, упражнения и задачи для самостоятельного решения с ответами, вопросы для защиты модуля, экзаменационные вопросы по модулю для студентов разных факультетов, список основной и дополнительной литературы.

Введение

Химическая термодинамика и химическая кинетика являются теоретической основой биофизической химии.

Знание законов химической термодинамики, их использование при проведении термохимических расчетов дают возможность будущему врачу получить представление об энергетическом балансе человеческого организма, установить специфические особенности преобразования химической энергии в другие виды энергии в процессах жизнедеятельности, оценить калорийность потребляемой пищи, установить энергозатраты человека на выполнение различных видов труда. Умение составить меню диетического и лечебно-профилактического питания с использованием данных об энергетической ценности пищевых продуктов необходимо врачам-лечебникам, диетологам, гигиенистам для профилактики и лечения заболеваний, связанных с нарушением обмена веществ.

Энергетика процессов растворения играет огромную роль в жизнедеятельности живых организмов. Врач должен уметь с позиций термодинамики и кинетики рассматривать процессы усвоения пищи и выведения из организма продуктов жизнедеятельности, прогнозировать термодинамическую устойчивость биологических жидкостей, лекарственных препаратов при их введении в организм.

Термодинамика дает врачу ключ к пониманию характера протекания биохимических процессов в организме, процессов эмбриогенеза, регенерации тканей, старения и возможность регулировать эти процессы осуществлением санитарно-гигиенических мероприятий и лечебных назначений.

Все биологические системы являются открытыми, обмениваясь с окружающей средой веществом и энергией. Так организм человека за 40 лет жизни потребляет примерно 40 т воды, 6 т пищи, 12 млн. л кислорода. Термодинамика открытых систем описывается с помощью очень сложного математического аппарата. Для характеристики закрытых систем, которые обмениваются с окружающей средой только энергией, используется более простой математический аппарат, который позволяет получать удовлетворительные результаты для прогнозирования физико-химических процессов, поэтому иногда закрытые системы можно рассматривать как модели организма или его отдельных частей.

На основе общих законов химической термодинамики можно понять функции отдельных систем и организма в целом, его взаимодействие с окружающей средой. Живые организмы поддерживают присущую им упорядоченность систем за счет увеличения энтропии внешней среды.

Знание законов химической термодинамики особенно необходимо при изучении энергетических превращений на молекулярном и клеточном уровнях.

Приобретение навыков экспериментального и расчетного определения энтальпии химических и физико-химических процессов необходимо студентам для освоения физико-химических методов анализа, используемых в научно-исследовательской работе.

Одним из разделов биофизической химии является кинетика биологических процессов – учение о закономерностях и скоростях протекания различных биологических процессов: биохимических реакций, биоэлектрических явлений, проницаемости биологических мембран и т.д.

В основе кинетики биологических процессов лежит кинетика химических реакций, изучающая законы протекания химических процессов во времени и их механизмы.

Химические реакции в биологических системах имеют свои особенности:

1. Биологические реакции – это ферментативные процессы, протекающие в живых организмах – сложных, с точки зрения термодинамики, открытых системах.
2. Сложные ферментативные реакции обладают свойством осуществлять саморегуляцию, т.е. изменять скорость процесса конечными или промежуточными продуктами реакции.
3. Ферментативные реакции представляют собой совокупность сопряженных, последовательных, параллельных и других реакций.
4. Ферменты по своей химической природе являются белками, что определяет характерные особенности ферментативного катализа.
5. Важную роль в живых организмах играют реакции, в ходе которых образуются продукты, являющиеся катализаторами – автокаталитические реакции.
6. В биологических системах, в основном в мембранных структурах клеток при радиационных поражениях, действии некоторых ядовитых веществ развиваются цепные реакции, которые приводят к окислению липидов клеточных мембран и разрушению

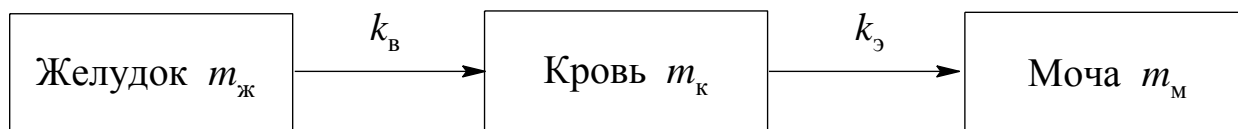
клеточных структур. Ингибиторы таких реакций выполняют защитную роль при лучевых поражениях.

7. Большинство биохимических процессов представляют собой обратимые химические реакции, поэтому химические процессы, протекающие в организме, можно рассматривать как непрерывный ряд смещений химического равновесия. Константа равновесия определяет глубину протекания процесса, позволяет судить о направлении реакции, т.к. связана с энергией Гиббса и восстановительным потенциалом, а также кислотно-основных, гетерогенных и лигантообменных равновесий, рассчитать теоретически возможный выход продуктов.

Результаты исследований кинетики биологических процессов находят применение в медицинской практике: изучение физико-химических механизмов возникновения патологических состояний; установление физико-химических, биохимических критериев отбора, направленного поиска фармакологически активных веществ; изучение динамики ферментативных процессов в норме и патологии; динамики роста злокачественных опухолей.

Закономерности химической кинетики используют в фармакокинетике и токсикокинетике, изучающих скорости действия и выведения из организма соответственно лекарственных средств и ядов.

Обычный путь действия лекарственного средства в организме можно рассматривать как последовательность двух процессов: всасывания из желудка в кровь (характеризуется константой всасывания k_v) и выведения (элиминации) из крови в мочу (характеризуется константой выведения $k_э$):



Кинетика изменения массы лекарственного средства в желудке $m_{ж}$, в крови $m_к$ и в моче $m_м$ описывается системой трех дифференциальных уравнений, решаемой графически; на основании этого прогнозируют лечебную дозу лекарства m_0 и время принятия очередной дозы.

Синтез многих лекарственных веществ, определение срока годности препаратов, изучение действия лекарств на молекулярном уровне основаны на использовании закономерностей химической кинетики.

Литература

Основная:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учебник для мед. спец. вузов /А. Берлянд, Ю. Ершов, А. Книжник.— М., Высшая школа, 2007. — 560 с.
2. Попков В.А., Пузаков С.А.Общая химия. Электронный учебник для вузов. — Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2007.— 976 с.
3. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. СПб: Химиздат, 2005. — 784 с.
4. Пузаков С.А., Попков В.А., Филиппова А.А. Сборник задач и упражнений по общей химии: Учеб. пособие. — М.: Высшая школа, 2004.-225 с.
5. Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью: учебное пособие для студентов медицинских вузов.- 3-е изд., перераб. Гриф УМО МЗ и СР/ - М: ООО «Изд-во Оникс»: ООО «Издательство «Мир и образование», 2007 — 224 с.- (Высшее образование).
6. 1000 тестов по общей химии для студентов медицинских вузов. Учебное пособие. Гриф УМО МЗ и СР/ Т.Н.Литвинова и др..- Изд. 2-е испр. и доп. — Ростов н/Д: Феникс, 2007. — 429 с.

Дополнительная:

1. Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия. — Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2008.— 704 с.
2. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1990. — 487 с.
3. Ленский А.С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию. — М.: Высшая школа, 1989. —256 с.
4. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия.— М.: Высшая школа, 1988. —400 с.
5. Чанг Р. Физическая химия с приложением к биологическим системам. —М.: Мир, 1980. —662 с.
6. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. —М.: Мир, 1976. —600 с.

Тема: ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ, ТЕРМОХИМИИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Цели изучения: усвоить содержание основных понятий и сущность законов термодинамики, научиться на их основе выполнять различные термодинамические и термохимические расчеты. Научиться экспериментально определять тепловой эффект растворения вещества.



Повторить: тепловые эффекты химических реакций, сохранение и превращение энергии при химических реакциях. Термохимические уравнения. Молярная концентрация вещества в растворе.



Учебно-целевые вопросы

1. Основные понятия химической термодинамики: система, параметры системы, функции состояния системы, процессы, теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия.
2. Первый закон термодинамики, его биологическое значение.
3. Термохимия. Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса и следствия из него.
4. Второй закон термодинамики, его биологическое значение.
5. Энтропия, факторы, влияющие на ее величину. Роль энтропийного фактора для характеристики системы и процессов.
6. Энергия Гиббса, значение для термодинамических расчетов. Влияние энтропийного и энтальпийного факторов на возможность самопроизвольного протекания процесса.
7. Особенности энергетического обмена в живых организмах как открытых системах. Принцип энергетического сопряжения в живых организмах.

Краткая теоретическая часть

Основные понятия, определения, законы

Термодинамика – наука о законах, управляющих изменением энергии системы, передачей энергии от одной системы к другой, а также взаимным превращением различных видов энергии.

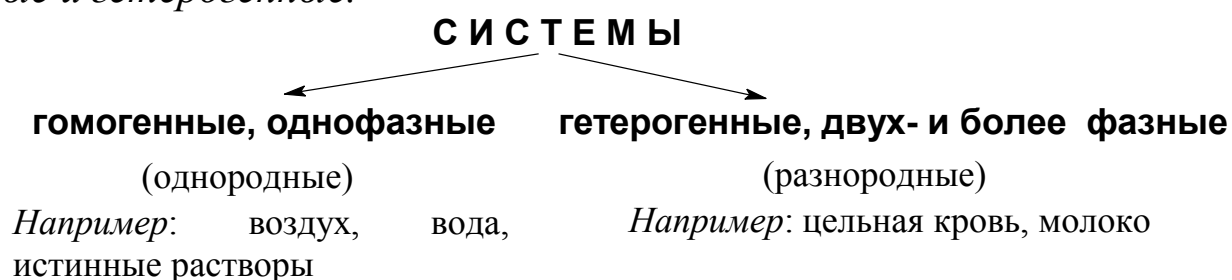
Химическая термодинамика изучает приложение термодинамики к химическим процессам.

Одно из основных понятий термодинамики – система.

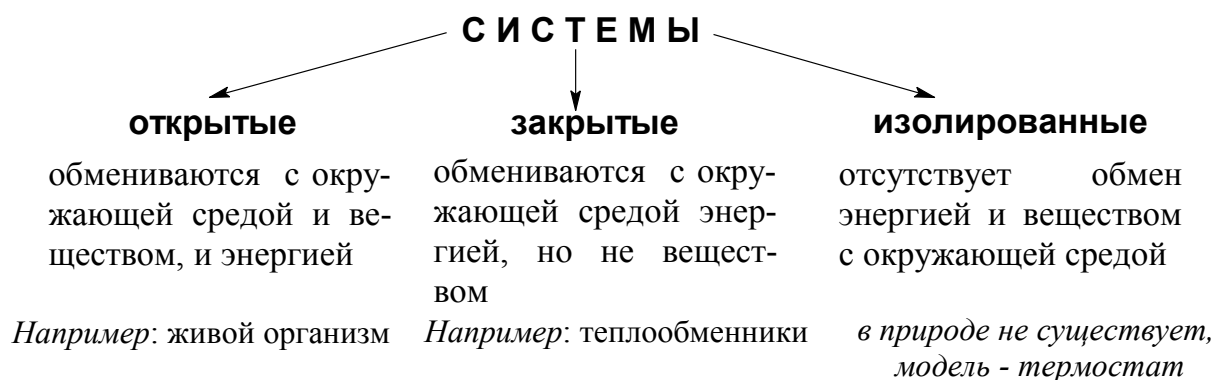
Система – это тело или групп тел, находящихся во взаимодействии, реально или мысленно обособленных от окружающей среды и подвергнутых изучению, рассматривающиеся как совокупность большого числа частиц.

Классификация термодинамических систем

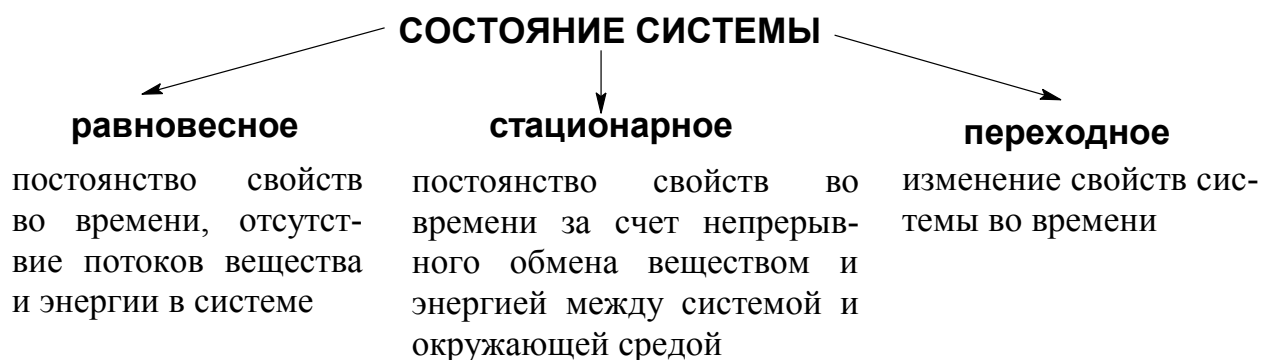
В зависимости от однородности различают системы *гомогенные и гетерогенные*.



В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы *изолированные, закрытые и открытые*.



В термодинамике различают три состояния системы: *равновесное, стационарное и переходное*.



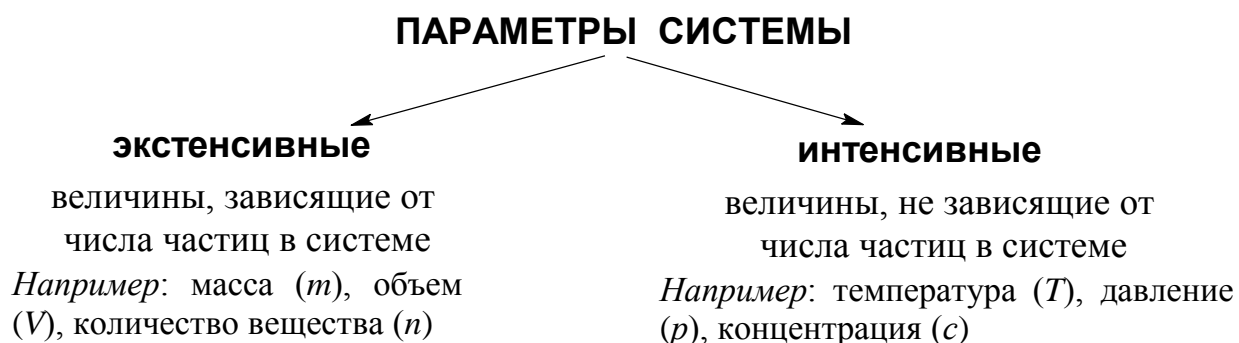


Для живого организма характерно стационарное состояние.

Состояние системы характеризуется *параметрами*.

Параметры системы – совокупность физических и химических величин, характеризующих состояние системы.

Параметры системы подразделяют на *экстенсивные* и *интенсивные*.



При взаимодействии систем значения экстенсивных параметров суммируются, а интенсивных – усредняются.

Например, при смешивании горячего кофе и холодного молока, объемы суммируются, а температура усредняется.

Наряду с параметрами для характеристики состояния системы используют *функции состояния*.

Функции состояния – экстенсивные величины, которые нельзя непосредственно измерить экспериментально, характеризующие состояние системы. Их значения зависят только от данного состояния системы и не зависят от того, каким путем это состояние достигнуто. К функциям состояния относятся: *внутренняя энергия (U)*, *энтальпия (H)*, *энтропия (S)*, *свободная энергия Гиббса (G)*.

Переход системы из одного состояния в другое является *процессом*.

Процесс – переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

$$\Delta \text{изменение параметра} = \text{конечное значение параметра} - \text{начальное значение параметра}$$

ПРОЦЕССЫ

изотермический

$$T = \text{const}, \Delta T = 0$$

изобарический

$$p = \text{const}, \Delta p = 0$$

изохорический

$$V = \text{const}, \Delta V = 0$$

Неотъемлемое свойство материи – движение. Оно проявляется в разных формах качественно отличающихся друг от друга, но взаимосвязанных между собой и превращающихся друг в друга. Мерой движения является энергия.

Энергия – это количественная мера различных форм движения и взаимодействия всех видов материи. Энергия является неотъемлемым свойством системы.

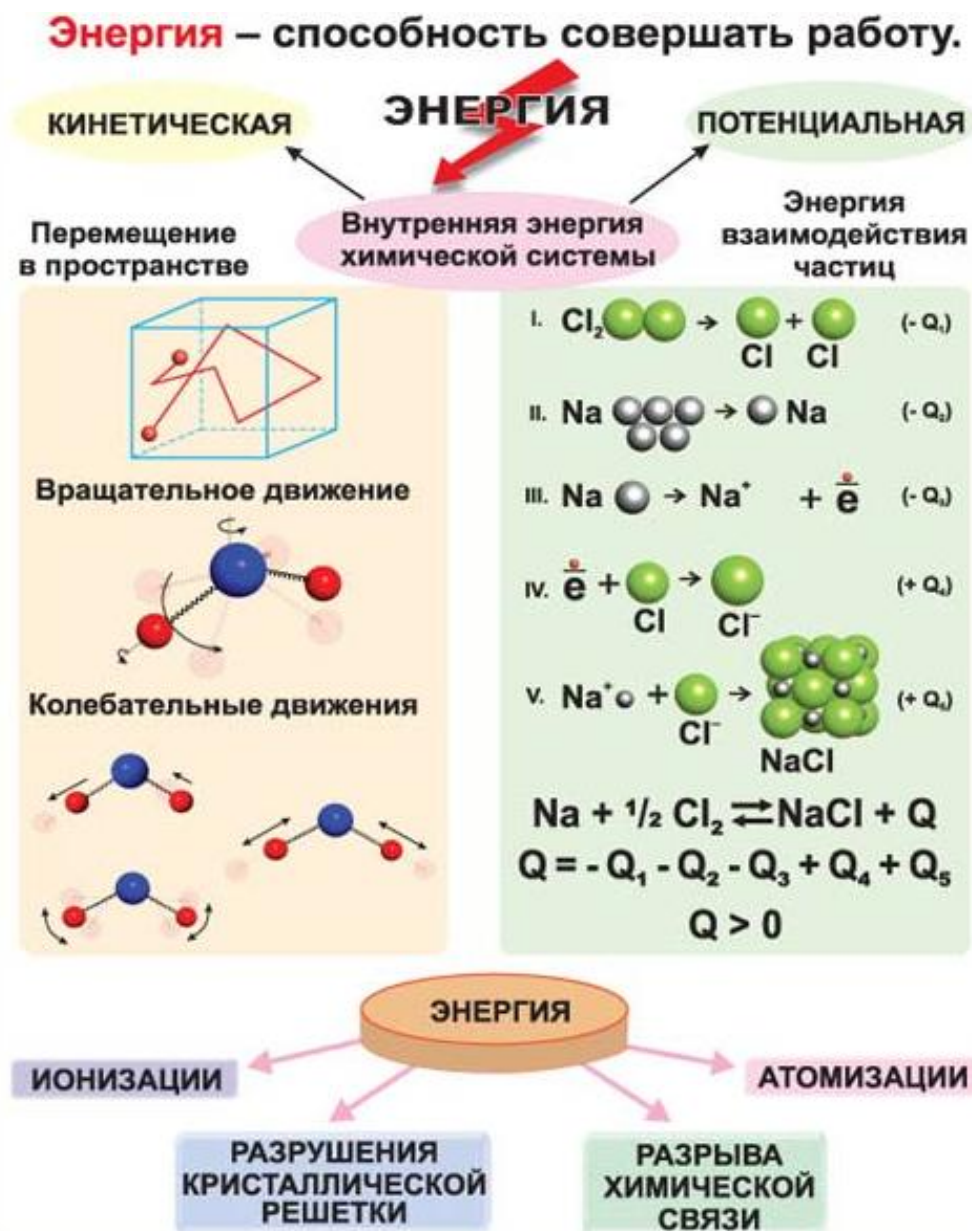


Рис. 1. Виды энергии химической системы

В зависимости от форм движения материи различают следующие виды энергии: тепловая, электрическая, химическая, ядерная и т.д. Термодинамика рассматривает процессы взаимного перехода тепловой энергии в другие виды (механическую, химическую, электрическую и т.д.).

В химической термодинамике важное значение имеет понятие *внутренней энергии системы*.

Внутренняя энергия (U) системы – это сумма потенциальной энергии взаимодействия всех частиц системы между собой и кинетической энергии их движения.

Внутренняя энергия системы складывается из поступательного и вращательного движения молекул, энергии внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы, энергии вращения электронов в атомах, энергии, заключающейся в ядрах атомов, энергии межмолекулярного взаимодействия и других видов энергии.

$$U = \sum U_i, \text{ кДж/моль}$$

Внутренняя энергия – функция состояния, абсолютное значение которой определить невозможно, так как любая термодинамическая система материальна, а материя – неисчерпаема. Экспериментально можно определить только изменение внутренней энергии в процессе взаимодействия системы с окружающей средой. Поскольку внутренняя энергия является функцией состояния, то величина ΔU зависит от начального и конечного состояния системы, но не зависит от способа или пути, которыми данная система приведена из начального в конечное состояние.

Обмен внутренней энергией между системой и окружающей средой может осуществляться в форме теплоты или работы.

Работа (A или W) – энергетическая мера направленных форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

Работа A считается положительной, если совершается системой против внешних сил окружающей среды.

Теплота (Q)– энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

В термодинамике количество теплоты Q считается положительным, если теплота сообщается системе из окружающей среды.

Работа и теплота не являются функциями состояния, а являются функциями процесса, их величина зависит от пути процесса, по которому система перешла из одного состояния в другое.

I закон термодинамики

I закон термодинамики рассматривает обмен энергией между системой и окружающей средой в форме работы и теплоты. Это всеобщий закон природы, закон сохранения и превращения энергии, объясняющий положение диалектического материализма о вечности и неуничтожимости движения и материи. Впервые этот закон сформулировал немецкий врач Ю. Р. Майер (1842 г.), хотя фактически это закон сохранения энергии, который был сформулирован М.В. Ломоносовым еще в 1748 г.



Ю. Р. Майер работал судовым врачом на корабле. Который направлялся из Европы на Яву. Он обратил внимание, что венозная кровь жителей Явы более светлая, чем кровь жителей Германии и высказал предположение, что это явление связано с разным остаточным количеством кислорода в крови. Жители жаркого региона потребляют кислорода меньше, чем жители северных районов. При пониженной теплоотдаче организма в тропиках ему требуется меньше энергии, а чем меньше расход энергии, тем меньше потребление пищи. Ю. Р. Майер пришел к выводу, что теплота, выделяющаяся при переработке пищи в организме, расходуется на поддержание постоянной температуры тела и совершение мышечной работы.

Энергия не исчезает и не возникает из ничего, а только превращается из одного вида в другой в строго эквивалентных количествах.

В зависимости от вида системы существуют различные формулировки I закона термодинамики.

Невозможно создать вечный двигатель (*перпетуум мобиле*) первого рода, т.е. осуществить работу, не израсходовав энергию.

В изолированной системе изменение внутренней энергии системы в результате любых процессов всегда равно нулю.

$$\Delta U = 0$$

Подведенная к закрытой системе теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил окружающей среды.

$$Q = \Delta U + A$$

Живые организмы функционируют в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$), для которых работа равна: $A = p\Delta V$, поэтому:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + p\Delta V; \\ \Delta U &= U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}; \quad \Delta V = V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}; \\ Q &= (U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}) + p(V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}); \\ Q &= (U_{\text{кон}} - pV_{\text{кон}}) - (U_{\text{нач}} - pV_{\text{нач}}); \\ U - pV &= H, \end{aligned}$$

где H – энтальпия, численно равна сумме внутренней энергии системы и произведения давления на объем системы.

$$Q = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}} = \Delta H$$

Энтальпия (H) – термодинамическая функция, характеризующая энергетическое состояние системы при изобарно-изотермических условиях.

Химические реакции и физико-химические процессы могут протекать с выделением или поглощением энергии.

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химической реакции в изобарно-изотермических условиях Q_p равно изменению энтальпии системы и называется **энтальпией реакции ($\Delta H_{\text{р-ции}}$)**.

Химические реакции и физико-химические процессы подразделяют на *экзотермические* и *эндотермические* процессы.

Экзотермические процессы – процессы, в результате которых энергия выделяется из системы в окружающую среду.

Для экзотермических процессов:

$$H_{\text{кон}} < H_{\text{нач}}, \quad \Delta H = (H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}) < 0, \quad \Delta H < 0$$

Эндотермические процессы – процессы, в результате которых энергия поглощается системой из окружающей среды.

Для эндотермических процессов:

$$H_{\text{кон}} > H_{\text{нач}}, \quad \Delta H = (H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}) > 0, \quad \Delta H > 0$$

Энтальпия системы является экстенсивным параметром и зависит от температуры, давления, поэтому изменение энтальпии в результате химической реакции или физико-химического процесса определяют при стандартных условиях.

Стандартные условия (с.у.):

количество вещества – 1 моль;
давление – 760 мм. рт. ст. = 101 325 Па;
температура – 298 К.

Термодинамические величины в с.у. обозначаются соответствующим символом этой величины с верхним индексом ⁰ и температурой 298, указанной справа внизу.

ΔH°_{298} – стандартная энтальпия процесса или реакции – энергетическая характеристика физико-химического процесса или химической реакции, проводимых при с.у.

Для оценки энергетического состояния веществ в термодинамике используются значения стандартных энтальпий образования этих веществ, обозначаемых:

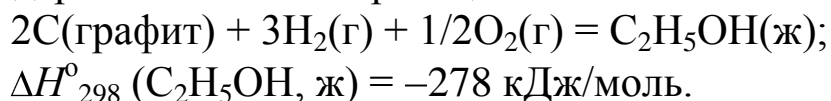
ΔH°_{298} (вещество, агрегатное состояние), кДж/моль.

Стандартная энтальпия образования простых веществ в их наиболее термодинамически устойчивом агрегатном и аллотропном состоянии при с.у. условно принимается равной нулю.

Например, для кислорода $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{O}_2, \text{г}) = 0$,
а для озона $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{O}_3, \text{г}) = 142$ кДж/моль,
для графита $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{C}, \text{графит}) = 0$,
а для алмаза $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{C}, \text{алмаз}) = 1,88$ кДж/моль.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества равна энтальпии реакции получения 1 моль этого вещества из простых веществ при с.у.

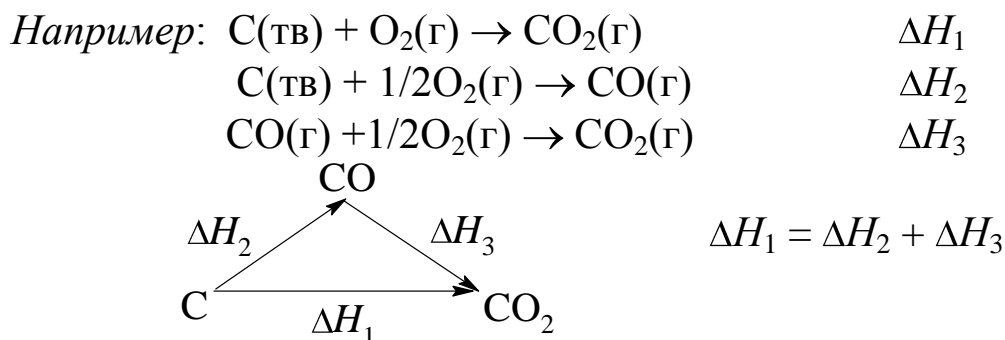
Например, стандартная энтальпия образования этанола равна стандартной энтальпии реакции:



Значение стандартной энтальпии образования сложного вещества зависит от природы вещества и его агрегатного состояния. Числовые значения стандартных энтальпий образования веществ являются справочными данными и для некоторых веществ приведены в табл. 2 приложения.

Используя стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в химической реакции, можно, не прибегая к эксперименту, рассчитать энтальпию реакции на основе **закона Г.И. Гесса** (1840 г.):

Значение теплового эффекта процесса, протекающего в изобарных ($\Delta H_{\text{р-ции}}$) или изохорных ($\Delta U_{\text{р-ции}}$) условиях, зависит только от начального и конечного состояния данной системы и не зависит от пути процесса.



Русский химик **Герман Иванович (Герман Генрих) Гесс** (1802-1850) родился в Женеве в семье художника, который вскоре переехал в Россию. В 15-летнем возрасте Гесс уезжает в Дерпт (ныне Тарту, Эстония), где учится сначала в частной школе, а затем в гимназии, которую с блеском заканчивает в 1822 г. После гимназии он поступил в Дерптский университет на медицинский факультет, где изучал химию у профессора Готфрида Озанна, специалиста в области неорганической и аналитической химии. В 1825 г. Гесс защитил диссертацию на степень доктора медицины: «Изучение химического состава и целебного действия минеральных вод России».

Как и многие учёные того времени, Гесс проводил исследования в самых разных областях: разработал способ извлечения теллура из его соединения с серебром (теллурида серебра – минерала, названного в честь учёного гесситом); открыл поглощение платиной газов; впервые обнаружил, что измельченная платина ускоряет соединение кислорода с водородом; описал многие минералы; предложил новый способ вдувания воздуха в доменные печи; сконструировал аппарат для разложе-

ния органических соединений, устраняющий погрешности в определении количества водорода и т.д.

Мировую известность Герман Гесс получил как основатель термохимии. Учёный сформулировал основной закон термохимии – «закон постоянства сумм теплот», являющийся приложением закона сохранения энергии к химическим процессам. Гессу принадлежит также открытие второго закона термохимии – закона термонеutrальности, согласно которому при смешивании нейтральных солевых растворов тепловой эффект отсутствует. Гесс впервые высказал мысль о возможности измерения химического сродства исходя из теплового эффекта реакции, предвосхитив сформулированный позднее Марселем Бертло и Юлиусом Томсеном принцип максимальной работы.

Гесс занимался также вопросами методики преподавания химии. Его учебник «Основания чистой химии» (1831) выдержал семь изданий (последнее – в 1849 г.). В своём учебнике Гесс использовал разработанную им русскую химическую номенклатуру. Под названием «Краткий обзор химического именословия» она вышла отдельным изданием в 1835 г. (в работе принимали также участие С.А.Нечаев из Медико-хирургической академии, М.Ф.Соловьев из Петербургского университета и П.Г.Соболевский из Горного института). Эта номенклатура была позже дополнена Д.И.Менделеевым и во многом сохранилась до настоящего времени.

Закон Гесса широко используется для расчета тепловых эффектов химических реакций, которые экспериментально определить невозможно.

Из закона Гесса вытекают следующие следствия.

1-е следствие используют для расчета энтальпии реакции по стандартным энтальпиям образования веществ.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{р-ции}} = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}(\text{прод. р-ции}) - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}(\text{исх. в-в}) ,$$

где n_i – стехиометрические коэффициенты химической реакции.

Энтальпия химической реакции при с.у. равна разности алгебраической суммы энтальпий образования продуктов реакции и алгебраической суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов:

2-е следствие используют для расчета теплового эффекта реакции по стандартным теплотам сгорания веществ.

Стандартная теплота сгорания вещества – это теплота, выделяющаяся при сгорании 1 моль вещества в кислороде до высших оксидов при стандартных условиях.

Стандартные теплоты сгорания являются справочными величинами и для некоторых веществ приведены в табл. 3 приложения.

Энтальпия реакции равна разности алгебраической суммы энтальпий сгорания исходных веществ и суммы энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{р-ции}} = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{сгор.}}(\text{исх. в-в}) - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}(\text{прод. р-ции}),$$

где n_i – стехиометрические коэффициенты химической реакции.

Наиболее распространенными реакциями, используемыми живым организмом для получения энергии, являются реакции окисления.

Энергия, выделяемая при полном окислении, т.е. сгорании питательных веществ, называется их **калорийностью**.

По закону Гесса, количество теплоты, которое выделяется при окислении питательных веществ, не зависит от того, как или где они окисляются, при условии, что продукты реакции остаются неизменными.

Многие питательные вещества (жиры, углеводы и т.д.) в живом организме и при полном сгорании в приборе калориметре окисляются до одних и тех же продуктов: $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Содержание других элементов (N, S) в питательных веществах не превышает 1–2%, поэтому ими можно пренебречь.

Следовательно, для энергетической оценки большинства продуктов питания может служить энтальпия реакции их сгорания. Энергетическую характеристику продуктов питания принято выражать в калориях:

$$1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}, \text{ соответственно, } 1 \text{ ккал} = 4,18 \text{ кДж}$$

Удельные теплоты полного окисления основных компонентов пищевых продуктов приведены в табл. 4 приложения.

Пища представляет собой смесь питательных веществ сложного состава, поэтому калорийность пищи указывается в расчете на 1 г, а не на моль (кДж/г или ккал/г).

**Нормальные величины суточной потребности в энергии для городского населения в зависимости от рода деятельности
(данные Института питания АМН СССР)**

Пол	Группы интенсивности труда и суточная потребность в энергии (ккал)			
	1	2	3	4
Мужчины	2600–2800	2800–3000	2900–3200	3400–3700
Женщины	2200–2400	2350–2550	2500–2700	2900–3150

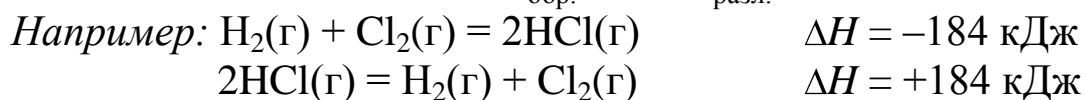
1-я группа: работники умственного труда; операторы, обслуживающие современную технику; служащие, работа которых не связана с затратой физического труда. **2-я группа:** работники связи, продавцы, медсестры, санитарки, проводники, швейники и др. **3-я группа:** врачи, студенты, преподаватели, а также станочники, текстильщики, обувщики, водители транспорта, работники прачечных, почтальоны и др. **4-я группа:** работники немеханизированного труда, а также горнорабочие, шахтеры, строительные рабочие, металлурги и др.

Калорийность основных продуктов питания представлена в табл. 6 приложения.

Практическое значение при термохимических расчетах имеет также **3-е следствие**, известное как закон Лавуазье-Лапласа:

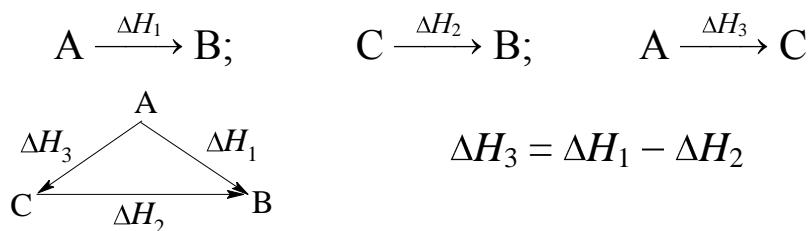
Тепловой эффект разложения какого-либо соединения равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{обр.}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{разл.}}$$



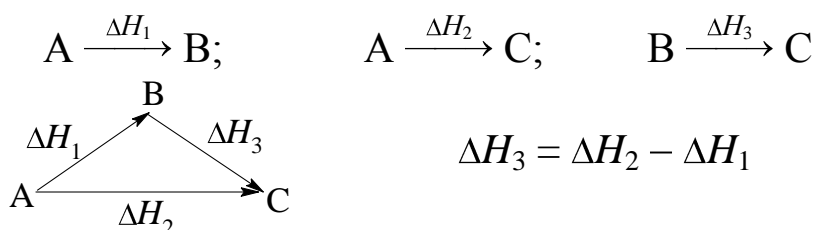
4-е следствие:

Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами равна тепловому эффекту перехода из одного начального состояния в другое.



5-е следствие:

Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.



В зависимости от типа химической реакции или физико-химического процесса, кроме энтальпий образования и сгорания, различают: энтальпию нейтрализации, энтальпию растворения, энтальпию гидратации, энтальпию фазового перехода.

Энтальпия нейтрализации – количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии 1 моль эквивалентов сильной кислоты с 1 моль эквивалентов сильного основания.

Нейтрализация любой сильной кислоты любой щелочью в водном растворе описывается одним и тем же ионным уравнением:



Энтальпия растворения – количество теплоты, которое выделяется при растворении 1 моль вещества в значительном избытке растворителя.

II закон термодинамики

II закон термодинамики определяет условия самопроизвольного протекания процессов. Установлено, что все самопроизвольные процессы реализуются под влиянием двух основных факторов:

- 1) стремления системы к достижению минимума энергии;
- 2) стремления системы к увеличению ее энтропии, т.е. возрастанию беспорядка в ней.

Энтропия (S) – термодинамическая функция, характеризующая меру неупорядоченности движения частиц системы, т.е. неоднородности расположения и перемещения ее частиц.

Для обратимого процесса:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

Для необратимого процесса:

$$\Delta S > \frac{Q}{T}$$

где ΔS – изменение энтропии системы;

Q – теплота, передаваемая системе;

T – абсолютная температура, при которой осуществляется процесс.

Энтропия – экстенсивное свойство системы: $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}}$

Изменение энтропии как функции состояния можно рассчитать, используя следствие из закона Гесса:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{р-ции}} = \sum n_i S^{\circ}(\text{прод. р-ции}) - \sum n_i S^{\circ}(\text{исх. в-в}),$$

где S° – стандартная энтропия образования вещества.

Значения стандартных энтропий образования некоторых веществ приведены в табл. 2 приложения.

Величина энтропии зависит: от агрегатного состояния, аллотропной формы, температуры, давления, сложности системы.

- Энтропия вещества в газообразном состоянии больше, чем энтропия его в жидком состоянии, а последняя больше энтропии этого вещества в твердом состоянии: $S_{\text{г}} > S_{\text{ж}} > S_{\text{тв}}$.
- Энтропия простых веществ зависит от их аллотропной формы:
 $S(\text{графит}) > S(\text{алмаз}); \quad S(\text{O}_2) < S(\text{O}_3)$
- Энтропия системы при повышении температуры возрастает, так как увеличивается неупорядоченность движения частиц:
 если $T_1 > T_2$, то $S_1 > S_2$
- Энтропия системы при повышении давления уменьшается, так как снижается неупорядоченность движения частиц:
 если $p_1 > p_2$, то $S_1 < S_2$

С увеличением сложности системы энтропия повышается, так как возрастает число видов частиц и вариантов их расположения.

Энтропия – важнейший термодинамический параметр, который является не только мерой неупорядоченности расположения и движения частиц в системе, но и мерой связанной энергии, которую система не может превратить в работу, критерием направления протекания самопроизвольного процесса, критерием глубины протекания процесса ($S = S_{\text{max}}$).

Свойства энтропии позволяют проследить цепочку усложняющихся образований от атомов элементов до белковых молекул, от неживой природы до живой клетки (рис. 2).

Существует несколько формулировок II закона термодинамики:

Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому (Р. Клаузиус, 1850 г.).

Невозможно построить вечный двигатель второго рода, т.е. невозможно теплоту полностью превратить в работу (В. Томсон)



Рис 2. Схема образования от атомов элементов до белковых молекул, от неживой природы до живой клетки

Все самопроизвольные процессы в макроскопических системах протекают в направлении от менее вероятного состояния к более вероятному состоянию системы (Л. Больцман)

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в которых энтропия системы возрастает: $\Delta S > 0$.

В любой изолированной системе полная энергия остается постоянной, а полная энтропия со временем только повышается: $\Delta U = 0$, $\Delta S > 0$.

Математическая форма второго начала термодинамики для изолированных систем:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

Большинство биохимических реакций протекает в открытых системах и сопровождается одновременным изменением энтальпии и энтропии. Функцией состояния, одновременно учитывающей и энтальпию, и энтропию системы, является энергия Гиббса, которая связана с энтальпией и энтропией следующим уравнением:

$$G = H - TS, \text{ (кДж/моль)}$$

G – энергия Гиббса, изобарно-изотермический потенциал, обобщенная термодинамическая функция, характеризующая энергетическое состояние системы при постоянном давлении и температуре.

Энергия Гиббса – функция состояния: $\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$



Один из основателей химической термодинамики **Джозайя-Уиллард Гиббс (Gibbs J. W.)** родился в 1839 году в небольшом американском городке Нью-Хейвене. Девятнадцати лет от роду он окончил Йельский университет, а уже через пять лет стал доктором философии и начал преподавать студентам математику. После стажировки в лучших университетах Европы Гиббс получил должность профессора в родном Йельском университете и начал самостоятельное исследование тепловых процессов в химии. И здесь ему удалось достичь выдающихся результатов. Имя американца Гиббса было присвоено многим величинам и понятиям новой отрасли химии - химической термодинамики (энергия Гиббса, треугольник Гиббса, правило фаз Гиббса).

Первую работу в области термодинамики Гиббс представил Коннектикутской академии наук в 1872 г. Она называлась «Графические методы в термодинамике жидкостей» и была посвящена методу энтропийных диаграмм. Метод позволял графически представить все термодинамические свойства вещества и сыграл большую роль в технической термодинамике. Гиббс развил свои идеи в следующей работе – «Методы геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей» (1873), введя трёхмерные диаграммы состояния и получив соотношение между внутренней энергией системы, энтропией и объемом. В 1874–1878 Гиббс опубликовал трактат «О равновесии гетерогенных веществ», идеи которого легли в основу химической термодинамики. В нем Гиббс изложил общую теорию термодинамического равновесия и метод термодинамических потенциалов, сформулировал правило фаз, построил общую теорию поверхностных и электрохимических явлений, обобщил принцип энтропии, применяя второе начало термодинамики к широкому кругу процессов и вывел фундаментальное уравнение, устанавливающее связь между внутренней энергией термодинамической системы и термодинамическими потенциалами. Полученные им уравнения позволяли определять направление химических реакций и условия равновесия для смесей любой сложности, а также для гетерогенных систем.

Уиллард был задумчив и слаб здоровьем, что отдалило его от участия в шумной общественной жизни США. Он рано потерял родителей, унаследовав с двумя

старшими сестрами дом и скромное состояние. До конца жизни он оставался холостым. Тихо живя вместе с сестрами, Гиббс занимался домашним хозяйством и наукой. Они прожили вместе всю жизнь в одном и том же доме в Нью-Хейвене. От дома было полквартилы до школы, где учился Гиббс в юности, один квартал до колледжа, где он провел студенческие годы, два квартала до университета, где он преподавал, и столько же до кладбища, где он был похоронен. Тихий провинциальный городок - американская "глубинка" - давал Гиббсу все, что нужно для работы: спокойную размеренную жизнь среди родных, необходимые книги в библиотеке, свободное время для размышлений, живописные окрестности для прогулок. На досуге Гиббс иногда угощал домочадцев собственноручно приготовленными изысканными салатами, которые назывались вполне научно - "гетерогенные равновесия". Гиббса отличали скромность, приветливость в общении с людьми. Никогда он не проявлял ни малейшего высокомерия или честолюбия. Даже в пожилом возрасте он не потерял стройной фигуры, всегда был тщательно одет и причесан. Он никогда не спешил и, тем не менее, никогда никуда не опаздывал. В 1901 году Лондонское королевское общество присудило Гиббсу медаль Коплея - самую почетную международную награду, учрежденную раньше Нобелевских премий. И это была последняя награда Гиббса: через два года, в 1903 году, он скончался. понадобилось почти полвека, чтобы заслуги ученого получили признание не только в Европе, но и на родине. Только в 1950 году его бюст поместили в "Галерею славы великих американцев".

Для расчетов пользуются стандартной энергией Гиббса ΔG°_{298} (табл. 2 приложения).

Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ в термодинамически устойчивой форме условно принята равной нулю.

Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции определяется:

$$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ р-ции}} = \sum n_i \Delta G^{\circ}_{298}(\text{прод. р-ции}) - \sum n_i \Delta G^{\circ}_{298}(\text{исх. в-в}),$$

где n_i – стехиометрические коэффициенты химической реакции.

Изменение энергии Гиббса для биохимических реакций в нестандартных условиях можно рассчитывать на основе экспериментальных данных по уравнению:

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

где ΔH – характеризует полное изменение энергии системы в изобарно-изотермическом процессе и отражает стремление системы к минимуму энергии;

$T \cdot \Delta S$ – характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу (связанная энергия), и отражает стремление системы к максимуму беспорядка;

ΔG – характеризует ту часть энергии системы, которую можно превратить в работу (свободная энергия).

Изменение энергии Гиббса позволяет судить о возможности самопроизвольного протекания процессов.

В системе при постоянных температуре и давлении могут самопроизвольно совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается

$$\Delta G < 0, \text{ т.е. } G_{\text{кон.}} < G_{\text{нач.}}$$

Из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ можно определить направление протекания реакций различных типов.

При $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$, процесс протекает самопроизвольно слева направо.

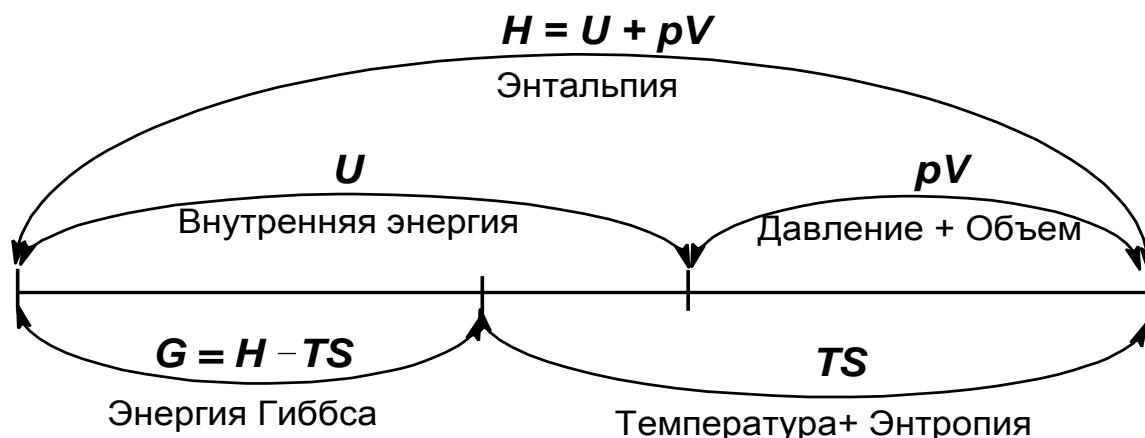
При $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$, процесс не может самопроизвольно протекать слева направо.

При $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, а также при $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$ знак ΔG зависит от соотношения энтальпийного и энтропийного факторов.

Изменение знака ΔG при изменении знаков ΔH и ΔS

Знак			Вывод	Примеры
ΔH	ΔS	ΔG		
–	+	–	Процесс самопроизвольный при любой температуре	Горение сложных органических веществ
+	–	+	Процесс несамопроизвольный	Фотосинтез
–	–	–	Процесс самопроизвольный при низкой температуре	Конденсация пар–жидкость; жидкость–кристалл
–	–	+	Процесс несамопроизвольный при высокой температуре	$2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$
+	+	–	Процесс самопроизвольный при высокой температуре	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$
+	+	+	Процесс несамопроизвольный при низкой температуре	Плавление (т–ж) Испарение (ж–г)

Взаимосвязь термодинамических величин



Система самопроизвольно стремится к минимуму энергии и максимуму энтропии.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = G_{\text{кон.}} - G_{\text{нач.}}$$

Следовательно, **термодинамический критерий ΔG** характеризует:
 $\Delta G < 0$ – экзергонические (самопроизвольные) процессы или реакции;

$\Delta G > 0$ – эндэргонические процессы или реакции, для протекания которых необходимо затратить энергию;

$\Delta G = 0$ – химическое равновесие.

Особенности термодинамики биохимических процессов

- 1. Живые организмы** не избегли подчинения законам термодинамики. В соответствии с первым законом термодинамики живые организмы не могут ни создавать энергию из ничего, ни уничтожать ее, они могут только преобразовывать одну форму энергии в другую. При этом организмы потребляют из окружающей среды энергию в той форме, в которой они могут использовать ее в конкретных условиях температуры и давления, а затем возвращают в среду эквивалентное количество энергии в другой форме, менее пригодной для них.

Живые организмы – открытые системы, находящиеся в неравновесном состоянии по отношению к окружающей среде. Термодинамическое равновесие для живого организма означало бы состояние смерти. В связи с этим организм «выбирает» стационарное состояние.

Стационарное состояние достигается уравновешенным притоком и оттоком веществ и энергии.

Изменение энтропии (человек + окружающая среда) в стационарном состоянии равно сумме изменения энтропии организма и среды:

$$\Delta S_{\text{общ.}} = \Delta S_{\text{чел.}} + \Delta S_{\text{среды}} > 0$$

Суммарное изменение энтропии, необходимое для формирования человеческого организма и поддержания его жизни или существования любой другой живой системы всегда положительно.

В организм поступают вещества с низким значением энтропии (белки, полисахариды), а выделяется большое количество продуктов, увеличивающих энтропию окружающей среды (H_2O , CO_2 , NH_3 и т.д.). Процессы с отрицательным и положительным значением ΔS взаимосвязаны: окисление глюкозы в процессе дыхания ($\Delta S > 0$) и синтез АТФ за счет выделившейся при окислении глюкозы энергии ($\Delta S < 0$). Процессы роста и развития (усложнения) организма сопровождаются уменьшением энтропии, однако, это происходит так, что изменение общей энтропии ($\Delta S_{\text{чел.}} + \Delta S_{\text{среды}}$) положительно, но возрастает с минимальной скоростью.

Живые организмы поддерживают присущую им упорядоченность за счет увеличения энтропии внешней среды.

Жизнь – это постоянная борьба против тенденции к возрастанию энтропии организма, но так как избежать этого возрастания нельзя, живые организмы выбрали наименьшее «зло» – стационарное состояние, в котором скорость возрастания энтропии минимальна.

Производство энтропии системой, находящейся в стационарном состоянии, стремится к минимуму (**принцип И. Пригожина**):

$$\frac{\Delta S}{\Delta \tau} \rightarrow \min .$$

Живая клетка – изотермическая химическая машина. Энергию, которую клетки поглощают из внешней среды, они получают в форме химической энергии, которая затем преобразуется для выполнения химической работы, совершаемой в процессе био-

синтеза клеточных компонентов, а также осмотической работы, необходимой для транспорта веществ в клетку, и механической работы сокращения и передвижения.

2. Принцип энергетического сопряжения биохимических реакций

В живых системах эндэргонические реакции ($\Delta G_{\text{р-ции}} > 0$) сопряжены с экзэргоническими ($\Delta G_{\text{р-ции}} < 0$). Для сопряжения энд- и экзэргонических процессов необходимо наличие общего промежуточного соединения и чтобы на всех стадиях сопряженных реакций суммарный процесс характеризовался :

$$\sum \Delta G_{\text{сопряж.р-ций}} < 0.$$

Пример энергетического сопряжения.

I. глюкоза + фруктоза → сахароза + H_2O ; $\Delta G_{\text{р-ции I}}^{\circ} = +20,9$ кДж/моль

II. АТФ + H_2O → АДФ + Ф; $\Delta G_{\text{р-ции II}}^{\circ} = -30,5$ кДж/моль.

Эти две реакции I и II сопряжены за счет образования при совместном протекании общего промежуточного соединения глюкозо-1-фосфат - *интермедиата*.

Суммарный процесс:

АТФ + глюкоза + фруктоза → сахароза + АДФ + Ф

$\Delta G_{\text{р-ции I+II}}^{\circ} = -29,2$ кДж/моль; $\sum \Delta G_{\text{р-ций I+II}} < 0.$



Обратите внимание! Связи, по которым гидролиз проходит с большой убылью энергии Гиббса, в биохимии принято называть макроэргическими. Этот термин нельзя трактовать как «богатую энергией связь». Для разрыва химической связи всегда требуется затрата энергии. Представление о том, что процесс расщепления связи поставляет энергию для химической работы, не имеет физического смысла. Необходимая для энергетического сопряжения энергия высвобождается в результате перегруппировки атомов в реагентах, среди которых имеется один с макроэргической связью.

Внутренним источником энергии в живых системах являются фосфорилированные соединения (АТФ, креатинфосфат и другие), при взаимодействии которых с биосубстратами, включая воду, выделяется энергия, необходимая для протекания важных для организма эндэргонических процессов.

Термодинамические особенности живых организмов объясняют его устойчивость, позволяющую много лет сохранять работоспособность на определенном уровне, а также относительное постоянство внутренней среды – *гомеостаз*.

3. Многостадийность, обратимость

Другая особенность биохимических процессов, протекающих в организме, заключается в их многостадийности, так как вероятность обратимого протекания отдельной стадии значительно выше, чем всего процесса в целом (рис. 2). Это объясняется тем, что разница между величинами $G_{\text{нач}}$ и $G_{\text{кон}}$ для каждой отдельной стадии обычно невелика ($|\Delta G_p| \leq 10$ Дж/моль). Обратимость отдельных стадий биохимических процессов позволяет живому организму легко регулировать синтез тех или иных соединений в зависимости от потребности и тем самым поддерживать стационарное состояние. Вероятность прямой реакции тем больше, чем больше уменьшение энергии Гиббса.



Рис. 3. Изменение энергии Гиббса в многостадийном биохимическом процессе ($p, T = \text{const}$)

4. Гомеостаз

В живых организмах некоторые процессы и реакции протекают в условиях, близких к равновесным (например, протолитические, гетерогенные, лигандообменные, окислительно-восстановительные, адсорбционные). В связи с этим в организме поддерживаются различные балансы: кислотно-основной, гетерогенный, лигандообменный, окислительно-восстановительный, что в целом и определяет *гомеостаз*.



Самое замечательное свойство химических реакций, протекающих в живых клетках, которое в конечном итоге и делает возможным успешное функционирование клеток в качестве химических машин, состоит в том, что реакции катализируемые ферментами, протекают со 100%-ным выходом и не сопровождаются образованием побочных продуктов.



Обучающие тесты с решением

1. Если система обратимым образом получает количество теплоты Q при температуре T , то об энтропии системы можно сказать, что она ...

- 1) возрастает на величину $Q \cdot T$
- 2) возрастает на величину Q/T
- 3) возрастает на величину, большую Q/T
- 4) возрастает на величину, меньшую Q/T

Ответ: Энтропия – это приведенная теплота: $S = Q/T$. В соответствии со II началом термодинамики для необратимого самопроизвольного процесса в изолированной системе энтропия возрастает, т.е. $\Delta S > Q_{\text{необр.}}/T$.

При обратимом процессе в изолированной системе энтропия остается постоянной, т.е. $\Delta S = Q_{\text{обр.}}/T$.

Правильный ответ 2.

2. Укажите, в каких процессах и при каких условиях изменение энтропии может быть равно работе процесса?

- 1) в изобарных, при постоянных P и T
- 2) в изохорных, при постоянных V и T
- 3) изменение энтропии никогда не равно работе
- 4) в изотермических, при постоянных P и V

Ответ: Энтропия характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу (связанная энергия), и отражает стремление системы к максимуму беспорядка. Поэтому ни для каких процессов изменение энтропии не может быть равно работе.

Правильный ответ 3.

3. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то в каком случае реакция может протекать самопроизвольно?

- | | |
|---|--------------------------------------|
| 1) $[\Delta H] > [T \cdot \Delta S]$ | 3) $[\Delta H] < [T \cdot \Delta S]$ |
| 2) при любых соотношениях ΔH и $T \cdot \Delta S$ | 4) $[\Delta H] = [T \cdot \Delta S]$ |

Ответ: При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$). В изобарно-изотермических условиях изменение энергии Гиббса равно: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то реакция возможна при условии, что ΔH больше по абсолютной величине, чем $T \cdot \Delta S$ ($|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$).

Правильный ответ 1.

4. При каких соотношениях ΔH и $T \cdot \Delta S$ химический процесс направлен в сторону эндотермической реакции:

- 1) $\Delta H < T \cdot \Delta S$ 2) $\Delta H > T \cdot \Delta S$ 3) $\Delta H = T \cdot \Delta S$ 4) $\Delta H \geq T \cdot \Delta S$

Ответ: Для ответа на вопрос воспользуется предыдущими рассуждениями. Для самопроизвольного протекания процесса необходимо, чтобы энергия Гиббса системы уменьшалась, $\Delta G < 0$. Для эндотермических процессов $\Delta H > 0$, поэтому такие процессы будут идти самопроизвольно, если энтропия системы будет увеличиваться, т.е. $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$.

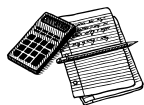
Правильный ответ 1.

5. Для процесса тепловой денатурации многих ферментов $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$. Может ли данный процесс протекать самопроизвольно?

- 1) может при высоких температурах, так как $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$
 2) может при низких температурах, так как $|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$
 3) не может, так как $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$
 4) не может, так как $|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$

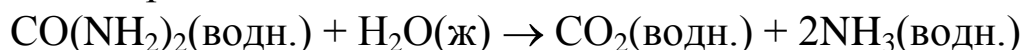
Ответ: Для самопроизвольного протекания реакции, необходимо, чтобы энергия Гиббса системы уменьшалась, $\Delta G < 0$. Поскольку $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то из уравнения: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, следует, что при низких температурах значение $T \cdot \Delta S$ мало и знак ΔG определяется знаком ΔH . Так как процесс эндотермический $\Delta H > 0$, то самопроизвольно реакция будет протекать только при высокой температуре. В этом случае $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$.

Правильный ответ 1.



Обучающие задачи с решением

1. По стандартным энтальпиям образования реагирующих веществ и продуктов реакции вычислите значение энтальпии реакции гидролиза мочевины, одного из важнейших продуктов жизнедеятельности организма:



Решение:

По таблице термодинамических величин (табл. 2 приложения) находим значения стандартных энтальпий образования всех веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = -413,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{NH}_3) = -79,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = -319,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ кДж/моль}.$$

Для решения используем 1-е следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = [\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 2\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{NH}_3)] - [\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) + \Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O})]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = [-413,6 + 2 \cdot (-79,9)] - [(-319,2) - (-286)] = +31,8 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: энтальпия реакции гидролиза мочевины до оксида углерода(IV) и аммиака равна +31,8 кДж/моль, процесс эндотермический.

2. Определите тепловой эффект реакции образования диэтилового эфира, применяемого в медицине для наркоза, по стандартным энтальпиям сгорания веществ, участвующих в реакции:



Решение:

По таблице термодинамических величин находим значения стандартных энтальпий сгорания:

$$\Delta H^\circ_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5) = -2727 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1371 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{сгор}}(\text{H}_2\text{O}) = 0 \text{ кДж/моль}.$$

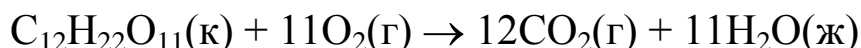
Для решения используем 2-е следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = 2\Delta H^\circ_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - [\Delta H^\circ_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5) - \Delta H^\circ_{\text{сгор}}(\text{H}_2\text{O})];$$

$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = [2 \cdot (-1371)] - [(-2727) - 0] = -15 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: тепловой эффект реакции образования диэтилового эфира составляет -15 кДж/моль.

3. Рассчитайте изменение энтропии, энергии Гиббса и энтальпии в процессе усвоения в организме человека сахарозы, который сводится к ее окислению:



Решение:

По таблице термодинамических величин находим значения стандартных энтальпий, энтропий и свободных энергий Гиббса для всех веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = -2222 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{O}_2) = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = -393 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ кДж/моль};$$

$$S^\circ_{\text{обр}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = +360 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$S^\circ_{\text{обр}}(\text{O}_2) = +205 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$S^\circ_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = +70 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$S^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = +214 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = -1545 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{O}_2) = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = -394 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = -237 \text{ кДж/моль}.$$

Используя 1-е следствие из закона Гесса, рассчитываем искомые величины:

$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = [12\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 11\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + 11\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = [12 \cdot (-393) + 11 \cdot (-286)] - [-2222 + 11 \cdot 0] = -5676 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^\circ_{\text{р-ции}} = [12S^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 11S^\circ_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O})] - [S^\circ_{\text{обр}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + 11S^\circ_{\text{обр}}(\text{O}_2)] =$$

$$\Delta S^\circ_{\text{р-ции}} = [12 \cdot 214 + 11 \cdot 70] - [360 + 11 \cdot 205] = +723 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

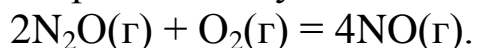
$$\Delta G^\circ_{\text{р-ции}} = [12\Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 11\Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + 11\Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{O}_2)] =$$

$$\Delta G^\circ_{\text{р-ции}} = [12 \cdot (-394) + 11 \cdot (-237)] - [(-1545) + 11 \cdot 0] = -5790 \text{ кДж/моль}.$$

$$\text{Ответ: } \Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = -5676 \text{ кДж/моль}; \Delta S^\circ_{\text{р-ции}} = +723 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta G^\circ_{\text{р-ции}} = -5790 \text{ кДж/моль}.$$

4. Проверьте, нет ли угрозы, что оксид азота(I) применяемый в медицине в качестве наркотического средства, будет окисляться кислородом воздуха до весьма токсичного оксида азота(II):



Решение:

Для ответа на поставленный в задаче вопрос необходимо рассчитать изменение энергии Гиббса для предполагаемой реакции, воспользовавшись значениями стандартных энергий Гиббса из таблицы термодинамических величин:

$$\Delta G^0 = 4\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{NO}) - 2\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{N}_2\text{O}) = 4 \cdot 87 - 2 \cdot 104 = 140 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: так как $\Delta G^0 > 0$, реакция при заданных условиях не пойдет.

5. Энтальпия сгорания глюкозы равна -2802 кДж/моль при 298 К . Сколько г глюкозы нужно израсходовать, чтобы подняться по лестничному проему на 3 м . Принять, что в полезную работу можно обратить 25% энтальпии.

Решение:

Максимальная полезная работа, которая может быть совершена человеком в результате окисления 1 г глюкозы кислородом (с учетом КПД организма), равна:

$$A_{\text{max}} = n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot \Delta H_{\text{сгор.}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot \eta$$

$$A_{\text{max}} = \frac{1 \text{ г}}{180 \text{ г/моль}} \cdot 2802 \text{ кДж/моль} \cdot 0,25 = 3,89 \text{ кДж}.$$

Работа, необходимая для подъема человека массой 70 кг на высоту 3 м , составляет:

$$A = m \cdot g \cdot h = 70 \text{ кг} \cdot 9,8 \text{ кг/с}^2 \cdot 3 \text{ м} = 2058 \text{ Дж} = 2,058 \text{ кДж}.$$

Следовательно, если окисляется 1 г глюкозы, то полезная работа равна $3,89 \text{ кДж}$, а если полезная работа равна $2,058 \text{ кДж}$, то необходима глюкоза массой:

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{2,058}{3,89} = 0,529 \text{ г}.$$

Ответ: необходимо израсходовать $0,529 \text{ г}$ глюкозы.

6. Человек в теплой комнате съедает 100 г сыра (энергетическая ценность его составляет $15,52 \text{ кДж/г}$). Если предположить, что в организме не происходит накопление энергии, то какую массу воды он выделит, чтобы установилась первоначальная температура?

Решение:

Потоотделение охлаждает тело, поскольку для испарения воды требуется энергия. Мольная энтальпия парообразования воды равна 44 кДж/моль. Испарение воды происходит при постоянном давлении, поэтому можно приравнять энтальпию испарения воды к количеству теплоты, которую необходимо выделить:

$$Q = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta H_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}).$$

Энергия, получаемая при усвоении сыра составляет:

$$Q = m(\text{сыра}) \cdot K_{\text{ал}}(\text{сыра}) = 100 \text{ г} \cdot 15,52 \text{ кДж/г} = 1552 \text{ кДж}.$$

Тогда количество и масса воды, которые необходимо выделить равны:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{Q}{\Delta H_{\text{исп}}} = \frac{1552 \text{ кДж}}{44 \text{ кДж/моль}} = 35,3 \text{ моль};$$

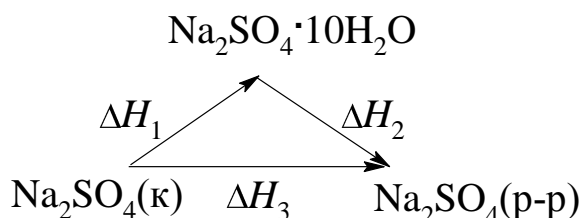
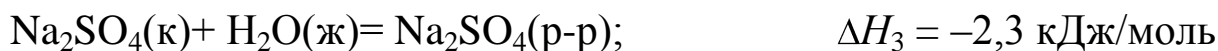
$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 35,3 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 635 \text{ г}.$$

Ответ: необходимо выделить 635 г воды.

7. Рассчитайте энтальпию гидратации сульфата натрия, если известны энтальпии растворения безводной соли $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к})$ (–23 кДж/моль) и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ (78,6 кДж/моль).

Решение:

При растворении безводной соли происходит ее гидратация и последующее растворение кристаллогидрата в воде. Эти процессы могут быть выражены с помощью треугольника Гесса и следующих термодинамических уравнений:



В соответствии с законом Гесса энтальпия процесса растворения безводной соли (ΔH_3) будет равна сумме энтальпий гидратации безводной соли до кристаллогидрата (ΔH_1) и энтальпии растворения кристаллогидрата (ΔH_2): $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Поэтому энтальпия гидратации Na_2SO_4 будет равна:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -2,3 - 78,6 = -80,9 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: энтальпия гидратации сульфата натрия $-80,9$ кДж/моль.

8. При растворении 715 г кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ было поглощено 167,36 кДж тепла. Какова теплота растворения кристаллогидрата.

Решение:

Энтальпией растворения называют тепловой эффект растворения 1 моль вещества в столь большом объеме растворителя, при котором дальнейшее прибавление последнего не вызывает дополнительных тепловых эффектов.

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{715 \text{ г}}{286 \text{ г/моль}} = 2,5 \text{ моль};$$

$$\Delta H_{\text{раств-я}}^0(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{\Delta H}{n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})};$$

$$\Delta H_{\text{раств-я}}^0(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{167,36}{2,5} = 66,94 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: теплота растворения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна 66,94 кДж/моль.

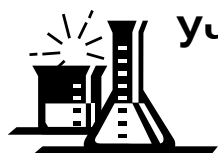
9. Энтальпия растворения NH_4NO_3 в воде равна 26,7 кДж/моль. На сколько градусов понизится температура при растворении 20 г NH_4NO_3 в 180 г H_2O , если удельную теплоемкость раствора принять равной 3,76 Дж/(г·град)?

Решение:

$$\Delta H_{\text{раств-я}} = - \frac{\bar{c} \cdot m(p - p_a) \cdot \Delta t \cdot M(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{m(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot 1000} \quad (\text{кДж/моль});$$

$$\Delta t = - \frac{\Delta H \cdot m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{\bar{c} \cdot m(p - p_a) \cdot M(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = - \frac{26700 \text{ Дж/моль} \cdot 20 \text{ г}}{3,76 \text{ Дж/(г} \cdot \text{град)} \cdot 200 \text{ г} \cdot 80 \text{ г/моль}} = -8,9^\circ\text{C}.$$

Ответ: температура раствора понизится на 8,9 градуса.



Учебно-исследовательская лабораторная работа «Определение теплового эффекта процесса растворения безводной соли»

Цели работы:

1. Научиться экспериментально определять энтальпию растворения безводной соли с использованием калориметра.
2. Научиться теоретически рассчитывать энтальпию растворения вещества, используя закон Гесса.

Оборудование: 1. Калориметр. 2. Термометр. 3. Цилиндр мерный.

Реактивы: навеска безводной соли карбоната натрия.

Порядок выполнения работы:

Опыт проводится в упрощенном калориметре (рис. 4).



Рис. 4. Схема калориметра

Воздушная прослойка между двумя сосудами калориметра обеспечивает теплоизоляцию внутреннего сосуда, в котором происходит растворение вещества.

1. Отмерьте 50,0 мл дистиллированной воды с помощью цилиндра и перенесите во внутренний сосуд калориметра. Опустите в воду термометр и записывайте показания термометра с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$ через 30 с в течение 5 мин.

2. Не прекращая измерять температуру, аккуратно высыпьте в сосуд с водой 2 г карбоната натрия.
3. Осторожно перемешивая раствор, записывайте показания термометра с точностью $0,1^{\circ}\text{C}$ через каждые 30 с. Продолжительность этого периода зависит от скорости реакции и скорости перемешивания. Поскольку изучаемый процесс является экзотермическим, то температура быстро повышается, а затем постепенно вновь устанавливается равномерный ход температуры.
4. После перехода к равномерному изменению температуры продолжайте отсчет температуры еще 5 мин с интервалом 30 сек.
5. По окончании работы вылейте содержимое калориметра и промойте калориметр дистиллированной водой
6. По полученным данным постройте график зависимости температура – время.

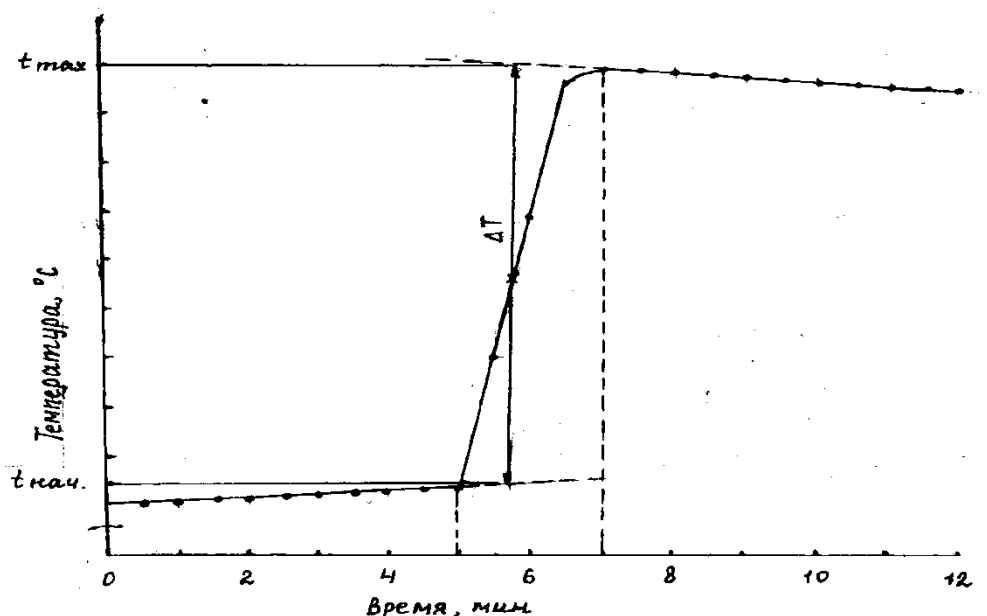


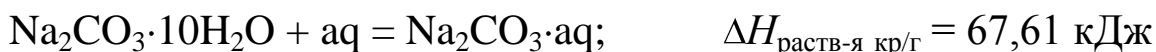
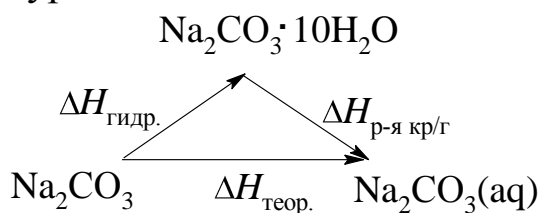
Рис. 5. График зависимости температуры растворения веществ от времени

7. По графику определите наивысшую температуру раствора (t_{\max}) и рассчитайте разность температур $\Delta t = t_{\max} - t_{\text{нач.}}$
8. Зная общую массу раствора, равную сумме массы соли и массы воды, приняв удельную теплоемкость раствора (\bar{c}) равной 4,18, определите экспериментальную энтальпию растворения безводного карбоната натрия в пересчете на 1 моль безводной соли:

$$\Delta H_{\text{раств.}} = - \frac{\bar{c}(m_{\text{соли}} + m_{\text{воды}}) \cdot \Delta t \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{соли}} \cdot 1000}, \text{ кДж/моль}$$

9. Рассчитайте по закону Гесса теоретическую энтальпию растворения безводного карбоната натрия и сравните ее с энтальпией, найденной опытным путем. Учтите, что при растворении безводной соли происходит ее гидратация, а затем растворение кристаллогидрата (кр/г) в воде.

Процессы гидратации Na_2CO_3 и растворения получающегося кристаллогидрата могут быть выражены следующими термохимическими уравнениями:



Поэтому теоретическая энтальпия растворения равна алгебраической сумме энтальпии гидратации безводной соли и энтальпии растворения гидратированной соли:

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{гидр.}} + \Delta H_{\text{раств-я кр/г}}$$

10. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки определения энтальпии растворения Na_2CO_3 :

$$d_{\text{абс.}} = \Delta H_{\text{эксп.}} - \Delta H_{\text{теор.}}; \quad d_{\text{отн.}} = \frac{d_{\text{абс.}}}{\Delta H_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

11. Сделайте вывод к проделанной работе.

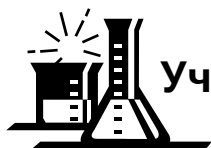
План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Выводы по работе.

Контрольные вопросы для защиты экспериментальной работы

1. Что называют тепловыми эффектами реакций? В каких случаях уравнения химических реакций называют термохимическими?
2. Что называют теплотой образования и теплотой сгорания вещества? В каких единицах ее выражают?
3. Какие условия состояния системы принимают в термодинамике в качестве стандартных? Какими символами их обозначают?

4. При каких условиях изменение энтальпии ΔH равно теплоте, получаемой системой из окружающей среды?
5. Какой закон является основным законом термохимии? Дайте его формулировку.
6. Перечислите следствия, вытекающие из закона Гесса. Для каких определений они используются в термохимических расчетах?
7. Что называют теплотой растворения соли? От чего зависит знак теплового эффекта растворения соли?
8. Что называют молярной и удельной теплоемкостью?
9. Как экспериментально определить теплоту растворения соли?
10. Как, используя закон Гесса, рассчитать теоретический тепловой эффект растворения безводной соли карбоната натрия?



Учебно-исследовательская лабораторная работа «Определение энтальпии нейтрализации»

Цели работы:

1. Научиться экспериментально определять энтальпию химической реакции (на примере реакции нейтрализации).
2. Закрепить навыки по термохимическим расчетам.

Оборудование: Мерные цилиндры. Калориметр (см. работу № 1).

Реактивы: Растворы соляной кислоты и гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/л.

Порядок выполнения работы

1. Отмерьте цилиндром 30,0 мл 2 М раствора гидроксида натрия и перенесите его в калориметрический стакан прибора, осторожно открыв термоизоляционную пробку. Рядом поставьте цилиндр, содержащий 30,0 мл 2 М раствора соляной кислоты, для выравнивания температуры растворов.
2. В течение 5 мин. измеряйте температуру раствора щелочи в калориметре с точностью 0,1°C через каждые 30 сек.
3. Открыв термоизоляционную пробку, быстро вылейте 30,0 мл 2 М раствора соляной кислоты в калориметрический стакан со щелочью, закройте пробку и, непрерывно перемешивая раствор мешалкой, измеряйте его температуру в течение 2-3 минут с интервалом в 30 с.

4. После перехода к равномерному изменению температуры продолжайте измерение температуры еще 5 мин. с интервалом 30 сек.
5. По полученным данным постройте график зависимости температура – время и определите, как в предыдущем опыте разность температур Δt .
6. Рассчитайте энтальпию реакции нейтрализации 1 моль кислоты по формуле:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = -\frac{Q}{n} = -\frac{\bar{c} \cdot \rho_{\text{р-ра}} \cdot \Delta t^{\circ}}{c_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}}} \quad (\text{кДж/моль}),$$

где n – количество моль кислоты, взятой для реакции;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, равный сумме объемов сливаемых растворов кислоты и щелочи (л);

$\rho_{\text{р-ра}}$ – плотность раствора; для разбавленных растворов принимается равной плотности воды $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл}$;

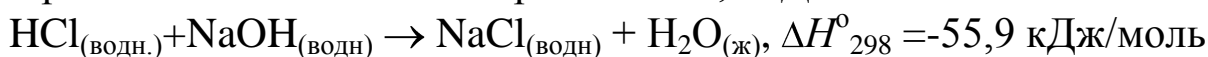
\bar{c} – удельная теплоемкость раствора, равна $3,90 \text{ Дж/г}\cdot\text{К}$;

Δt° – разность температур;

c – молярная концентрация кислоты;

$V_{\text{к-ты}}$ – объем раствора кислоты, используемый в опыте (л).

7. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки, если известно, что энтальпия реакции нейтрализации 1 моля сильной одноосновной кислоты в достаточно разбавленных водных растворах при определенной температуре ($\Delta H^{\circ}_{\text{теор.}}$) является величиной практически постоянной и равной $-55,9 \text{ кДж/моль}$.



$$d_{\text{абс.}} = \Delta H^{\circ}_{\text{эксп.}} - \Delta H^{\circ}_{\text{теор.}}; \quad d_{\text{отн.}} = \frac{d_{\text{абс.}} \cdot 100}{\Delta H^{\circ}_{\text{теор.}}} \quad (\%).$$

8. В выводе объясните причину уменьшения энтальпии системы в результате реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Выводы по работе.

Контрольные вопросы для защиты экспериментальной работы.

1. Что называют тепловым эффектом химической реакции?
2. В каких случаях тепловой эффект химической реакции является функцией состояния?
3. Разностью каких величин определяется тепловой эффект реакции? При каких условиях он может: а) быть равным нулю, б) иметь положительное или отрицательное значение?
4. Что называют теплотой образования и теплотой сгорания вещества?
5. Что называют теплотой нейтрализации?
6. Почему теплота нейтрализации постоянная величина при взаимодействии сильной кислоты и сильного основания?
7. Как, используя закон Гесса, рассчитать теоретический тепловой эффект нейтрализации сильной кислоты сильным основанием?
8. Как экспериментально определить теплоту нейтрализации?

Тема: ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ

Цели изучения: познание кинетических закономерностей, определяющих протекание химических и биохимических процессов, изучение влияния различных факторов на скорость реакций.



Повторить:

1. Скорость химических реакций, единицы измерения, константа скорости реакции.
2. Факторы, влияющие на изменение скорости химической реакции: концентрация, температура, давление (для газов). Закон действующих масс, правило Вант-Гоффа. Энергия активации.
3. Катализ и катализаторы.



Учебно-целевые вопросы

1. Основные понятия химической кинетики: истинная и средняя скорость химической реакции, простые и сложные реакции; гомогенные и гетерогенные реакции; молекулярность и порядок реакции.
2. Зависимость скорости реакции от:

- а) природы реагирующих веществ;
 - б) концентрации реагентов (закон действующих масс; физический смысл константы скорости реакции);
 - в) температуры (суть теории активных столкновений, роль энергии активации, уравнение Аррениуса);
 - г) катализатора (понятие о гомогенном, гетерогенном, кислотно-основном катализе; особенности ферментативного катализа, значение уравнения Михаэлиса-Ментен).
3. Химическая кинетика как основа для изучения скоростей и механизмов биохимических процессов. Особенности кинетики биохимических процессов.

Краткая теоретическая часть

Основные понятия, определения, формулы

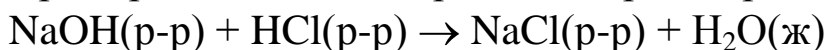
Химическая кинетика – это раздел химии, изучающий механизмы химических реакций, скорости их протекания и влияние различных факторов на скорости химических реакций.

По фазовому состоянию реагирующих веществ все реакции подразделяют на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные реакции – протекают при отсутствии поверхности раздела между реагентами по всему объему системы, т.е. в пределах одной фазы, например в смеси газов или веществ в растворе.

Примером гомогенной реакции в газовой фазе может служить взаимодействие водорода и йода с образованием йодоводорода: $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$.

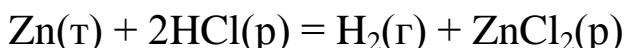
Примером гомогенной реакции в растворе является:



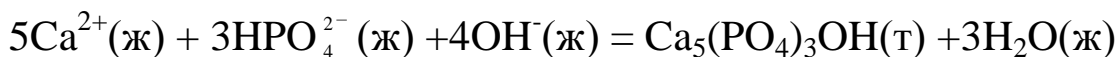
Гетерогенные реакции – протекают на границе раздела фаз между реагентами, поэтому скорость гетерогенной реакции зависит от концентрации подвижного компонента (газа, растворенного вещества), от площади поверхности раздела фаз, от скорости диффузии подвижного компонента в зону реакции, а продуктов реакции – из этой зоны.

Типичные гетерогенные реакции:

- 1) реакция металлического цинка с раствором хлороводородной кислоты:

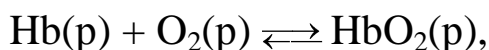


- 2) реакция образования главного неорганического вещества костной ткани:



При рассмотрении биохимических превращений, протекающих в живом организме, не всегда просто решить, к какому типу относится та или иная реакция.

Например, жизненно необходимая реакция образования оксигемоглобина:



обеспечивает снабжение тканей животных кислородом, поступающим в легкие в газообразном состоянии. Эту реакцию можно отнести к гомогенной, так как и гемоглобин и кислород находятся в одной и той же клеточной жидкости эритроцитов в растворенном состоянии.

Большое число биохимических превращений протекает внутри биологических мембран или на их поверхности. Например, отдельные стадии биоокисления глюкозы связаны с мембранами клеточных органелл – митохондрий. В этом случае отнесение реакции к гомогенной или гетерогенной зависит от того, к какой фазе относятся мембраны.

Характер протекания химического превращения во времени при различных условиях зависит от механизма, с помощью которого осуществляется это превращение.

Механизм реакции – это *путь* превращения исходных веществ в продукты.

Одной из главных характеристик механизма является последовательность отдельных стадий реакции. По механизму протекания реакции подразделяются на простые и сложные.

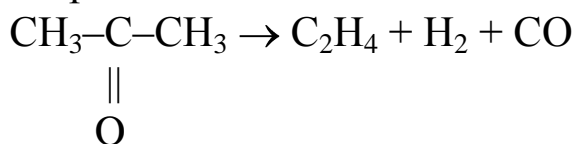
| Простые реакции состоят из однотипных элементарных актов

Число частиц реагентов, взаимодействующих друг с другом в одной элементарной реакции, и превращающихся в продукты называется **молекулярностью** реакции.

По молекулярности различают реакции:

- 1) мономолекулярные;
- 2) бимолекулярные;
- 3) тримолекулярные.

К мономолекулярным реакциям типа $A \rightarrow B$ или $A \rightarrow B + C$ относятся процессы распада молекул на более простые вещества, например



Биомолекулярными называются реакции типа



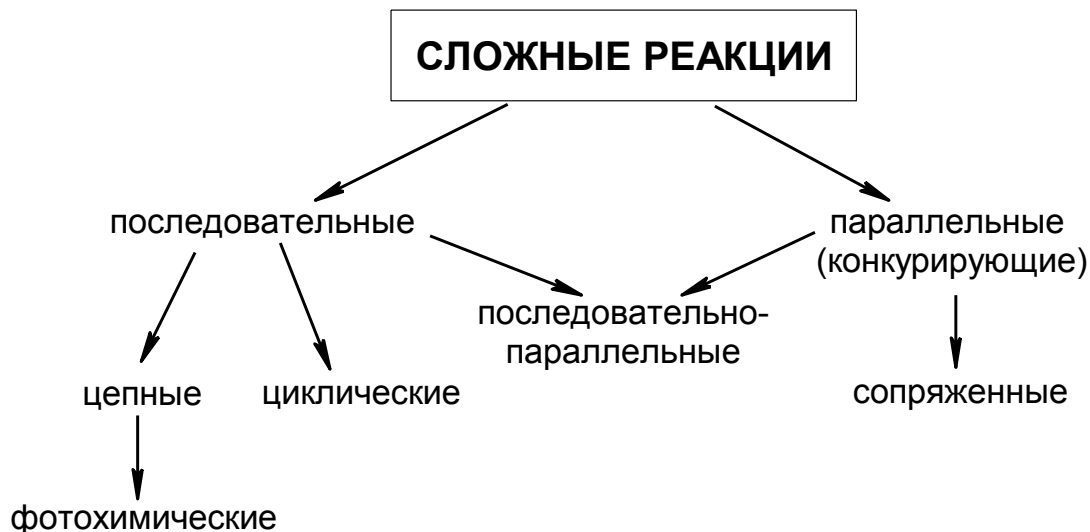
Например, $\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{NaI}$

Значительно реже встречаются трехмолекулярные реакции

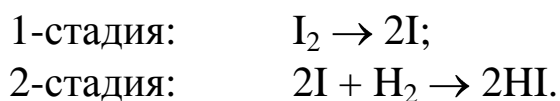


Например, $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Реакции, при протекании которых осуществляются разнотипные элементарные акты, называются сложными реакциями.



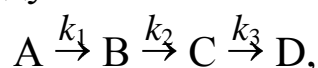
Пример сложной реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, она протекает в две стадии:



Большинство химических и все биохимические реакции являются сложными.

По кинетическому механизму все сложные химические реакции подразделяют на два больших класса: последовательные реакции и параллельные (конкурирующие) реакции.

Последовательными называются сложные реакции, в которых продукт первой элементарной стадии вступает в реакцию второй стадии, продукт второй стадии вступает в третью и т. д., пока не образуется конечный продукт:



где k_1, k_2, k_3 – константы скорости первой, второй и т.д. стадий.

В сложных реакциях скорости отдельных стадий могут резко отличаться. В этих случаях скорость сложной реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии, называемой *лимитирующей стадией* $v = v_{lim}$.

Практически все процессы метаболизма являются последовательными реакциями. Примером может служить метаболизм глюкозы.

В биохимии реагент, вступающий в реакцию, называется *субстратом*. Вещества, образующиеся в промежуточных стадиях, называются промежуточными продуктами или *интермедиатами*.

При метаболизме глюкозы исходным субстратом является глюкоза, интермедиатами – являются глюкоза-6-дифосфат, лактат, пируват и др., конечные продукты диоксид углерода и вода.

К последовательным реакциям относится гидролиз белков:



Обычный путь лекарственного вещества в организме можно рассматривать так же как последовательность двух процессов: всасывание из желудка в кровь и выведение из крови в мочу.

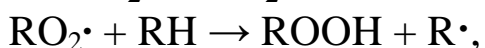
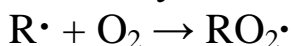
Частным случаем последовательных реакций являются цепные радикальные реакции.

Цепные реакции – это сложные реакции, в которых превращение исходного субстрата в продукты осуществляется многократным повторением одних и тех же стадий.

Цепные реакции характеризуются возникновением в каждом элементарном акте активной частицы (радикалов, ионов), что вызывает цепь превращений исходных веществ в продукты реакции. Для всех цепных реакций характерны три стадии: зарождение цепи, развитие цепи, обрыв цепи.

В организме может иметь место свободнорадикальное окисление, что при **низкой интенсивности** является метаболически нормальным.

К нормальным метаболическим цепным реакциям относится пероксидное окисление липидов, играющее важную роль в жизнедеятельности организма. Основными стадиями этого процесса являются следующие элементарные реакции:

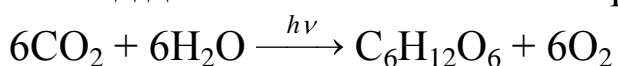


где $R\cdot$ – органический радикал, образованный в окислительно-восстановительных метаболических реакциях липида RH ; $RO_2\cdot$ – пероксидный радикал; $ROOH$ – органический пероксид.

Радикал $R\cdot$, образованный во второй стадии, снова вступает в первую стадию и т. д. Таким образом, развивается цепь реакций. Звеньем цепи являются две рассмотренные реакции.

Свободные радикалы участвуют в процессах клеточного деления, обновления ядерных мембран, однако концентрация радикалов не должна превышать определенную норму. Увеличение содержания свободных радикалов наблюдается в начальной стадии лейкоза, при лучевой болезни и др.

Фотохимические реакции являются частным случаем цепных реакций. Они протекают по цепному механизму и получают необходимую энергию в виде электромагнитных колебаний разной частоты. Например, процесс фотосинтеза происходит в листьях растений под действием солнечной энергии:

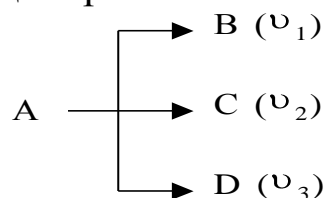


Многие биохимические реакции можно отнести к фотохимическим. Например, заболевание недоношенных новорожденных детей физиологической желтухой обусловлено накоплением в крови билирубина, который из-за недоразвития печени не выводится из организма. Поскольку установлено, что реакция окисления билирубина является фотохимической, а продукты окисления безвредны, то методом лечения физиологической желтухи стало облучение детей определенной дозой световой энергии.

К фотохимическим реакциям можно отнести и зрительное восприятие. Родопсин – зрительный пигмент, локализованный в палочках сетчатки глаз. Это сложный белок, состоящий из ретиталья (альдегид витамина А) и опсина (комплекс гликопротеида и липидов). Под действием света родопсин претерпевает цис-транс-

изомеризацию ретиналя, связь ретиналя с опсином нарушается. В темноте происходит ресинтез родопсина.

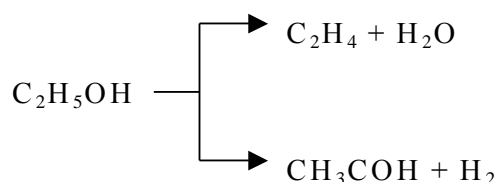
Параллельные (конкурирующие) реакции – это сложные реакции, в которых одно и то же вещество А одновременно взаимодействует с одним или несколькими реагентами (В, С, D и т.д.), участвуя в одновременно протекающих реакциях:



Таким образом, эти реакции «конкурируют» друг с другом за реагент А.

Многие субстраты и интермедиаты метаболизма участвуют в конкурирующих реакциях. Использование в зависимости от условий различных конкурирующих путей метаболизма позволяет организму осуществлять регулирование процессов жизнедеятельности.

Пример конкурирующих реакций:



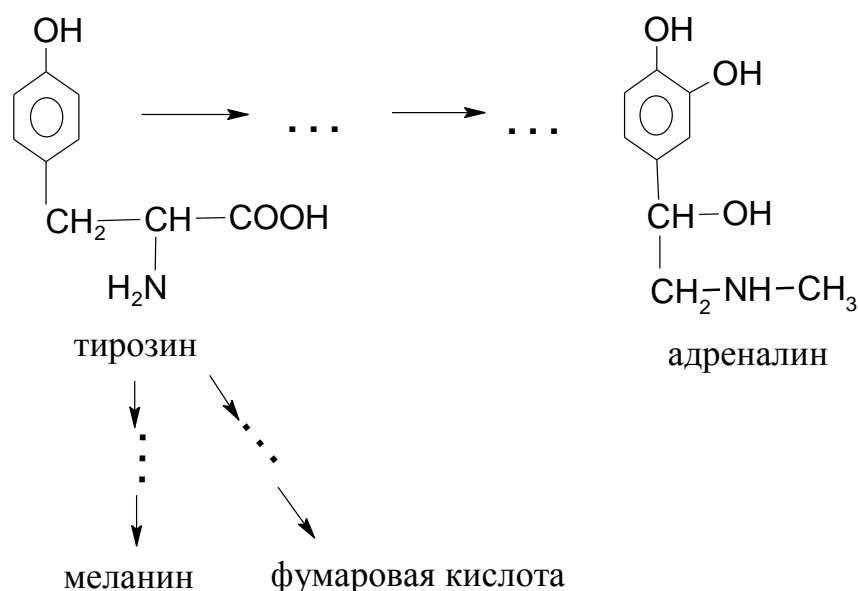
Скорость конкурирующих реакций рассчитывается как суммарная:

$$v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots$$

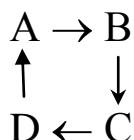
Помимо двух основных типов – последовательных и конкурирующих реакций – встречаются смешанные типы сложных реакций, например, последовательно-параллельные, сопряженные, циклические. Большинство биохимических реакций являются последовательно-параллельными или циклическими многостадийными процессами.

Параллельные реакции, последовательно-параллельные широко представлены в организме.

Например, аминокислота тирозин в результате ряда последовательных реакций превращается в адреналин, а параллельные процессы приводят к образованию меланина и фумаровой кислоты.



Циклические реакции – это сложные реакции, в которых одно и то же вещество является исходным реагентом и конечным продуктом реакции:



Скорость циклических реакций определяется самой медленной стадией $v = v_{\text{lim}}$.

Примером циклических реакций является полное окисление ацетильного остатка в организме до CO_2 и H_2O , которое осуществляется в цикле трикарбоновых кислот Кребса (рис. 6).

Сопряженными реакциями называют такие две реакции, из которых одна вызывает протекание в системе другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой.

Обязательным условием сопряжения является наличие общего реагента (интермедиата).

В организме термодинамически невыгодные реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, т.е. $\Delta G > 0$, осуществляются путем сопряжения с реакцией, характеризующейся достаточно большим отрицательным значением энергии Гиббса: $\Delta G < 0$.

Большинство биохимических превращений в организме осуществляется в результате сопряжения с процессом метаболического

окисления глюкозы. Именно глюкоза является источником энергии, обеспечивающим жизнедеятельность организма.

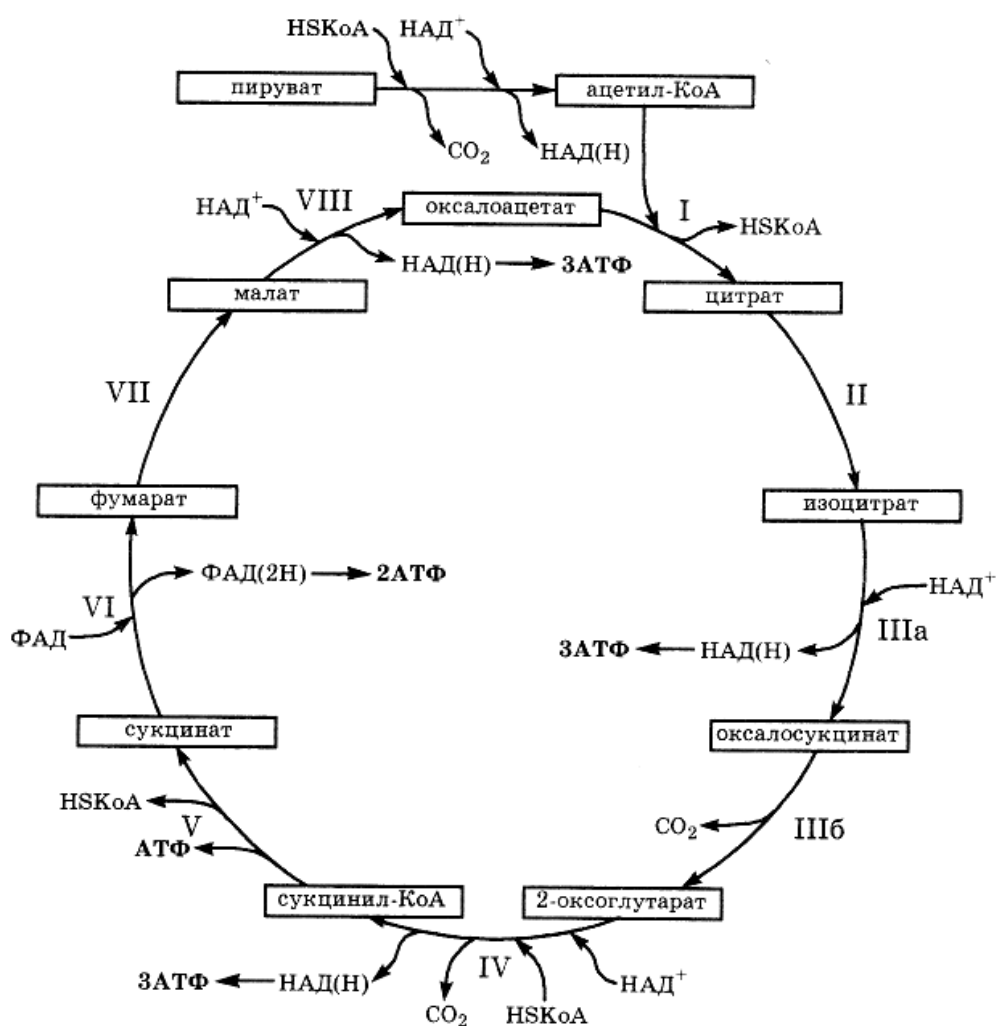


Рис. 6. Схема превращений в цикле Кребса

Одним из основных результатов окисления глюкозы в организме является сопряженный с этим процессом синтез аденозинтрифосфата (АТФ) из аденозиндифосфата (АДФ) и фосфата (Ф) (см. стр. 26). При полном окислении 1 моль глюкозы кислородом в организме может образоваться 38 моль АТФ. Синтезированная АТФ затем участвует в многообразных сопряженных реакциях метаболизма, обеспечивая протекание термодинамически невыгодных процессов.

Изучение различных реакций показывает, что скорость превращения может меняться в ходе реакции, т.е. является функцией времени.

Средняя скорость реакции v – это усредненная скорость реакции за данный промежуток времени:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{|\Delta c_i|}{\Delta \tau},$$

где ν_i , – стехиометрический коэффициент вещества в реакции.

Средняя скорость реакции по веществу v_i – это усредненная скорость по веществу за данный промежуток времени:

$$v_i = \frac{|\Delta c_i|}{\Delta \tau}$$

Истинная скорость реакции, v_i , – характеризует скорость реакции в данный момент времени ($\Delta \tau \rightarrow 0$):

$$v = \frac{1}{\nu_i} \left| \frac{dc_i}{d\tau} \right|$$

Истинная скорость реакции по веществу, – характеризует скорость по веществу в данный момент времени ($\Delta \tau \rightarrow 0$).

$$v_i = \left| \frac{dc_i}{d\tau} \right|$$

Единица измерения скорости реакции моль/(л·с) для гомогенных реакций.

В практике биохимических исследований наряду с молярной концентрацией применяют концентрации по массе (мг/100 мл), по массовой доле (%/100 мл) и др. Единицами измерения скорости будут, соответственно, мг/(100 мл·с), %/(100 мл·с) и др. Например, количество осевших эритроцитов из исследуемой пробы крови можно измерить, определяя их массу, однако в клинике удобнее измерять высоту столбика осевших в капилляре эритроцитов, которая пропорциональна их массе. Поэтому скорость оседания эритроцитов (СОЭ) измеряется в мм/ч.

Факторы, влияющие на скорость химических реакций

1. Природа реагирующих веществ

Под *"природой реагирующих веществ"* понимают:

1. Для веществ молекулярного строения – тип химических связей в молекулах реагентов, прочность связей. Чтобы молекула прореагировала, связь в ней необходимо разорвать.
2. Для веществ немолекулярного строения (ионный или атомный кристалл) – строение кристаллической решетки, ее прочность.
3. Для веществ, у которых "молекула" состоит из одного атома (например, металлы, благородные газы) – строение электронной оболочки атома, прочность связывания внешних электронов.
4. Для молекул сложной формы – *вероятность благоприятного для реакции взаимного расположения реагентов при соударении*. Если соударение на рисунке 7 (а) приведет к реакции, то на рис. 7(б) – нет, с какой бы силой оно ни осуществилось.

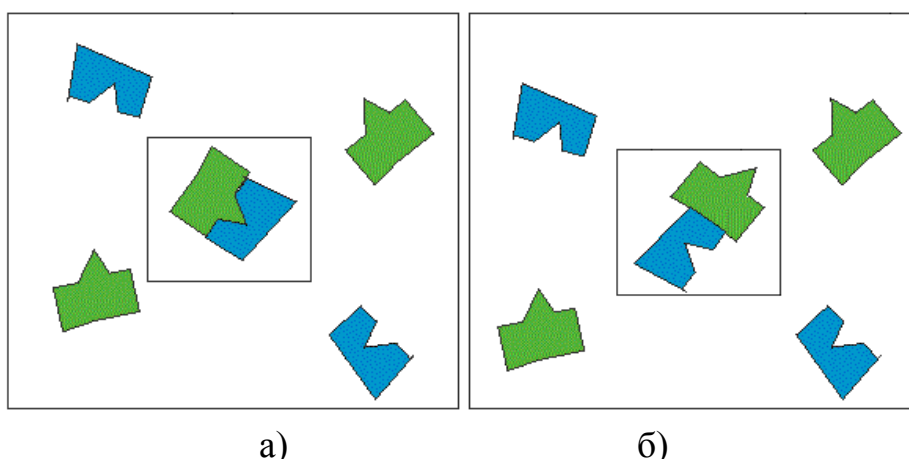
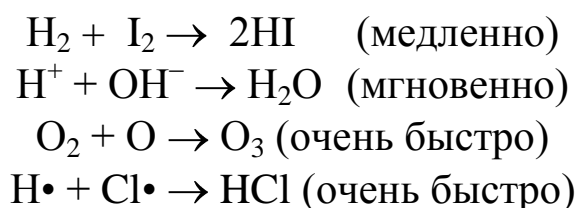


Рис. 7. Влияние взаимного расположения реагентов:
а – реакция происходит; б – реакция невозможна

Последний фактор называется **стерическим**, или **геометрическим**. Он особенно значим для реакций с участием таких больших молекул, как, например, белки. Многие их реакции происходят лишь в присутствии ферментов. Одна из функций ферментов как раз состоит в придании реагентам определенной конфигурации, удобной для взаимодействия.

Примерами влияния природы реагирующих веществ являются следующие реакции:



2. Концентрация реагентов

Чтобы вещества прореагировали, необходимо, чтобы их молекулы столкнулись. Вероятность столкновения двух людей на оживленной улице гораздо выше, чем на пустынной. Так и с молекулами. Очевидно, что вероятность столкновения молекул на рис. 8 (а) выше, чем на рис. 8 (б). Она прямо пропорциональна количеству молекул реагентов в единице объема, т.е. молярным концентрациям реагентов.

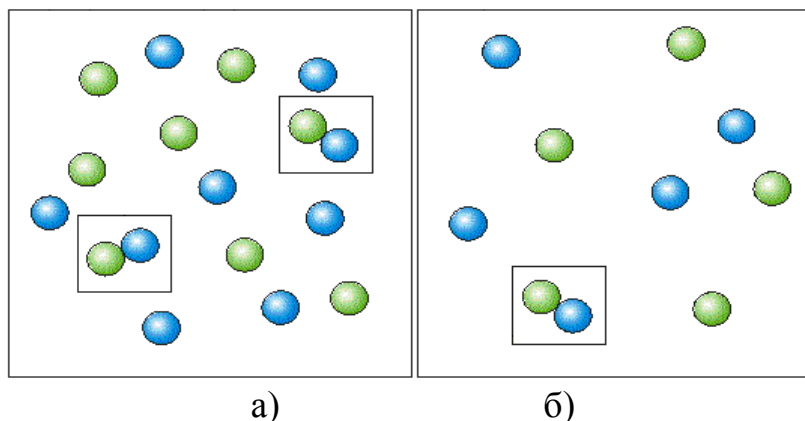


Рис. 8. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

В середине XIX в. (1865 г. – **Н.Н. Бекетов**, 1867 г. – **К. Гульдберг**, **П. Вааге**) был сформулирован основной постулат химической кинетики, называемый также **законом действующих масс**:

Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна концентрациям реагентов, возведенным в некоторые степени:

$$\text{Для реакции } aA + bB = dD + eE$$

$$v = k \cdot c^{nA}(A) \cdot c^{nB}(B)$$

Числа **nA**, **nB** в выражении закона действующих масс называются **порядками реакции** по соответствующим веществам. Это экспериментально определяемые величины. Сумма показателей степеней **nA** и **nB** называется **общим порядком реакции**.

Обратите внимание! Степени при концентрациях веществ А и В в общем случае **не равны стехиометрическим коэффициентам** в реакции! Они становятся численно равными только в том случае, если реакция протекает именно так, как записывается (такие реакции называются **простыми** или **элементарными**). В большинстве случаев уравнение реакции отражает лишь суммарный результат химического процесса, а не его механизм.



Бекетов Николай Николаевич (1827–1911), русский физикохимик. Родился 7 (13) января 1827 в с. Новая Бекетовка Пензенской губернии в семье помещика. После окончания 1-й Петербургской гимназии поступил в Петербургский университет «на разряд естественных наук II отделения философского факультета»; два года спустя перевелся в Казанский университет. После его окончания в 1849 возвратился в Петербург. В 1849–1853 работал в лаборатории Медико-хирургической академии под руководством Н.Н. Зинина. Защитив магистерскую диссертацию, занял должность ассистента кафедры химии Петербургского университета. В 1855 был назначен экстраординарным профессором (адъюнктом) Харьковского университета. Преподавательская и научная деятельность его в стенах этого университета продолжалась без перерыва 32 года.

В 1865 Бекетов защитил докторскую диссертацию **Исследования над явлениями вытеснения одних металлов другими**, в 1866 был избран членом Петербургской академии наук и переехал в Петербург. Работал в химической лаборатории Петербургской академии наук, преподавал на Высших женских курсах. В 1860 Бекетов начал читать курс лекций по физической химии в Харьковском университете, в 1864 организовал отделение по подготовке физикохимиков. В докладной записке, обосновывавшей создание новой специальности, Бекетов писал: «Знать химию... невозможно без основательного знакомства с физикой, а потому также с математикой... Хотя мы и различаем химические и физические свойства тел, и те и другие суть выражение строения и свойств малейших частиц... Строение материи... находится в зависимости от физических условий и химических свойств». Научные работы Бекетова посвящены изучению зависимости направления химических реакций от состояния реагентов и внешних условий, исследованию химического сродства и того, какими свойствами это сродство определяется. **В своей докторской диссертации он установил влияние концентрации реагентов на направление химической реакции, предвосхитив выводы закона действующих масс.** Открыл вытеснение металлов из растворов их солей водородом и показал, что химическое действие газов зависит от давления; установил возможность протекания реакции в двух направлениях и дал точное определение состояния равновесия. Исследовал вытеснение одних элементов другими из их соединений и связал эти процессы с «первоначальными химическими свойствами элементов – тем, что называется химическим сродством». Стремясь связать химические явления с «относительными массами и расстояниями между действующими частицами», Бекетов вплотную подошел к идее, что химические свойства веществ определяются свойствами их атомов – атомной массой и радиусом. Установленный им «вытеснительный ряд металлов» в точности совпал с найденным впоследствии электрохимическим рядом напряжений. Исходя из своих представлений о «прочности» (в современной терминологии – стабильности) соединения элементов с близкими атомными массами, Бекетов предложил в качестве наиболее сильного восстанавливающего агента алюминий. С его помощью осуществил восстановление некоторых металлов из их оксидов при высоких температурах, создав основы метода, позже вошедшего в практику под названием алюминиотермии. Этот метод теперь широко используется в металлургии.

Бекетов был не только ученым и педагогом, но и общественным деятелем: он организовал публичную библиотеку в Харькове, Общество по распространению

грамотности и Общество пособия нуждающимся студентам, выступал с публичными лекциями. Был президентом Русского физико-химического общества.



Норвежский химик **Петер Вааге** (правильнее – Воге) родился в г. Флеккефьорд (1833-1900). Изучал медицину и минералогию в университете Кристиании (ныне Осло); после окончания университета изучал химию в Германии и Франции. Вернувшись в Норвегию, в 1861 г. становится заведующий химической лабораторией, а с 1862 г. – профессором университета в Кристиании. Основные научные работы Вааге относятся к химической кинетике и химической термодинамике; исследования он проводил совместно с норвежским математиком К.М. Гульдбергом. В 1864-1867 гг. они установили закон действующих масс, который является одним из основных положений теории химического равновесия. Труды Вааге и Гульдберга по опытной и теоретической разработке учения о химическом равновесии и сродстве начали печататься с 1864 г. в норвежском журнале "Forhandler i Videnskabs Jelskabet i Christiania"; закон действующих масс опубликован ими в сочинении "Etudes sur les affinités chimiques" ("Исследование сил химического сродства", 1867). Однако эта работа Гульдберга и Вааге была переведена на немецкий язык лишь в 1879 г., и только после этого приобрела известность в научном сообществе. В 1880-х гг. закон действующих масс начинает рассматриваться как один из основополагающих законов химии. Представляя равновесие обратимой реакции как равенство двух сил сродства, действующих в противоположных направлениях, Гульдберг и Вааге показали, что направление реакции определяется не массами веществ, а произведением действующих масс (концентраций) реагирующих веществ. Установление этого закона, непосредственно связанного с теорией химического сродства, созданной Бертолле в самом начале XIX века, дало новый толчок в разработке понятий о химическом сродстве и химическом равновесии. Вааге написал также руководства по общей и аналитической химии.



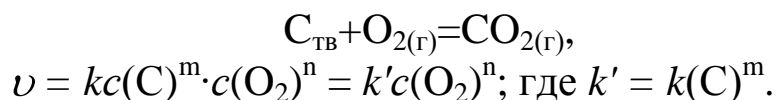
Норвежский математик и физико-химик **Като Максимилиан Гульдберг** родился в Кристиании (ныне Осло, Норвегия) (1836 - 1902). Окончил университет Кристиании. В 1859-1860 гг. преподавал математику в средней школе, в 1861 г. – в Королевской военной школе, с 1861 г. – в Королевской военной академии, с 1867 г. – в университете Кристиании. В 1869 г. стал профессором прикладной математики университета Кристиании. В 1867 г. – член Норвежской Академии наук. Основные работы Гульдберга относятся к области физической химии, прежде всего, термодинамики и химической кинетики. В 1860 г. он установил зависимость температур плавления сплавов, смесей жирных кислот и смесей солей, а также плотности смесей от состава. Совместно с П. Вааге 1864-1867 гг. Гульдберг открыл закон действующих масс и исследовал условия химического равновесия. В 1870 г. Гульдберг сформулировал принцип подвижного равновесия для частного случая зависимости растворимости от давления. В 1870-1872 гг. развил представления о сущности неопределённых химических соединений. В 1879 г. Гульдберг совместно с Вааге разработал молекулярно-кинетическую интерпретацию закона действующих масс и его применения в практике осуществления химических реакций. Ввёл в практику описания фазовых равновесий уравнения состояния и уравнения, связывающие внутреннюю энергию тела с параметрами состоя-

ния – давлением и температурой. Ввёл в физику и химию понятие идеального твёрдого тела, аналогичное понятию идеального газа. В 1875-1880 гг. разработал методы сравнительного расчёта свойств веществ, нашёл уравнения для вычисления коэффициентов расширения тел, теплот плавления и теплоёмкостей. Вывел формулы для калориметрических характеристик пара в различных условиях и уравнения зависимости давления насыщенного пара от температуры. Кроме физической химии, Гюльдберг занимался также метрологией, написал учебники по теоретической и прикладной математике.

Константа скорости реакции, k – это индивидуальная характеристика реакции, зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора, но не зависит от концентрации реагентов.

Значение константы скорости реакции постоянно для данной реакции при данной температуре. Физический смысл константы скорости заключается в том, что она численно равна скорости реакции при концентрации реагентов, равных 1 моль/л.

Для гетерогенных реакций в закон действующих масс не входят концентрации твердых веществ, т.к. реакции с твердыми веществами протекают на их поверхности, где «концентрация» вещества постоянна:



В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции. Рассмотрим зависимость концентрации реагирующих веществ от времени для реакций нулевого, первого и второго порядков.

Реакции нулевого порядка

Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид: $v = k$.

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ; это характерно для многих гетерогенных (идущих на поверхности раздела фаз) реакций в том случае, когда скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения.

Реакции первого порядка

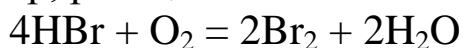
Для реакции первого порядка $A \rightarrow B$ кинетическое уравнение имеет вид: $v = kc(A)$.

Реакции второго порядка

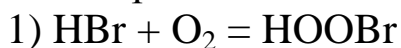
Для реакций второго порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = kc^2(A), \text{ либо } v = kc(A) \cdot c(B).$$

Как правило, *реакция состоит из нескольких стадий*. Например, реакция



состоит из трех последовательных стадий:



Установлено, что из этих трех стадий самая медленная – первая. Именно она определяет скорость всей реакции (является *лимитирующей стадией*). Поэтому зависимость скорости реакции окисления бромоводорода от концентраций имеет вид:

$$v = k \cdot c(\text{HBr}) \cdot c(\text{O}_2)$$

Общий порядок реакции равен 2 (сравните с суммой стехиометрических коэффициентов!).

Обычно одна стадия реакции осуществляется за счет столкновения двух частиц, крайне редко – трех, и никогда – больше. Поэтому общий порядок реакции выше 3 не встречается.

Механизмы реакций могут быть и более сложными. Если лимитирующую стадию нельзя четко выделить, то порядки реакций могут получиться дробными или отрицательными. Например:

Реакция	Выражение для закона действующих масс	Порядок реакции
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	$v = kc^{1/2}(\text{Cl}_2) c(\text{H}_2)$	$n(\text{Cl}_2)=0,5$; общий порядок 1,5
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	$v = kc(\text{O}_2)/c(\text{CO})$	$n(\text{CO}) = -1$; общий порядок 0

Наиболее простые и изученные случаи - реакции с общим порядком, равным 1, 2 или 3:

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	$v = kc(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3)$	общий порядок 1
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	$v = kc(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$	общий порядок 2
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$	$v = kc^2(\text{NO}) c(\text{Cl}_2)$	общий порядок 3

Закономерностям реакций 1-го порядка подчиняется также радиоактивный распад, хотя он не является *химической* реакцией.

Для характеристики протекания реакции во времени используют, кроме скорости и константы скорости такой параметр как **период полупревращения**.

Период полупревращения $\tau_{1/2}$ – время, за которое концентрация реагирующего вещества уменьшается вдвое.

Для реакций радиоактивного распада величину $\tau_{1/2}$ называют **периодом полураспада**.

Периоды полураспада некоторых радионуклидов, применяемых в медицине приведены в табл. 5 приложения.

Реакции радиоактивного распада описываются кинетическими уравнениями 1-го порядка. Интегральная форма кинетического уравнения для реакций 1-го порядка имеет вид:

$$c = c_0 \cdot e^{-k\tau},$$

где c_0 – концентрация вещества в начальный момент времени;

c – текущая концентрация вещества в момент времени ;

τ - время, прошедшее от начала реакции;

k – константа скорости реакции.

Константа скорости реакции 1-го порядка связана с периодом полураспада простым соотношением:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$$

3. Давление

Давление влияет на скорость реакций с участием газов, потому что оно непосредственно определяет их концентрации (рис. 9).

Из уравнения Менделеева-Клапейрона $pV = nRT$ следует, что $c = p/RT$, т.е. давление и молярная концентрация газа связаны прямо пропорционально. Поэтому в закон действующих масс мы можем подставлять вместо концентрации давление.

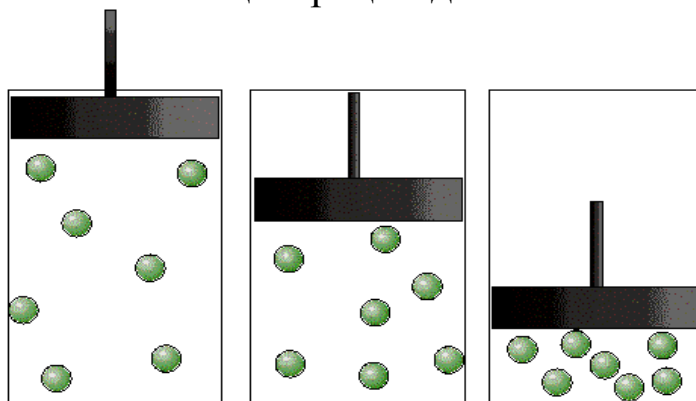


Рис. 9. Влияние давления на скорость реакции

4. Температура.

Влияние температуры на скорость реакции отражено в правиле Вант-Гоффа:

При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства химических реакций возрастает в 2–4 раза:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где γ – температурный коэффициент скорости химической реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на каждые 10 градусов;
 v_1, v_2 – скорости реакции при температурах T_1 и T_2 .

Для обычных химических реакций $\gamma = 2 \div 4$, а для **ферментативных реакций** температурный коэффициент может достигать значений $\gamma = 7 \div 9$. Поэтому колебания температуры тела человека в пределах даже 1°C сильно сказываются на его самочувствии.

Влияние температуры на скорость реакции связано с изменением константы скорости реакции, поэтому уравнение Вант-Гоффа лучше представить в следующем виде:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

Правило Вант-Гоффа не является законом.

Во-первых, Вант-Гофф мог изучать химические реакции в ограниченных условиях, которые обеспечивала лабораторная техника того времени. Как выяснилось позже, температурный коэффициент в значительном температурном интервале непостоянен.

Во-вторых, из-за несовершенства технических средств невозможно было изучать как очень быстрые реакции (протекающие за миллисекунды), так и очень медленные (для которых требуются тысячи лет). Реакции с участием больших молекул сложной формы (например, белков) также не подчиняются правилу Вант-Гоффа.

Правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции γ сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах γ становится равным единице (т.е. скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).



Нидерландский химик **Якоб Генрик Вант-Гофф** (1852-1911) родился в Роттердаме, в семье врача Якоба Генрика Вант-Гоффа. В 1871 г. Вант-Гофф стал студентом естественно-математического факультета Лейденского университета. На следующий год он перешел в Боннский университет, чтобы изучать химию под руководством Ф.А. Кекуле. Два года спустя Вант-Гофф продолжил свои занятия в Парижском университете, где и завершил работу над диссертацией. Вернувшись в Нидерланды, он представил ее к защите в Утрехтском университете.

Вант-Гофф предложил теорию асимметрического углеродного атома, объясняющую оптическую активность органических соединений. Вант-Гофф предположил, что оптическая активность связана с асимметрической молекулярной структурой, причем атом углерода находится в центре тетраэдра, а в четырех его углах располагаются атомы или группы атомов, отличающиеся друг от друга. Таким образом, взаимообмен расположенных в углах тетраэдра атомов или групп атомов может приводить к появлению молекул, идентичных по химическому составу, но являющихся зеркальным отображением друг друга по структуре. Со временем эта теория легла в основу современной стереохимии – области химии, изучающей пространственное строение молекул.

В отличие от большинства химиков своего времени Вант-Гофф имел основательную математическую подготовку. Она пригодилась ученому, когда он взялся за сложную задачу изучения скорости реакций и условий, влияющих на химическое равновесие. В результате проделанной работы Вант-Гофф в зависимости от числа участвующих в реакции молекул классифицировал химические реакции как мономолекулярные, бимолекулярные и многомолекулярные, а также определил порядок химической реакции для многих соединений. После наступления химического равновесия в системе с одинаковой скоростью протекают и прямые, и обратные реакции без каких бы то ни было конечных превращений. Если в такой системе увеличивается давление (меняются условия или концентрация ее компонентов), точка равновесия сдвигается таким образом, чтобы давление уменьшилось. Этот принцип был сформулирован в 1884 г. французским химиком Ле Шателье. В том же году Вант-Гофф применил принципы термодинамики при формулировании принципа подвижного равновесия, возникающего в результате изменения температуры. Тогда же он ввел общепринятое сегодня обозначение обратимости реакции двумя стрелками, направленными в противоположные стороны. Результаты своих исследований Вант-Гофф изложил в «Очерках по химической динамике», опубликованных в 1884 г.

Вант-Гофф пришел к заключению, что закон Авогадро справедлив и для разбавленных растворов. Сделанное им открытие было очень важным, поскольку все химические реакции и реакции обмена внутри живых существ происходят в растворах. Ученый также экспериментально установил, что осмотическое давление, представляющее собой меру стремления двух различных растворов по обе стороны мембраны к выравниванию концентрации, в слабых растворах зависит от концентрации и температуры и, следовательно, подчиняется газовым законам термодинамики. Проведенные Вант-Гоффом исследования разбавленных растворов явились обоснованием теории электролитической диссоциации Аррениуса. Впоследствии Аррениус переехал в Амстердам и работал вместе с Вант-Гоффом. Вант-Гофф начал также заниматься проблемами биохимии, в частно-

сти изучением ферментов, которые служат катализаторами химических изменений, необходимых для живых организмов.

В 1901 г. Вант-Гофф стал первым лауреатом Нобелевской премии по химии, которая была ему присуждена «в знак признания огромной важности открытия им законов химической динамики и осмотического давления в растворах». Представляя Вант-Гоффа от имени Шведской королевской академии наук, С. Т. Однер назвал ученого основателем стереохимии и одним из создателей учения о химической динамике, а также подчеркнул, что исследования Вант-Гоффа «внесли значительный вклад в замечательные достижения физической химии».

Влияние температуры на скорость химической реакции объясняет *теория активных соударений*. Основные положения этой теории:

- не каждое соударение приводит к акту химического взаимодействия;
- к химическому взаимодействию приводят только те столкновения, в которых участвуют частицы, обладающие энергией, необходимой для данного взаимодействия (энергией активации);
- при соударении частицы должны быть определенным образом расположены относительно друг друга.

Энергия активации – это минимальная избыточная энергия взаимодействующих частиц, достаточная для того, чтобы эти частицы вступили в химическую реакцию (E_a , кДж/моль).

Энергия активации – это, по существу, энергетический барьер, который должны преодолеть исходные вещества на пути их превращения в продукты реакции (рис. 10).

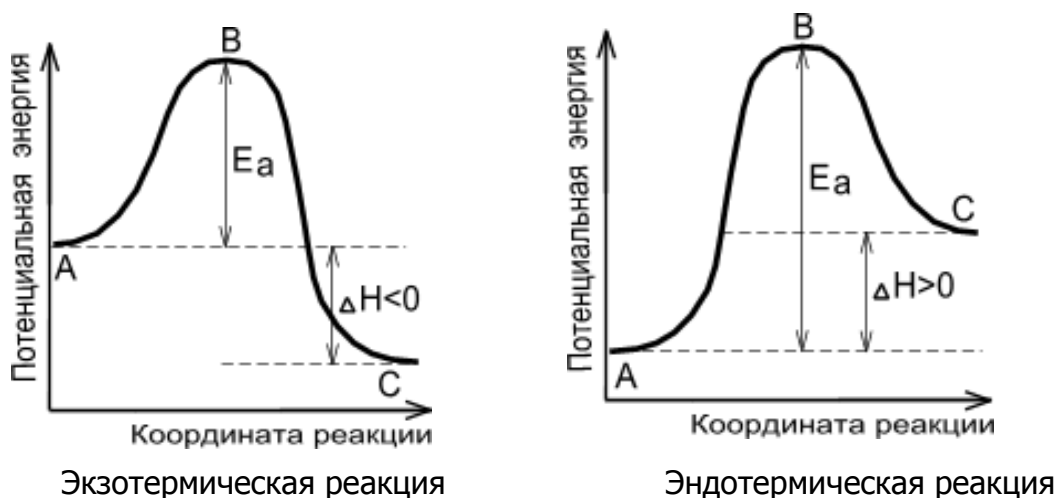


Рис. 10. Энергетическая диаграмма химической реакции
 А – реагенты, В – активированный комплекс (переходное состояние),
 С – продукты

Величина энергии активации зависит от природы реагирующих веществ и от характера реакции, но не зависит от концентрации компонентов и температуры. Опытным путем установлено, что реакции с $E_a < 50$ кДж/моль при 298 К идут с высокой скоростью. Это характерно для реакций с участием радикалов или ионов. Если $E_a > 100$ кДж/моль, то скорость реакции при 298 К мала.

Чем больше энергия активации E_a , тем сильнее возрастает скорость реакции при увеличении температуры.

Энергия активации связана с константой скорости реакции и температурой уравнением Аррениуса:

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

где A - предэкспоненциальный множитель, постоянная величина, учитывающая частоту столкновения ориентированных определенным образом частиц;

R - универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

Уравнение Аррениуса для двух температур имеет вид:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}; \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

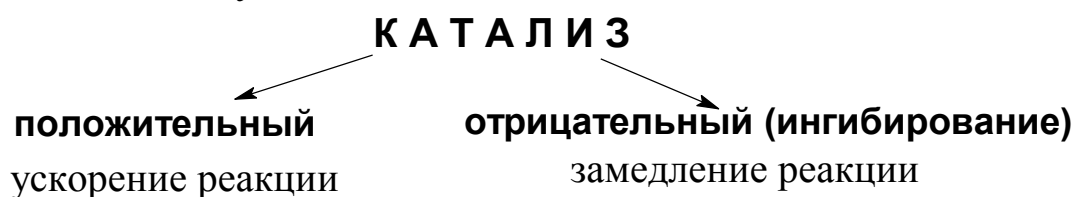
5. Влияние величины поверхности соприкосновения реагирующих веществ

Для гетерогенных систем (когда вещества находятся в разных агрегатных состояниях), чем больше поверхность соприкосновения, тем быстрее протекает реакция. Поверхность твердых веществ может быть увеличена путем их измельчения, а для растворимых веществ – путем их растворения.

6. Влияние катализатора

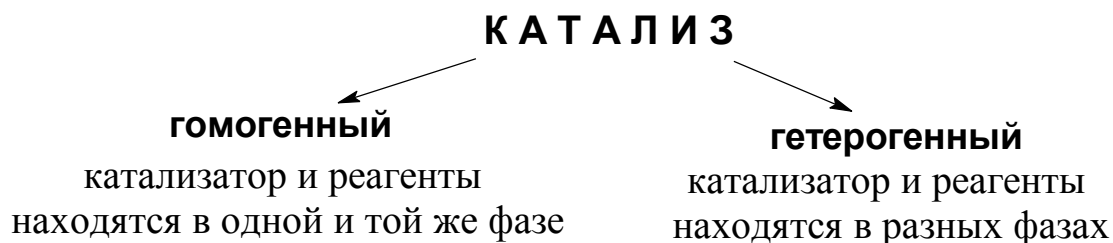
Катализ – явление изменения скорости химической реакции веществами, которые участвуют в реакции, но не входят в состав конечных продуктов.

Различают следующие виды катализа:

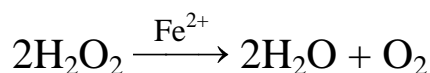


Обычно термин «катализ» относят к положительному катализу.

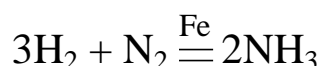
Примером отрицательного катализа может быть ингибирование ферментов при взаимодействии с катионами элементов-токсикантов: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} .



Примером гомогенного катализа является реакция разложения пероксида водорода в присутствии солей железа(II) в водных растворах:



Примером гетерогенного катализа является синтез аммиака из водорода и азота в присутствии металлического железа:



Разновидностью гомогенного катализа является *кислотно-основной катализ*.

К таким реакциям относится омыление сложных эфиров и амидов:



Катализаторы – молекулы, ионы, атомы, поверхности, участвующие в реакции, изменяющие скорость термодинамически возможных реакций за счет уменьшения или увеличения энергии активации, но остающиеся химически неизменными в результате реакции.



Для оценки влияния катализатора на скорость реакции можно использовать уравнение Аррениуса в следующем виде:

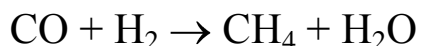
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT}$$

Общие принципы катализа

1. Катализаторы ускоряют только термодинамически возможные реакции.
2. Катализаторы ускоряют химическую реакцию, как правило, за счет снижения энергии активации реакции, образуя промежуточные соединения.
3. Катализаторы увеличивают скорости как прямой, так и обратной реакций, ускоряя достижение химического равновесия.
4. Катализаторы после завершения реакции остаются в неизменном виде и количестве.
5. Все каталитические реакции сложные, так как состоят, как минимум, из двух элементарных актов:
 - а) Реагент + катализатор → промежуточное соединение;
 - б) Промежуточное соединение → продукты реакции + катализатор.
6. Действие катализатора можно изменить: промоторы – усиливают, а каталитические яды – блокируют действие катализатора.

Промотирование – увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (промоторов).

Например, для катализируемой металлическим никелем реакции:



введение в никелевый катализатор небольшой примеси церия приводит к резкому возрастанию активности катализатора.

Отравление – резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (т. н. каталитических ядов).

Например, для реакции синтеза аммиака (катализатор – губчатое железо), присутствие в реакционной смеси соединений кислорода или серы вызывает резкое снижение активности железного катализатора; в то же время способность катализатора адсорбировать исходные вещества снижается очень незначительно.

Действие некоторых лекарственных препаратов основано на промотировании или отравлении ферментов.

Механизм действия катализатора

Влияние катализатора на скорость химической реакции заключается в его участии в этой реакции и изменении ее механизма. Катализатор образует с реагентами промежуточные соединения –

активированные комплексы, которые в дальнейшем превращаются в продукты реакции и свободный катализатор.

В присутствии катализатора изменяется механизм реакции, и она направляется по пути с меньшим значением энергии активации каждой стадии ($E_a' < E_a$; $E_a'' < E_a$), что приводит к возрастанию скорости реакции (рис. 11). Кроме того, катализатор может способствовать определенной ориентации молекул в пространстве, удобной для данного химического взаимодействия, и влиять на энтропию переходного состояния, способствуя ее возрастанию.

Например, реакция $A + B \xrightarrow{E_a} D$ происходит в несколько стадий: 1) $A + K \xrightarrow{E_a'} [AK]$ 2) $[AK] + B \xrightarrow{E_a''} D + K$,
где K – катализатор, A и B – реагенты, D – продукт реакции.

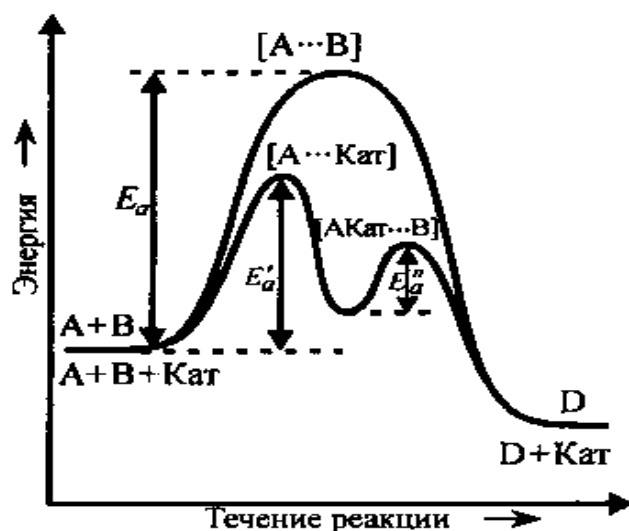


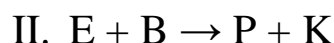
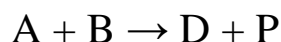
Рис. 11. Энергетический профиль реакции без катализатора и с катализатором

Ингибитор, в отличие от катализатора, повышает энергию активации. Ингибиторы препятствуют обычному течению химической реакции, вступая во взаимодействие с каким-либо промежуточным веществом, тем самым удаляя его из реакционной смеси. Это затрудняет протекание всей последовательности стадий сложной реакции.

Суть механизма гомогенного катализа

При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе (в растворе или в смеси газов).

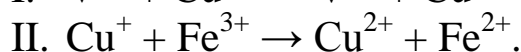
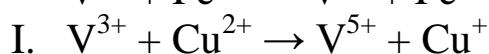
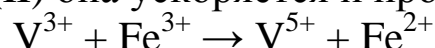
Гомогенные каталитические реакции состоят из двух элементарных реакций.



Продукт **Е**, образующийся в результате взаимодействия катализатора **К** с первым реагентом **А**, во второй стадии реагирует со вторым реагентом **В** с образованием второго продукта **Р**, а катализатор регенерируется.

При этом лимитирующей могут быть разные стадии.

Пример: реакция окисления ионов ванадия(III) ионами железа(III) протекает медленно. В присутствии гомогенного катализатора ионов меди(II) она ускоряется и протекает в две стадии:



Лимитирующей является первая стадия этого процесса.

Особенности механизма гетерогенного катализа

При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, и химическая реакция протекает на границе фаз. Наибольшее практическое значение имеют каталитические реакции, когда катализатор находится в твердой фазе, а реагенты – в жидкой или газообразной.

Примером гетерогенного катализа может служить реакция окисления SO_2 в SO_3 на катализаторе V_2O_5 (рис. 12).

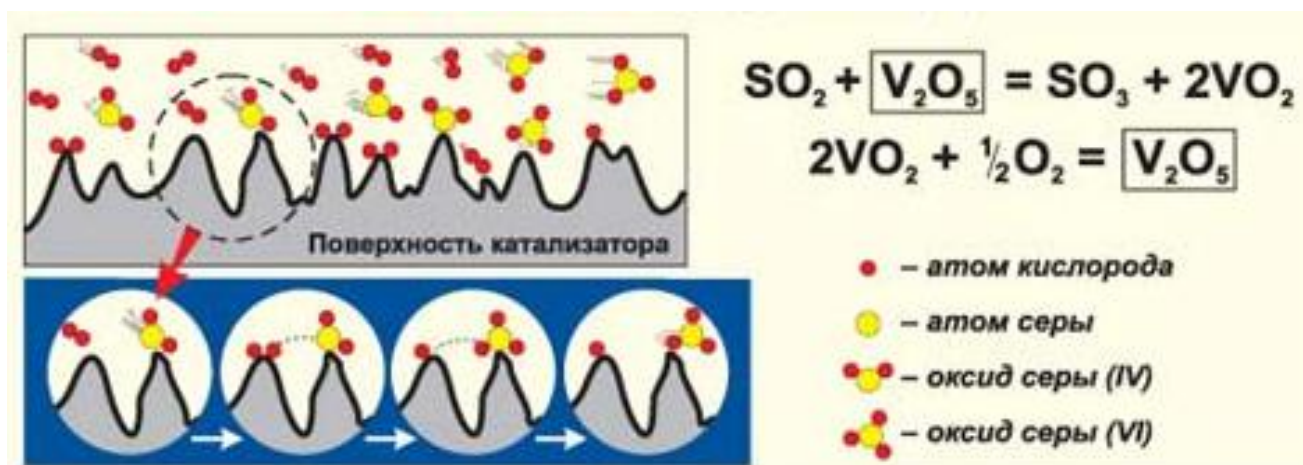


Рис. 12. Схема каталитической реакции образования оксида серы(VI)

Гетерогенный катализ включает 2 стадии:

- *диффузионную* (подвод реагентов и отвод продуктов реакции);

- *кинетическую* (адсорбция реагентов, собственно химическое взаимодействие и десорбция продуктов).

В целом скорость определяется либо первой (диффузионный режим), либо второй (кинетический режим) стадией. Кинетический режим более вероятен для невысоких температур. При высоких температурах скорость реакции возрастает быстрее, чем скорость диффузии, которая становится лимитирующей стадией.

Ферментативный катализ

Ферменты (энзимы) – простые или сложные белки, которые катализируют химические реакции в живых системах.

Ферменты ускоряют химическую реакцию за счет снижения энергии активации реакции, образуя промежуточные соединения (рис. 13).

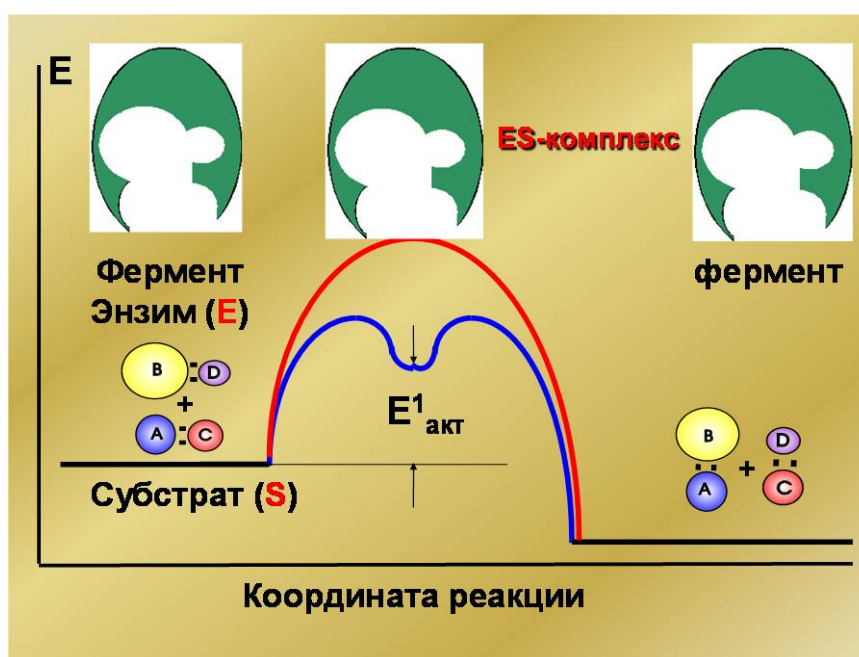


Рис. 13. Энергетический профиль реакции в присутствии фермента

Особенности ферментативного катализа

1. **Химическая природа.** Все ферменты – белки. По своему строению ферменты подразделяются на две большие группы: однокомпонентные и двухкомпонентные. К однокомпонентным относятся ферменты, состоящие только из белковых молекул. У этих ферментов роль активных центров выполняют определенные

химические группировки – аминокислотные остатки. Например, OH– группа серина, SH– группа цистеина и др.

К двухкомпонентным относятся такие ферменты, которые состоят из белковой и небелковой части, причем белковая часть двухкомпонентного фермента оказывает решающее влияние на специфичность его действия. Вместе с тем соединение активной группы (небелковой части) с белками приводит к огромному возрастанию ее каталитической активности. Небелковая часть представлена витаминами или катионами *d*-элементов.

2. **Размер.** Молекулы ферментов имеют размер коллоидных частиц (1-100 нм), поэтому их относят к ультрамикрорегетерогенным катализаторам.
3. **Высокая каталитическая активность.** Ничтожно малые количества ферментов способны расщеплять во много раз превышающие количества реагирующих веществ. Например, 1 моль фермента алкогольдегидрогеназы за 1 сек при 25°C способствует превращению 720 моль этанола в уксусный альдегид, а 1 моль промышленного катализатора за 1 сек даже при 200°C позволяет окислить только 1 моль этанола.
4. **Химическая специфичность.** Ферменты действуют на определенные субстраты или типы связей. Например, уреаза расщепляет только мочевины, а пепсин (фермент желудочного сока) действует на пептидные связи белков.
5. **Влияние внешних условий.** По своей природе ферменты значительно более чувствительны к изменению внешних условий, чем неорганические катализаторы. Температурный оптимум большинства растительных ферментов 313-333 К, животных ферментов 313-323 К. Если температура превысит эти пределы, активность фермента очень быстро падает, а при 343-353 К происходит, как правило, их необратимое разрушение, обусловленное денатурацией белка.
6. **Инактивация.** В процессе протекания каталитической реакции фермент постепенно разрушается и утрачивает свою активность – инактивируется. Чем большей активностью обладает фермент, тем он сильнее разрушается в процессе катализа. Этим свойством ферменты существенно отличаются от неорганических катализаторов, которые остаются без изменения в продуктах реакции.

Общие принципы кинетики химических реакций применимы и к ферментативным реакциям, однако у последних имеется важная отличительная особенность – **явление насыщения субстратом**. Субстрат – объект воздействия фермента. Например, белки являются субстратом для фермента пепсина, крахмал – для амилазы и т.д. При низкой концентрации субстрата скорость реакции возрастает пропорционально концентрации субстрата, т.е. в отношении субстрата реакция имеет I порядок. По мере увеличения концентрации субстрата, скорость реакции растет медленнее, пропорциональность нарушается (реакция смешанного порядка). При дальнейшем увеличении концентрации субстрата, скорость реакции становится постоянной (реакция нулевого порядка). Происходит своего рода «насыщение» фермента субстратом. Исследование эффекта «насыщения» привело Л. Михаэлиса и М. Ментен в 1913 г. к созданию теории действия ферментов:



где E – фермент (энзим);

S – субстрат;

ES – фермент-субстратный комплекс;

P – продукты реакции;

k_1, k_2, k_3, k_4 – константы скорости прямых и обратных реакций.

Количественное соотношение между скоростью ферментативной реакции и концентрацией субстрата [S] выражается **уравнением Михаэлиса-Ментен**:

$$v = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]}$$

где v_{\max} – максимальное значение скорости данной реакции;

K_m – «объединенная» константа Михаэлиса, равная

$$\frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad \text{при } v = \frac{1}{2} v_{\max}, \quad K_m = [S].$$

Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата представлена на рис. 14.

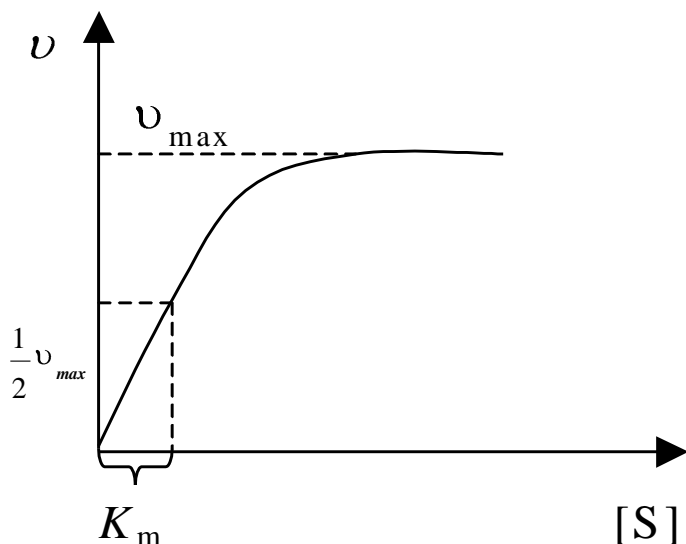


Рис. 14. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Значение K_m равно концентрации субстрата, при которой скорость реакции равна половине своего максимального значения. Примерные значения K_m для большинства ферментов от 10^{-1} до 10^{-5} .

Уравнение Михаэлиса-Ментен — отправная точка при любом количественном описании действия ферментов.



Леонор Михаэлис (1875-1949) — немецкий биохимик и химик-органик, основатель кинетики ферментативных процессов. Родился в Берлине. Окончил Берлинский университет (1896), продолжил образование во Фрейбургском университете (1896-1897). В 1899-1902 гг. работал в Муниципальной больнице в Берлине; в 1902-1906 г. — в Институте по исследованию рака (Берлин) и одновременно с 1905 г. — в Берлинском университете (с 1908 г. — профессор). В 1922-1926 гг. — профессор Медицинской школы в г. Нагоя (Япония). В 1926-1929 гг. читал лекции в университете Дж. Хопкинса в Балтиморе (США). С 1929 г. работал в Рокфеллеровском институте медицинских исследований в Нью-Йорке. Основные работы посвящены изучению ферментативных реакций. В 1913 г. ввёл константу (константа Михаэлиса) в уравнение зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в стационарном состоянии (уравнение Михаэлиса — Ментен). Согласно теории Михаэлиса и его сотрудницы Ментен, первым этапом любого ферментативного процесса является обратимая реакция между ферментом (E) и субстратом (S), приводящая к образованию промежуточного фермент-субстратного комплекса (ES), который затем подвергается практически необратимому расщеплению на продукт реакции (P) и исходный фермент. Константа Михаэлиса может служить мерой сродства субстрата к ферменту. Показал, что глюкоза в крови находится в свободном состоянии. Выполнил ряд исследований проницаемости клеточных мембран. Изучал семихиноидные свободные радикалы в обратимых окислительных системах.

Исследование ферментативных процессов как в норме, так и при патологии необходимо для более глубокого понимания особенностей специфики обменных процессов в организме с целью научиться управлять ими. Достижения **энзимологии** – учения о ферментах – нашли практическое применение в различных областях народного хозяйства – пищевой, легкой промышленности, сельском хозяйстве и, особенно, в медицине.

Возникла новая область медицины – **медицинская энзимология**, включающая следующие разделы: **энзимодиагностику** (исследование ферментов в биологических жидкостях и тканях с диагностической и прогностической целью); **энзимопатологию** (использование ферментов для изучения патогенеза ряда заболеваний); **энзимотерапию** (применение ферментов, их активаторов и ингибиторов с лечебной целью).

Новым направлением энзимотерапии является **системная энзимотерапия** – применение комбинированных ферментов животного и растительного происхождения перорально.



Обучающие тесты с решением

1. Если константа скорости одной реакции (k') больше константы скорости второй реакции (k''), то какое соотношение между энергиями активации этих реакций:

- | | |
|-------------------|----------------------|
| 1) $E_a' > E_a''$ | 3) нельзя определить |
| 2) $E_a' < E_a''$ | 4) $E_a' \gg E_a''$ |

Ответ: Зависимость константы скорости химической реакции от энергии активации выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}.$$

Из этого уравнения следует, если константа скорости одной реакции меньше константы скорости другой реакции, то E_{a1} первой реакции будет больше E_{a2} второй, т.е. если $k_1 < k_2$, то $E_{a1} > E_{a2}$.

Правильный ответ 2.

2. Если прямая реакция экзотермична, а обратная эндотермична, то какая из них характеризуется более высоким значением энергии активации?

- | | |
|-----------|-------------|
| 1) прямая | 2) обратная |
|-----------|-------------|

Ответ: Для прямой экзотермической реакции ($\Delta H < 0$) конечное состояние характеризуется более низким уровнем энергии, чем исходное. Для обратной эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) – более высоким уровнем энергии. Следовательно, прямая реакция характеризуется меньшим значением энергии активации, чем обратная.

Правильный ответ 1.

3. Чем объясняется повышение скорости биохимической реакции при введении в систему фермента: а) уменьшением энергии активации; б) увеличением средней кинетической энергии молекул; в) ростом числа активных молекул; г) уменьшением числа столкновений молекул.

1) а, в

2) а, б, в, г

3) б, в

4) а, в, г

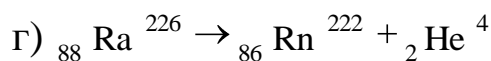
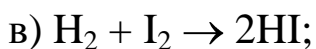
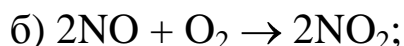
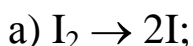
Ответ: Ферменты – биологические катализаторы химических реакций в живых организмах. Под действием ферментов уменьшается энергия активации реакции за счет образования фермент-субстратного комплекса, что увеличивает число активных молекул, способных вступить в реакцию, и повышает скорость биохимической реакции.

Правильный ответ 1.



Обучающие задачи с решением

1. Определите молекулярность следующих одностадийных реакций:

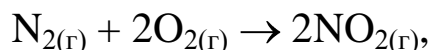


Решение:

Молекулярность реакции определяется числом частиц, участвующих в элементарном акте реакции.

Реакции а) и г) относятся к мономолекулярным, так как в элементарном акте участвует одна молекула; реакция б) является тримолекулярной, потому что в элементарном акте взаимодействуют три молекулы, такие реакции встречаются крайне редко; реакция в) является бимолекулярной в связи со вступлением во взаимодействие двух частиц.

2. Напишите кинетическое уравнение для реакции:



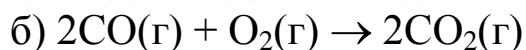
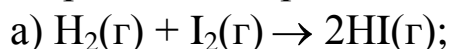
допуская, что уравнение реакции отражает ее механизм.

Решение:

Кинетическое уравнение химической реакции показывает зависимость скорости процесса от концентрации компонентов реакционной смеси. Кинетическое уравнение может иметь сложный вид, но если уравнение реакции отражает ее механизм, то скорость является степенной функцией концентрации исходных веществ:

$$v = k \cdot c(\text{N}_2) \cdot c^2(\text{O}_2)$$

3. Определите порядок следующих химических реакций:



Решение:

Если уравнение химической реакции отражает ее механизм, то реакция имеет порядок по веществу (компоненту), равный показателю степени концентрации данного компонента в кинетическом уравнении. Сумма порядков по отдельным веществам (компонентам) называется порядком реакции.

Для реакции (а) кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2),$$

т.е. данная реакция является первого порядка по веществу (компоненту) водороду, первого порядка по веществу йоду, суммарно порядок реакции равен двум.

Для реакции (б) кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k \cdot c^2(\text{CO}) \cdot c(\text{O}_2),$$

следовательно, данная реакция является реакцией второго порядка по веществу СО, реакцией первого порядка по веществу O_2 , суммарно реакция является реакцией третьего порядка.

4. Определите тип сложной реакции гидролиза крахмала.

Решение:

При гидролизе крахмала происходят следующие процессы:

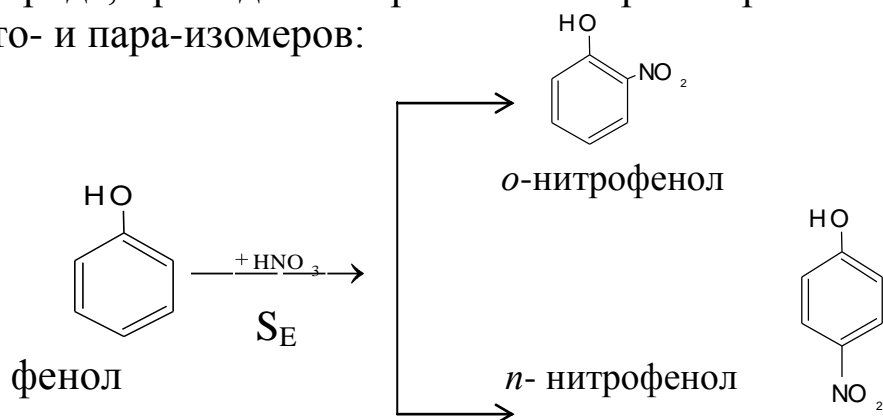
крахмал \rightarrow декстрины \rightarrow мальтоза \rightarrow глюкоза.

Эта реакция относится к последовательным реакциям, так как образование конечного продукта происходит через ряд промежуточных стадий.

5. Определите тип сложной реакции нитрования фенола.

Решение:

Наличие в бензольном кольце гидроксильной группы – ориентанта 1 рода, приводит к образованию при нитровании одновременно орто- и пара-изомеров:

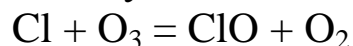


В связи с одновременным образованием разных продуктов из одного и того же вещества, данный процесс следует отнести к параллельным (конкурирующим).

6. Атмосферные загрязнения постепенно уничтожают защитный озоновый слой Земли. Озоновому слою угрожают поступающие в атмосферу фторированные и хлорированные углеводороды - фреоны, например, CCl_3F , CCl_2F_2 , CClF_3 . Они химически стабильны в нижних слоях атмосферы, но в стратосфере под действием ультрафиолетового излучения Солнца разрушаются, выделяя атомарный хлор, после чего начинают протекать реакции взаимодействия атомарного хлора с озоном. Рассчитайте скорость такой реакции с образованием кислорода и монооксида хлора, если через 15 сек после начала реакции молярная концентрация озона была 0,3 моль/л, а через 35 сек (от начала реакции) стала равна 0,15 моль/л.

Решение:

Запишем уравнение реакции и условие задачи в формульном виде:



$c_1(\text{O}_3) = 0,3$ моль/л; $\tau_1 = 15$ сек; $c_2(\text{O}_3) = 0,15$ моль/л; $\tau_2 = 35$ сек.

Скорость реакции определяется как изменение концентрации участвующего в ней вещества, отнесенной к промежутку времени, за который произошло это изменение, а именно:

$$v = \frac{\Delta c(\text{O}_3)}{\Delta \tau} = \frac{0,3 - 0,15}{35 - 15} = 0,0075 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$$

Ответ: $v = 0,0075 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

7. Диоксид серы (SO_2) – самый распространенный загрязнитель воздуха. Он опасен для здоровья людей, особенно тех, кто страдает заболеваниями дыхательных путей. Диоксид серы снижает продуктивность сельскохозяйственных культур, замедляет рост леса, пагубно действует на строительные материалы, содержащие карбонат кальция. В атмосфере диоксид серы окисляется до SO_3 ; при этом роль катализатора играет находящаяся в воздухе пыль оксидов металлов. Капли влаги превращают SO_3 в серную кислоту, которая вместе с атмосферными осадками выпадает в виде "кислотных дождей". Рассчитайте значение константы скорости реакции диоксида серы с атомарным кислородом, если при концентрациях $c(\text{SO}_2)$ и $c(\text{O})$, равных соответственно 0,25 и 0,6 моль/л, скорость реакции равна 0,003 моль/(л·с).

Решение:

Запишем уравнение реакции и условие задачи в формульном виде:



$c(\text{SO}_2) = 0,25$ моль/л; $c(\text{O}) = 0,6$ моль/л; $v = 0,003$ моль/(л·с).

Скорость реакции определяется как произведение константы скорости и концентраций реагентов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции:

$v = k \cdot c(\text{SO}_2) \cdot c(\text{O})$. Отсюда:

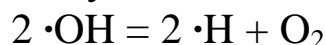
$$k = \frac{v}{c(\text{SO}_2) \cdot c(\text{O})} = \frac{0,003}{0,25 \cdot 0,6} = 0,02 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Ответ: Константа скорости реакции равна 0,02 л/(моль·с).

8. Важнейшие источники восполнения запаса кислорода в атмосфере - это диоксид углерода и вода. Часть кислорода образуется в стратосфере в результате диссоциации газообразной воды под действием солнечного излучения, когда сначала из воды получают атомарный водород и гидроксильные радикалы ($\cdot\text{OH}$), а затем при взаимодействии двух гидроксильных радикалов образуются атомарный водород и молекулярный кислород. В сколько раз увеличится скорость второй реакции, если концентрация гидроксильных радикалов возрастет в 3 раза?

Решение:

Запишем уравнение реакции и условие задачи в формульном виде:



$$c_2(\cdot\text{OH}) = 3 c_1(\cdot\text{OH});$$

$$v_2 : v_1 = ?$$

Скорость реакции определяется как произведение константы скорости и концентрации гидроксильных радикалов в степени соответствующей стехиометрическому коэффициенту при $\cdot\text{OH}$. Отношение скоростей реакции будет равно:

$$v_2 : v_1 = [k \cdot c_2^2(\cdot\text{OH})] : [k \cdot c_1^2(\cdot\text{OH})] = \frac{3^2 c_1^2(\cdot\text{OH})}{c_1^2(\cdot\text{OH})} = \frac{9}{1}.$$

Ответ: При увеличении концентрации реагента в 3 раза скорость реакции возросла в 9 раз.

9. Минеральные воды Железноводска содержат повышенное количество радионуклида радона-222. Оцените, какая часть радионуклида ^{222}Rn останется в организме через месяц после его поступления.

Решение:

Скорость процесса радиоактивного распада описывается кинетическим уравнением 1-го порядка.

Для реакции первого порядка находим константу скорости распада, используя период полураспада радионуклида ^{222}Rn .

Из уравнения:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}; \quad k = \frac{0,693}{3,824} = 0,1812 \text{ сутки}^{-1}.$$

Подставляем найденное значение k в уравнение:

$$c = c_0 \cdot e^{-k\tau},$$

$$\frac{c}{c_0} = e^{-0,1812 \cdot 30} = 0,0043 \text{ или } 0,43\%.$$

Ответ: через месяц в организме останется 0,43% радионуклида ^{222}Rn .

10. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20 до 100°C, если энергия активации реакции равна 125,5 кДж/моль?

Решение:

Скорость реакции связана с энергией активации и температурой уравнением Аррениуса. Для двух температур уравнение имеет вид:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Подставляя в уравнение данные задачи и выражая энергию активации в джоулях, а температуру в К, получим:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{125,5 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{273 + 100} - \frac{1}{273 + 20} \right) = 11,05.$$

Отсюда $\frac{v_2}{v_1} = e^{11,05} = 6,29 \cdot 10^4$.

Ответ: повышение температуры от 20 до 100°C привело к увеличению скорости в $6,29 \cdot 10^4$ раз.

11. При повышении температуры от 20 до 40°C скорость реакции увеличилась в 6 раз. Вычислите температурный коэффициент и энергию активации реакции.

Решение:

Используя правило Вант-Гоффа о температурной зависимости скорости реакции, рассчитаем температурный коэффициент реакции:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$$

$$6 = \gamma^{\frac{40 - 20}{10}} = \gamma^2; \quad \gamma = \sqrt{6} = 2,45.$$

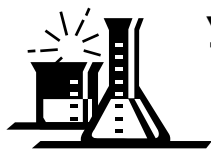
Для вычисления энергии активации реакции используем уравнение Аррениуса:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right);$$

$$\ln 6 = -\frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{40 + 273} - \frac{1}{20 + 273} \right);$$

$$E_a = -\frac{1,79 \cdot 8,314 \cdot 313 \cdot 293}{293 - 313} = 68241 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 68,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

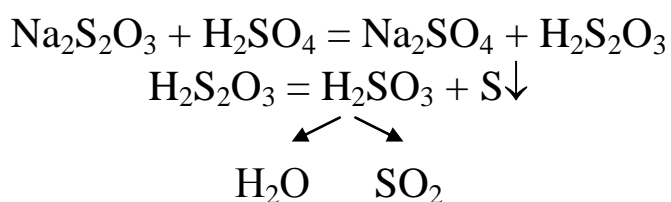
Ответ: $\gamma = 2,45$; $E_a = 68,2 \text{ кДж/моль}$.



Учебно-исследовательская лабораторная работа «Химическая кинетика. Катализ»

Цель работы: изучить влияние температуры, концентрации реагирующих веществ и катализаторов на скорость химической реакции.

В основе опытов по влиянию концентрации реагирующих веществ и температуры на скорость химической реакции лежит процесс, протекающий по уравнению:



Появление помутнения вызванного образованием свободной серы условно принимаем за конец протекания реакции.

Опыт № 1. Зависимость скорости химической реакции от температуры

Оборудование: бюретка на 25,0 мл, штатив с пробирками, градуированные пробирки на 10,0 мл, химический стакан, термометр, секундомер, электрическая печь.

Реактивы: 1М раствор серной кислоты; 0,1М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Порядок выполнения работы

1. Возьмите два комплекта (по три пробирки в каждом) пронумерованных пробирок (1, 2, 3). В первые три пробирки внесите из бюретки по 2,0 мл 0,1М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, во второй комплект пробирок – градуированной пробиркой по 2,0 мл 1М раствора H_2SO_4 .
2. Наполните химический стакан водой и поставьте в него первую пару пробирок для термостатирования. Через 5 минут измерьте температуру воды в стакане. Слейте растворы в одну пробирку и засеките время до появления помутнения ($\Delta\tau_1$).
3. Вторую пару пробирок поместите в тот же химический стакан с водой. Приливая в воду небольшими порциями кипятка, добейтесь повышения температуры на 10 градусов. Выдержите пробирки в воде 5 минут, слейте растворы, засеките время появления помутнения ($\Delta\tau_2$).

4. Третью пару пробирок выдержите в течение 5 минут в воде с температурой на 20 градусов выше начальной. Растворы слейте и засекайте время появления помутнения ($\Delta\tau_3$).
5. Полученные результаты измерений внесите в таблицу 1, и выполните соответствующие расчеты.

Таблица 1

№ пробирки	Температура, (°C)	Время появления помутнения, сек	Относительная скорость	Изменение скорости
1				
2				
3				

Относительная скорость реакции определяется соотношением:

$v = \frac{1}{\Delta\tau}$, где $\Delta\tau$ – промежуток времени от момента сливания до появления помутнения в пробирке.

6. Постройте график зависимости относительной скорости реакции от температуры.
7. Напишите кинетическое уравнение изучаемой реакции:



имея в виду, что она характеризуется первым порядком по концентрации тиосульфата натрия и нулевым порядком по концентрации серной кислоты.

8. Сделайте вывод об изменении скорости реакции при повышении температуры на 10 градусов.

Опыт № 2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ

Оборудование: бюретки на 25,0 мл, штатив с пробирками, градуированные пробирки на 10,0 мл, секундомер.

Реактивы: 1М раствор серной кислоты; 0,1 М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

1. Возьмите три пронумерованные пробирки (1, 2, 3) и с помощью бюретки внесите 0,1М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: в первую пробирку 3,0 мл, во вторую – 6,0 мл, и в третью – 9,0 мл.
2. В первую пробирку добавьте из бюретки 6,0 мл воды, во вторую – 3,0 мл воды, а в третью воду не добавляйте.

3. Во второй комплект пробирок (1, 2, 3) с помощью градуированной пробирки прилейте по 3,0 мл 1М раствора H_2SO_4 .
4. Слейте содержимое первой пары пробирок (1, 1) в одну, перемешайте реагирующую смесь и засекайте время появления помутнения.
5. В такой же последовательности проведите опыт со второй (2, 2) и третьей (3, 3) парами пробирок.
6. Данные опыта внесите в таблицу 2 и выполните необходимые расчеты.

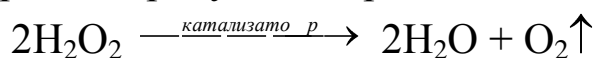
Таблица 2

№ пробирки	Объем 0,1М р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Объем H_2O , мл	Объем 1М р-ра H_2SO_4 , мл	Относительная концентрация р-ра	Время появления помутнения, сек	Относительная скорость
1	3	6	3	1с		
2	6	3	3	2с		
3	9	0	3	3с		

7. Постройте график зависимости относительной скорости реакции от относительной концентрации тиосульфата натрия:
 $c_1=1с$; $c_2=2с$; $c_3=3с$.
8. На основании полученных результатов сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Опыт № 3. Сравнение каталитического действия различных катализаторов

В основе этого опыта лежит реакция разложения пероксида водорода в присутствии различных катализаторов:



Опыт № 3.1

Оборудование: градуированные пробирки на 10,0 мл, штатив с пробирками.

Реактивы: 3%-ный раствор H_2O_2 , железо (стружки), конц. раствор аммиака, кусочки картофеля.

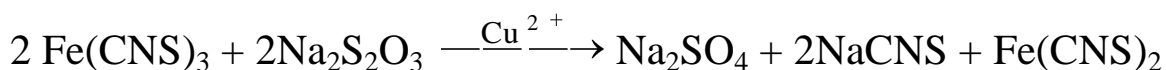
Порядок выполнения работы

1. В три пробирки внесите с помощью градуированной пробирки по 5,0 мл раствора H_2O_2 , затем добавьте катализаторы: в первую пробирку – стружки железа, во вторую – кусочек картофеля, в третью – 3-4 капли концентрированного раствора аммиака.

2. Расположите пробирки в порядке возрастания эффекта (образование пузырьков газа) наблюдаемой реакции.
3. Перечислите катализаторы в порядке возрастания их каталитической активности.
4. Сделайте вывод о сравнительном каталитическом действии взятых неорганических и биологического катализаторов на скорость разложения субстрата (H_2O_2).
5. Укажите, в каких случаях наблюдается гомогенный, а в каких – гетерогенный катализ.

Опыт № 3.2

В основе этого опыта лежит реакция перехода Fe(III) в Fe(II) под действием ионов Cu^{2+} в присутствии восстановителя тиосульфата натрия:



Оборудование: штатив с пробирками, секундомер.

Реактивы: 0,5М раствор роданида аммония, 0,5М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,5М раствор хлорида железа (III), 0,5М раствор CuSO_4 .

Порядок выполнения работы

1. В две пробирки налейте по 5,0 мл 0,5М раствора роданида аммония и по 5-6 капель хлорида железа (III).
2. В одну из этих пробирок налейте 4-5 капель раствора сульфата меди(II).
3. В обе пробирки добавьте по 5,0 мл 0,5М раствора тиосульфата натрия и засекайте время по секундомеру, необходимое для обесцвечивания растворов в обеих пробирках.
4. Обратите внимание – в какой пробирке раствор обесцвечивается быстрее? Почему? Ответ поясните.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Выводы по работе.

Контрольные вопросы для защиты экспериментальной работы

1. Что изучает химическая кинетика? Какова ее практическая цель?
2. Дайте определения и приведите примеры гомогенных и гетерогенных реакций? Как находят их скорости?
3. От каких факторов зависит скорость химических реакций? Дайте определение закона действующих масс. В равенствах, выражающих этот закон, отражена ли зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ?
4. Что называют константой скорости? Каков физический смысл этой величины? Зависит ли константа скорости от температуры, природы реагирующих веществ и их концентраций?
5. Перечислите способы, которыми можно увеличить и уменьшить скорость данной химической реакции.
6. Какой формулой выражается правило Вант-Гоффа, определяющее зависимость скорости реакции от температуры?
7. Что называют температурным коэффициентом скорости реакции? Какие он может иметь значения?
8. Почему повышение температуры увеличивает скорости реакции? Какие молекулы называют активными?
9. Что называют каталитическими реакциями, катализаторами и ингибиторами?
10. Какой катализ называют: а) гомогенным, б) гетерогенным?
11. Каков механизм гомогенного катализа?
12. Какую роль играют адсорбционные процессы в гетерогенном катализе?

Тема: ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цели изучения: усвоить сущность химического равновесия, принципа Ле Шателье; научиться рассчитывать константу равновесия, исходные и равновесные концентрации веществ, устанавливать связи между кинетическими и термодинамическими параметрами. Экспериментально изучить смещение химического равновесия под влиянием различных факторов.



Повторить: обратимые и необратимые химические реакции, химическое равновесие, принцип Ле-Шателье, сдвиг химического равновесия.



Учебно-целевые вопросы

1. Процессы обратимые и необратимые с точки зрения термодинамики и кинетики.
2. Химическое равновесие, его динамический характер, равновесные концентрации веществ.
3. Константа химического равновесия ($K_{\text{равн}}$) гомогенных и гетерогенных систем. Способы ее выражения: K_c , K_p , K_a .
4. Факторы, влияющие на величину константы химического равновесия. Связь $K_{\text{равн}}$ и ΔG .
5. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа, его прогностическое значение.
6. Сдвиг химического равновесия, прогнозирование его смещения на основе принципа Ле-Шателье.
7. Особенности обратимых биохимических процессов. Понятие о гомеостазе.

Краткая теоретическая часть

Необратимые реакции — протекают в одном направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ.

Обратимые процессы — протекают одновременно две взаимно противоположные реакции — прямая и обратная. Все обратимые процессы стремятся привести систему в устойчивое равновесное состояние (рис. 15).

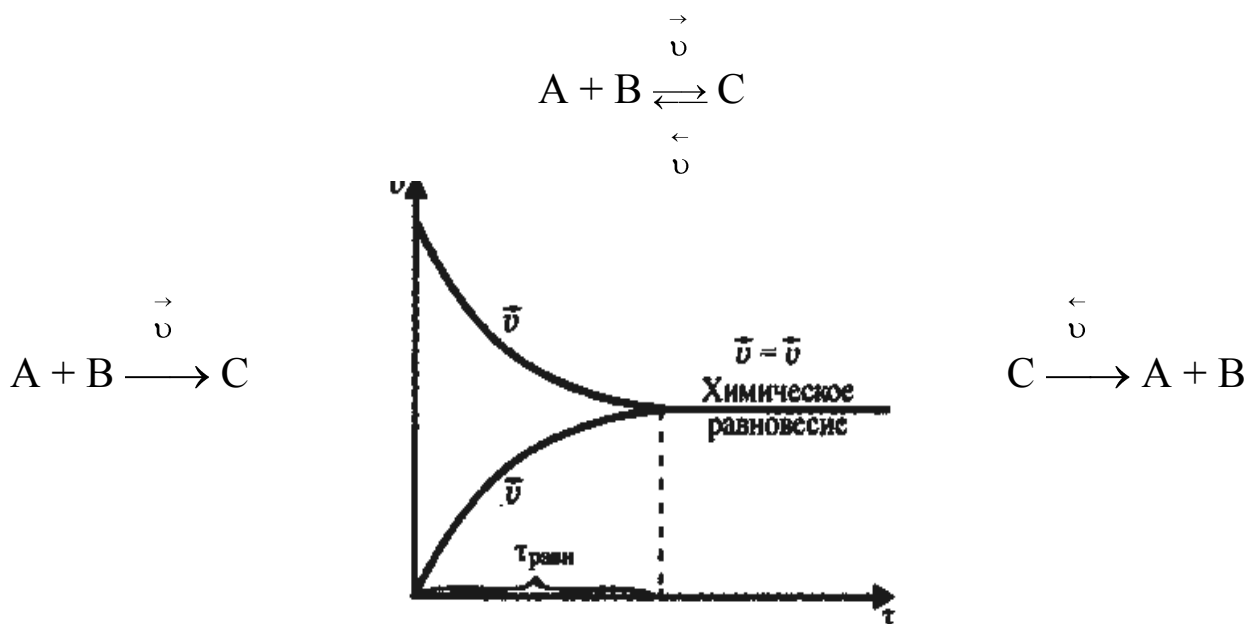


Рис. 15. Изменение скорости обратимых реакций

Большинство биохимических реакций носят обратимый характер.

Химическое равновесие – такое динамическое состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны и которое характеризуется постоянством параметров при постоянных внешних условиях.

Кинетическое условие химического равновесия: $\vec{v} = \overleftarrow{v}$.

Термодинамическое условие химического равновесия:

$$\begin{array}{ll}
 G = G_{\min}; & \Delta G = 0 \\
 S = S_{\max}; & \Delta S = 0
 \end{array}$$

Состояние химического равновесия имеет следующие особенности:

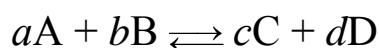
- а) динамический характер,
- б) подвижность,
- в) постоянство состояния химического равновесия во времени при неизменных внешних условиях,
- г) возможность подхода к состоянию равновесия, как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.

Химическое равновесие имеет динамический характер: прямая и обратная реакции при равновесии не прекращаются. Состояние химического равновесия количественно характеризуется **константой равновесия**.

Константа химического равновесия – отношение констант скоростей прямой (k_1) и обратной (k_2) реакций:

$$K = k_1 / k_2$$

Константа равновесия химической реакции, $K_{\text{равн}}$, равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам – **закон действующих масс для химического равновесия**:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации всех веществ системы, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния химического равновесия.

$K_{\text{равн}}$ зависит от природы реагирующих веществ и от температуры. Существует три способа выражения константы равновесия: через концентрации K_c , через активности K_a , через парциальные давления для газов K_p .

Каждая обратимая реакция характеризуется определенным значением константы равновесия при данной температуре, которое определяет глубину превращения исходных веществ в продукты реакции. При $K \gg 1$ произведение концентраций полученных веществ много больше произведения концентраций исходных веществ, поэтому обратимая реакция дает в этом случае большой выход продуктов реакции. При $K \geq 10^6$, реакции практически **необратимы**. При $K \ll 1$, наоборот, выход продуктов реакции очень мал. Если $K \leq 10^{-6}$, то реакция практически не идет. В первом случае равновесие системы сильно смещено в сторону образования продуктов реакции, а во втором – в сторону исходных веществ. Если K находится в интервале $10^{-6} - 10^6$, то такие реакции **обратимы**.

Константа равновесия связана с изменением основных термодинамических характеристик соотношением:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K = -2,3 R \cdot T \cdot \lg K$$

Так как $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, то $R \cdot T \cdot \ln K = \Delta S - \Delta H / T$.

Большое отрицательное значение ΔH и высокие положительные значения ΔS увеличивают константу равновесия и способствуют течению реакции в прямом направлении.

При отрицательных значениях ΔG ($\Delta G < 0$), $\lg K > 0$ и $K > 1$.

Чем больше отрицательные значения ΔG , тем численно больше константа равновесия и тем сильнее смещается равновесие вправо. Чем больше положительные значения ΔG ($\Delta G > 0$), тем сильнее оно смещается влево. В предельных случаях исходные вещества практически полностью превращаются в продукты реакции или, наоборот, химически между собой не взаимодействуют.

При $\Delta G = 0$ оба направления протекания обратимых реакций равновероятны. В этих случаях $\lg K = 0$ и $K = 1$, т.е. произведение концентраций продуктов реакции становится равным произведению концентраций исходных веществ.

Для гетерогенных реакций в выражение для скорости реакций и константы равновесия не входят концентрации веществ, находящихся в твердой фазе. Как постоянные величины они учитываются в значениях соответствующих констант.

Уравнение изотермы Вант-Гоффа связывает направление реакции с исходным составом реагирующих веществ. Это уравнение позволяет определять направление процесса в том случае, когда активности (концентрации) веществ не отвечают стандартному состоянию.

Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ уравнение изотермы имеет вид:

$$\Delta G_{\text{р-ции}} = -RT (\ln K_{\text{равн.}} - \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b});$$

$$\text{при с.у. } \Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{равн.}}$$

Смещение химического равновесия

Каждое химическое равновесие устанавливается при определенном значении трех параметров, которые его характеризуют:

- 1) концентрация реагирующих веществ,
- 2) температура,
- 3) давление для газов.

Изменение одного из этих параметров определяет характер внешнего воздействия на систему и приводит к нарушению равновесия (рис. 16). Установившееся новое равновесие оказывается смещенным по отношению к исходному вправо или влево в зависимости от того, равновесные концентрации каких веществ стали больше - продуктов реакции или исходных веществ.

Направление смещения равновесия определяется **принципом Ле Шателье**:

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействия путем изменения концентрации реагентов, давления, температуры, то равновесие смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.

Это означает, что до установления нового равновесия получает большую скорость та реакция, которая уменьшает внешнее воздействие, и таким образом равновесие смещается в сторону образования продуктов этой реакции.

Аналогично принципу Ле Шателье в природе существует **принцип адаптивных перестроек**:

Любая живая система при воздействии на нее перестраивается так, чтобы уменьшить это воздействие.

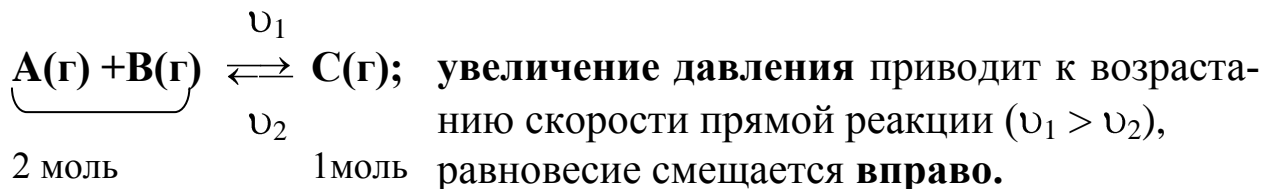


*Анри-Луи Ле-Шателье родился 8 октября 1850 года в Париже. После окончания Политехнической школы в 1869 году он поступил в Высшую Национальную горную школу. Будущий открыватель знаменитого принципа был широко образованным и эрудированным человеком. Его интересовали и техника, и естественные науки, и общественная жизнь. Много времени он посвятил изучению религии и древних языков. В возрасте 27 лет Ле-Шателье стал уже профессором Высшей горной школы, а тридцать лет спустя - Парижского университета. Тогда же он был избран в действительные члены Парижской Академии наук. Наиболее важный вклад французского ученого в науку был связан с изучением **химического равновесия**, исследованием **смещения равновесия** под действием температуры и давления. Студенты Сорбонны, слушавшие лекции Ле-Шателье в 1907-1908 годах, так записывали в своих конспектах: "Изменение любого фактора, могущего влиять на состояние химического равновесия системы веществ, вызывает в ней реакцию, стремящуюся противодействовать производимому изменению. Повышение температуры вызывает реакцию, стремящуюся понизить температуру, то есть идущую с поглощением тепла. Увеличение давления вызывает реакцию, стремящуюся вызвать уменьшение давления, то есть сопровождающуюся уменьшением объема...".*

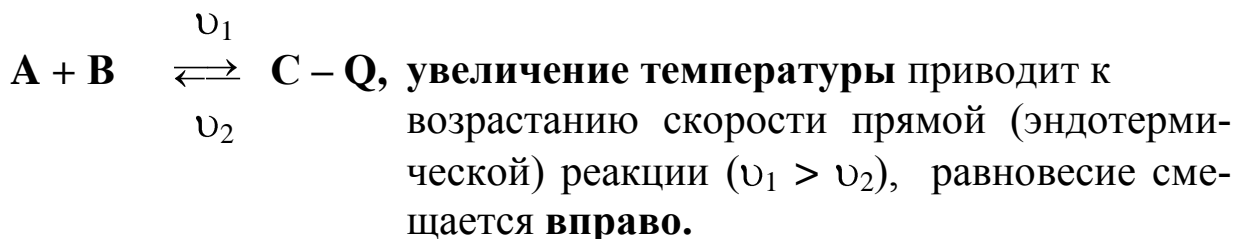
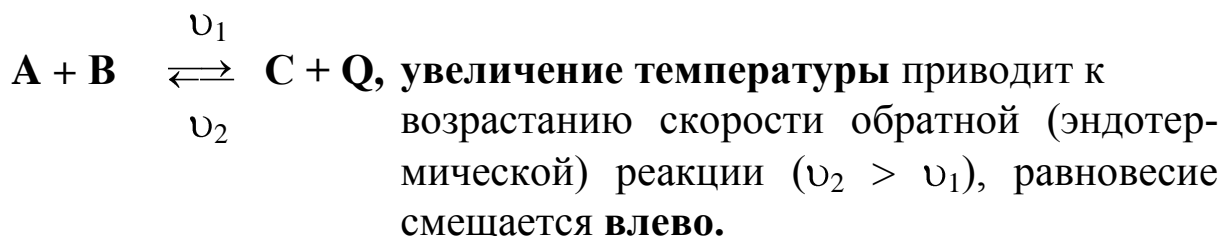
К сожалению, Ле-Шателье не был удостоен Нобелевской премии. Причина заключалась в том, что эта премия присуждалась только авторам работ, выполненных или получивших признание в год получения премии. Важнейшие работы Ле Шателье были выполнены задолго до 1901 года, когда состоялось первое присуждение Нобелевских премий.

Способы смещения равновесия

- 1. Увеличение давления** (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т.е. к образованию меньшего числа молекул).



- 2. Увеличение температуры** смещает положение равновесия в сторону эндотермической реакции (т.е. в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты):



- 3. Увеличение концентрации исходных веществ А и В** и удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие **вправо**, так как увеличивается скорость прямой реакции. **Уменьшение концентраций исходных веществ А или В** приводит к возрастанию скорости обратной реакции ($\nu_2 > \nu_1$), равновесие смещается **влево**.

- 4. Катализаторы не влияют** на положение равновесия, так как катализатор ускоряет как прямую, так и обратную реакции.



Рис. 16. Влияние концентрации, давления, температуры на равновесие



Обучающие тесты с решением

1. Стационарное состояние для живого организма характеризуется:
- а) равенством скоростей прямой и обратной реакций;
 - б) отсутствием изменений параметров и функций состояния систем;
 - в) постоянством скорости поступления и удаления веществ и энергии;
 - г) постоянством скорости изменения параметров и функций состояния систем.

1) в, г

2) а, в

3) б, г

4) а, б

Ответ: Для равновесного состояния характерны равенство скоростей прямой и обратной реакции, отсутствие изменений параметров и функций состояния системы во времени.

Для стационарного состояния характерно постоянство скоростей поступления и удаления веществ и энергии, а также постоянство скорости изменения параметров и функций состояния.

Живые организмы – открытые термодинамические системы, находящиеся в стационарном состоянии.

Правильный ответ 1.

2. Несколько одновременно существующих равновесий можно рассматривать как изолированные, если: а) они независимы друг от друга; б) смещение равновесия в одном не влияет на положение равновесия в другом; в) имеется несколько тождественных по типу химической реакции частиц; г) изменение положения равновесия в одном из них влечет за собой изменение и в других.

1) в, г

2) а, б

3) а, г

4) а, в

Ответ: Несколько равновесий можно рассматривать как изолированные, если они протекают независимо друг от друга и смещение равновесия в одном равновесном процессе не влияет на положение в другом.

Если же равновесия зависят друг от друга и смещение равновесия в одном из них влечет за собой изменение в других, то такие равновесия являются совмещенными.

Правильный ответ 2.

3. В биологических системах протекают совмещенные равновесия, в которых преобладающим становится процесс, характеризующийся:

1) большим значением константы равновесия, т.е. меньшей убылью энергии Гиббса

2) меньшим значением константы равновесия, т.е. меньшей убылью энергии Гиббса

3) большим значением константы равновесия, т.е. большей убылью энергии Гиббса

4) меньшим значением константы равновесия, т.е. большей убылью энергии Гиббса

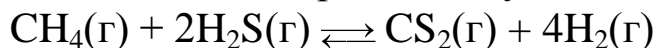
давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции.

Как видно из уравнения реакции, прямая реакция является экзотермической, то есть идет с поглощением тепла. Следовательно, повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону обратной реакции.

б) Число моль газов в правой и левой частях уравнения одинаково, поэтому при изменении давления равновесие не смещается.

Прямая реакция является эндотермической, следовательно, повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

2. Как повлияет на равновесную концентрацию водорода в системе:



увеличение концентрации CH_4 ? Напишите математическое выражение константы равновесия, используя парциальные давления.

Решение:

В соответствии с принципом Ле Шателье при увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, т.е. вправо. Следовательно, увеличение концентрации исходного вещества метана приведет к увеличению скорости прямой реакции и, соответственно, к увеличению выхода водорода. Константу равновесия можно выражать тремя способами: через равновесные концентрации (K_c), через парциальные давления (K_p) и через активные концентрации (K_a). Для данного обратимого процесса

$$K_{\text{равн}} = K_p = \frac{p(\text{CS}_2) \cdot p^4(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4) \cdot p^2(\text{H}_2\text{S})}.$$

3. Вычислите константу равновесия, образования метилового спирта: $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$, при с. у. Сделайте заключение о практической обратимости реакции при с.у.

Решение:

Справочные данные:

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}) = -110 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{OH}) = -239 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{H}_2) = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$S^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}) = +198 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{OH}) = +127 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$S^{\circ}_{\text{обр}}(\text{H}_2) = +131 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{р-ции}} = [\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{OH})] - [\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CO}) + 2\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{H}_2)];$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{р-ции}} = -239 - (-110 + 0) = -129 \text{ 000 Дж/моль}.$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{р-ции}} = [S^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{OH})] - [S^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CO}) + 2S^{\circ}_{\text{обр}}(\text{H}_2)];$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{р-ции}} = +127 - [198 + 2 \cdot 131] = -333 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{р-ции}} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -129 \text{ 000} - 298 \cdot (-333) = -29766 \text{ Дж/моль};$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{29766}{8,31 \cdot 298} = 12; \quad K = e^{12} = 1,65 \cdot 10^5.$$

Ответ: $K = 1,65 \cdot 10^5$, т.е. $K > 10^3$, следовательно, реакция при с.у. практически необратима.

4. Реакцию:

L-глутаминовая кислота + пировиноградная кислота \rightarrow α -кетоглутаровая кислота + L-аланин,

ускоряет фермент L-глутаматпируватаминотрансфераза. При 300 К константа равновесия этой реакции равна 1,11. Будет ли происходить самопроизвольно эта реакция, если концентрации исходных веществ и продуктов реакции в системе равны:

[L-глутаминовая кислота] = $3 \cdot 10^{-5}$ М; [пировиноградная кислота] = $3,3 \cdot 10^{-4}$ М; [α -кетоглутаровая кислота] = $1,6 \cdot 10^{-2}$ М; [L-аланин] = $6,26 \cdot 10^{-3}$ М.

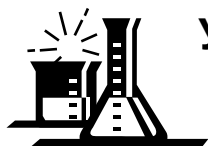
Решение:

О самопроизвольности процесса можно судить по изменению свободной энергии системы для равновесного процесса. Изменение свободной энергии Гиббса зависит как от константы равновесия химической реакции, так и от концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции. Эта зависимость выражается уравнением изотермы химической реакции Вант-Гоффа и для данной реакции имеет вид:

$$\Delta G = -RT (\ln K - \ln \frac{[\alpha\text{-кетоглутаровая к-та}] \cdot [\text{L-аланин}]}{[\text{L-глутаминов ая к-та}] \cdot [\text{пировиноградная к-та}]})$$

$$\Delta G = -8,314 \cdot 300 \left(\ln 1,11 - \ln \frac{1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 6,25 \cdot 10^{-3}}{3,5 \cdot 10^{-5} \cdot 3,3 \cdot 10^{-4}} \right) = +22,74 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $\Delta G = +22,74 \text{ кДж/моль}$ ($\Delta G > 0$), реакция самопроизвольно протекать не будет.



Учебно-исследовательская лабораторная работа «Химическое равновесие»

Цель работы: изучить влияние на смещение химического равновесия изменения концентрации реагирующих веществ, температуры, среды раствора.

Опыт № 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия

Оборудование: штатив с пробирками.

Реактивы: дистиллированная вода, насыщенные растворы: хлорида железа (III), роданида аммония, хлорида аммония.

Порядок выполнения работы

1. В пробирку налейте 10,0 мл воды и прибавьте по одной капле насыщенных растворов FeCl_3 и NH_4SCN .
2. Содержимое пробирки разделите на 4 части.
3. К первой – добавьте одну каплю насыщенного раствора FeCl_3 , ко второй – три капли насыщенного раствора NH_4SCN , в третью – три капли насыщенного раствора NH_4Cl , четвертую оставьте для сравнения.
4. Результаты опыта внесите в таблицу.

Таблица

№ пробирки	Добавленный раствор	Изменение интенсивности окраски (ослабление, усиление)	Направление смещения равновесия (вправо, влево)
1			
2			
3			
4			

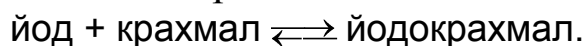
5. Составьте уравнение реакции, лежащей в основе опыта в молекулярном и ионном виде.
6. Запишите математическое выражение константы равновесия для данной реакции.
7. Сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на сдвиг химического равновесия.

Опыт № 2. Влияние температуры на смещение химического равновесия

Оборудование: штатив с пробирками, спиртовка.

Реактивы: раствор крахмала, 0,1 н. раствор йода.

При взаимодействии йода с крахмалом образуется окрашенное в синий цвет адсорбционное соединение. Упрощенно образование его можно представить схемой:



Порядок выполнения работы

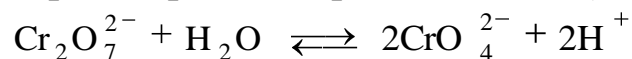
1. В две пробирки поместите по 5,0 мл раствора крахмала и добавьте в каждую 3-4 капли 0,1 н. раствора йода. Отметьте внешний признак реакции.
2. Одну пробирку оставьте для сравнения. Содержимое второй пробирки нагрейте с помощью спиртовки, отметьте изменение окраски, затем охладите под струей воды до восстановления первоначальной окраски.
3. Укажите направление смещения равновесия изучаемой реакции при повышении температуры.
4. Сделайте вывод о тепловом эффекте реакции образования йодо-крахмала.

Опыт № 3. Влияние среды раствора на смещение химического равновесия

Оборудование: штатив с пробирками.

Реактивы: 0,5 н. раствор дихромата калия, 0,5 н. раствор NaOH, 0,5 н. раствор H₂SO₄.

В растворах, содержащих Cr(VI), осуществляется равновесие:



бихромат-ион
(оранжевый)

хромат-ион
(желтый)

В щелочной среде образуется хромат-ион, в кислой – бихромат-ион.

Порядок выполнения работы

1. В две пробирки налейте по 1 мл раствора K₂Cr₂O₇.
2. Одну пробирку оставьте для сравнения, а во вторую добавьте по каплям раствор щелочи до изменения окраски. В эту же пробир-

ку затем по каплям добавьте раствор H_2SO_4 до получения первоначальной окраски.

3. Составьте молекулярные уравнения взаимодействия:
 - а) дихромата калия с гидроксидом натрия;
 - б) хромата калия с серной кислотой.
4. Объясните причину изменения окраски раствора при действии щелочи и кислоты с точки зрения принципа Ле Шателье.

План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Выводы по работе.

Контрольные вопросы для защиты экспериментальной работы

1. Какие реакции называют: а) необратимыми, б) обратимыми?
2. Одинаковы или различны значения констант скоростей для прямой и обратной реакции? Объясните.
3. Как изменяются скорости прямой и обратной реакций во времени от начала реакции? Чем это обусловлено и в какое состояние приводит данную систему?
4. Что называют химическим равновесием? Почему оно является динамическим? Какие концентрации реагирующих веществ называют равновесными?
5. Что называют константой химического равновесия? Зависит ли это величина от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления?
6. Объясните, почему числовое значение константы равновесия определяет глубину превращения исходных веществ в продукты реакции.
7. Если константа скорости прямой реакции много меньше константы скорости обратной реакции, то как это влияет на числовое значение константы равновесия и выход продуктов реакции?
8. Почему в выражение для скорости химической реакции или константы равновесия не входят концентрации веществ, находящихся в твердой фазе?
9. Какой процесс называют смещением химического равновесия? На конкретных примерах покажите, как смещается равновесие

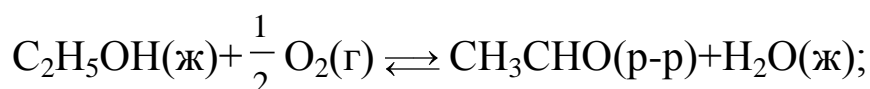
системы под влиянием изменения: а) концентрации одного из реагирующих веществ, б) температуры, в) давления.

10. Какими параметрами характеризуется химическое равновесие? К чему приводит изменение одного из параметров?
11. Почему катализатор не влияет на тепловой эффект реакции и не смещает химического равновесия?
12. Какое уравнение выражает связь константы равновесия с основными термодинамическими характеристиками?



Задачи для самостоятельного решения

1. В организме человека реакция окисления этилового спирта протекает в две стадии. Первая – окисление этилового спирта до уксусного альдегида:



$$\Delta H^\circ = -256 \text{ кДж/моль.}$$

Вторая – окисление уксусного альдегида до уксусной кислоты:



Рассчитайте $\Delta H^\circ_{\text{р-ции}}$ окисления этанола до уксусной кислоты.

Ответ: $\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = -493 \text{ кДж/моль.}$

2. Рассчитайте $\Delta H^\circ_{\text{р-ции}}$ сгорания этанола, если известно, что при сгорании 4,6 г спирта выделяется 137 кДж теплоты.

Ответ: $\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = -1370 \text{ кДж/моль.}$

3. В организме человека в результате метаболизма образуется глицерин, который далее окисляется в $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$. Вычислите $\Delta G^\circ_{\text{р-ции}}$ окисления глицерина, если $\Delta G^\circ_{\text{обр. (глицерина)}} = -480 \text{ кДж/моль.}$ *Ответ:* $\Delta G^\circ_{\text{р-ции}} = -1650 \text{ кДж/моль.}$

4. Какое количество теплоты поглотится при растворении в воде 23,8 г бромида калия, если $\Delta H^\circ_{\text{раств.}} = 17 \text{ кДж/моль?}$

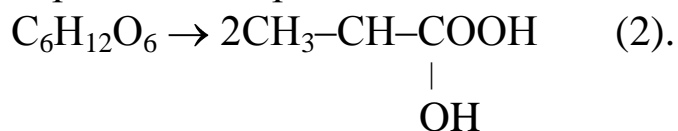
Ответ: 85 кДж.

5. Для реакции: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{аденозин} \rightleftharpoons \text{АМФ} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta G^\circ_{\text{р-ции}} = 14 \text{ кДж/моль.}$ В каком направлении реакция идет самопроизвольно при стандартных условиях? Каково значение константы равновесия? *Ответ:* в обратном направлении; $K = 3,52 \cdot 10^{-3}$.

6. Взаимодействует ли алюминий с водой? Нет ли опасности, что изделия из алюминия, широко применяемые в быту и медицинской технике, будут разрушаться под действием воды в результате протекания реакции: $2\text{Al}(\text{т}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow 3\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{Al}(\text{ОН})_3(\text{т})$. Надо ли слишком тщательно чистить алюминиевые изделия?
Ответ: $\Delta G < 0$, однако защитный слой Al_2O_3 предохраняет алюминий от разрушения.
7. В 100 г трески в среднем содержится 11,6 г белков и 0,3 г жиров. Рассчитайте (в кДж и ккал) энергию, которая выделится при усвоении порции трески массой 228 г. Калорийность белков 17,1 кДж/г, а жиров – 38,8 кДж/г. *Ответ:* 478,8 кДж; 114,5 ккал.
8. Теплоты сгорания углеводов и белков в организме человека составляют 4,1 ккал/г, жиров 9,3 ккал/г. Среднесуточная потребность в белках, жирах и углеводах для студента составляет соответственно 113, 106 и 451 г. Найдите суточную потребность в энергии у студентов. *Ответ:* 3300 ккал.
9. Рассчитайте теплоту реакции спиртового брожения глюкозы: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, исходя из теплот сгорания глюкозы и этилового спирта. $\Delta H^\circ_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -2815,8$ кДж/моль;
 $\Delta H^\circ_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1366,9$ кДж/моль. *Ответ:* $-82,0$ кДж/моль
10. Рассчитайте массу углеводов, необходимую для восполнения энергии, затраченной при выделении 800 г воды через кожу, если для испарения 1 моль воды через кожу требуется 40,7 кДж.
Ответ: 105,7 г.
11. При растворении одного моль H_2SO_4 в 800 г воды температура повысилась на 22,4 К. Определите энтальпию растворения H_2SO_4 , принимая во внимание удельную теплоемкость раствора равной 3,76 Дж/г·К. *Ответ:* $-75,6$ кДж/моль.
12. Обычный кубик сахара имеет массу 1,5 г. Какова энтальпия его сгорания? На какую высоту можно подняться человеку массой 70 кг, если считать, что на работу тратиться 25% энергии?
Ответ: $\Delta H^\circ_{\text{сгор.}} = -24,97$ кДж, $h = 10$ м.
13. Сравните стандартные энергии Гиббса полного аэробного окисления глюкозы:



и неполного анаэробного гидролиза до молочной кислоты:



Какой процесс является более эффективным с точки зрения использования глюкозы? *Ответ:* реакция (1) более эффективна.

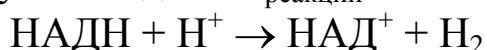
- 14.** Предположим, что платье, в котором вы вымокли, впитало 1 кг воды и холодный ветер его высушил. Какое количество потерянной теплоты необходимо возместить организму? Сколько г глюкозы нужны потребить, чтобы восполнить эту потерю? Принять мольную энтальпию парообразования воды равной 44 кДж/моль. *Ответ:* $m_{\text{глюкозы}} = 157 \text{ г}$, $Q = 2444,4 \text{ кДж}$.

- 15.** По стандартным теплотам сгорания веществ рассчитайте энтальпию синтеза уксусноэтилового эфира:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, если $\Delta H^\circ_{\text{сгор.}}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = -2254 \text{ кДж/моль}$. *Ответ:* 13,51 кДж.

- 16.** Используя стандартные энтальпии образования вычислите, сколько теплоты выделится при разложении 54 г глюкозы по реакции: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к}) = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) + 2\text{CO}_2(\text{г})$. *Ответ:* 20,76 кДж.

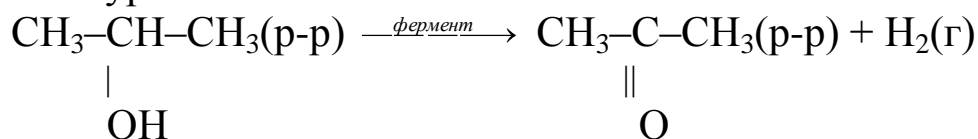
- 17.** НАД⁺ и НАДН – окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$ окисления НАДН:



равна -21,83 кДж/моль при 298 К. Пользуясь уравнением изотермы, рассчитайте константу равновесия этой реакции и изменение свободной энергии, если $[\text{НАДН}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$, $[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-5}$, $[\text{НАД}^+] = 4,6 \cdot 10^{-3}$ и $p(\text{H}_2) = 0,01 \text{ атм}$. (вместо концентрации газа подставьте в уравнение его давление).

Ответ: $K = 6736$; $\Delta G = -10,36 \text{ кДж/моль}$.

- 18.** Ферментативная реакция дегидрирования пропанола-2 протекает по уравнению:



Определите тепловой эффект этой реакции по теплотам сгорания: $\Delta H^\circ_{\text{сгор.}}(\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3) = -2002 \text{ кДж/моль}$;

$\Delta H^\circ_{\text{сгор.}}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2) = -1789 \text{ кДж/моль}$;

$\Delta H^\circ_{\text{сгор.}}(\text{H}_2) = -285 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: $\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = +72 \text{ кДж/моль}$.

- 19.** В печени протекает ферментативный обратимый процесс: глюкозо-1-фосфат \rightleftharpoons глюкозо-6-фосфат.

При 37°C равновесная концентрация глюкозо-1-фосфат 0,001 моль/л, а глюкозо-6-фосфат – 0,019 моль/л. Рассчитайте $K_{\text{равн}}$. *Ответ:* $K_{\text{равн}} = 19$.

- 20.** Вычислите энергию Гиббса гидролиза АТФ до АДФ и неорганического фосфата: $\text{АТФ} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{АДФ} + \text{Фн}$, в условиях, характерных для мышечной клетки, находящейся в состоянии покоя: $[\text{АТФ}] = 0,005$ моль/л; $[\text{АДФ}] = 0,0005$ моль/л; $[\text{Фн}] = 0,005$ моль/л; $\text{pH} = 6,0$, $t = 25^\circ\text{C}$. Константа реакции гидролиза при указанной температуре равна $8,92 \cdot 10^4$.

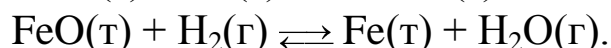
Ответ: $\Delta G = -46,09$ кДж.

- 21.** В загрязненном воздухе содержится примесь СО, которая образуется при неполном сгорании твердого топлива и при работе двигателей внутреннего сгорания. Монооксид углерода медленно окисляется кислородом воздуха до диоксида углерода. При определенных условиях скорость такой реакции составляет 0,05 моль/(л·с), а концентрация CO_2 становится равной 0,2 моль/л. Рассчитайте концентрацию CO_2 через 10 с после указанного момента. *Ответ:* 0,7 моль/л.

- 22.** Причиной образования опасного для здоровья тумана – "смога" – считают большое количество выхлопных газов автомобилей при высокой влажности воздуха. В смоге присутствует ядовитый диоксид азота, который получается по реакции монооксида азота с атомарным кислородом. Рассчитайте скорость этой реакции, если через 5 минут после ее начала концентрация диоксида азота стала равна 0,05 моль/л, а через 20 минут – 0,08 моль/л.

Ответ: $3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

- 23.** Напишите выражение констант равновесия для обратимых реакций по равновесным концентрациям и парциальным давлениям: $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$;



- 24.** Во время аварии на Чернобыльской АЭС (1986) среди других радионуклидов произошел выброс Cs-137. Какая часть этого радионуклида, попавшего в организм пострадавших, осталась в нем до настоящего времени? *Ответ:* 59%.

- 25.** В каком направлении сместится равновесие в обратимых системах:



- а) повышении температуры; б) повышении давления.
- 26.** Как необходимо изменить температуру, давление и концентрацию веществ, чтобы увеличить выход хлора в реакции:
 $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}), \Delta H^\circ < 0$?
- 27.** Вычислите константу равновесия и исходные концентрации йода и водорода в системе: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, если в состоянии равновесия концентрации веществ равны:
 $[\text{I}_2] = 0,025$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,004$ моль/л; $[\text{HI}] = 0,35$ моль/л.
Ответ: $K_{\text{равн}} = 5916$, $c(\text{I}_2) = 0,2$ моль/л; $c(\text{H}_2) = 0,179$ моль/л.

**Теоретические вопросы к контрольной работе по модулю
 «Основы химической термодинамики,
 химической кинетики и равновесия»
 для студентов лечебного и педиатрического факультетов**

1. Основные понятия химической термодинамики:
 - 1.1. Система, системы гомогенные и гетерогенные, системы открытые, закрытые и изолированные.
 - 1.2. Параметры системы: интенсивные, экстенсивные, функции состояния.
 - 1.3. Состояние системы равновесное, стационарное, переходное.
 - 1.4. Термодинамические процессы: изобарические, изохорические, изотермические.
 - 1.5. Внутренняя энергия, работа, теплота, связь между ними.
2. I начало термодинамики: определение, математическое выражение для изолированных и закрытых систем, биологическое значение.
3. Закон Гесса: формулировка, определение теплового эффекта реакции по энтальпиям образования и энтальпиям сгорания; значение для термохимических расчетов.
4. Энтальпия реакции, процессы экзо- и эндотермические; стандартные энтальпии образования простых и сложных веществ. Энтальпия сгорания.
5. Энтропия: определение, смысловое значение, факторы, влияющие на ее величину; определение ΔS° в химических реакциях при с.у.
6. II закон термодинамики: сущность, формулировка, математическое выражение для изолированных систем.

7. Энергия Гиббса как обобщенная термодинамическая функция, ее применение для прогнозирования возможности и предела самопроизвольного протекания процессов.
8. Особенности живых организмов как открытых систем: стационарное состояние, принцип И. Пригожина, поддержание состояния гомеостаза.
9. Особенности биохимических процессов в организме: принцип энергетического сопряжения, многостадийность, обратимость.
10. Основные понятия химической кинетики:
 - 10.1. Реакции гомогенные, гетерогенные, математическое выражение скорости гомогенных и гетерогенных реакций, скорость средняя и истинная, единицы измерения, примеры;
 - 10.2. Реакции простые и сложные: последовательные, параллельные, последовательно-параллельные, циклические, примеры.
 - 10.3. Факторы, влияющие на скорость гомогенных реакций: природа, концентрация реагентов, температура, катализаторы.
 - 10.4. Закон действующих масс, кинетические уравнения реакций, физический смысл константы скорости реакции.
 - 10.5. Понятие о молекулярности и порядке реакции.
 - 10.6. Энергия активации, ее значение, факторы, влияющие на величину энергии активации, связь с константой скорости реакции – уравнение Аррениуса.
11. Катализ, катализаторы, ингибиторы, общие принципы катализа.
12. Суть механизма гомогенного катализа, примеры. Понятие о кислотно-основном катализе.
13. Особенности механизма гетерогенного катализа, примеры.
14. Ферментативный катализ и его особенности: активность, специфичность, размер, необходимость определенных условий. Уравнение Михаэлиса – Ментен, его значение для кинетики ферментативных реакций.
15. Химическое равновесие и его смещение, принцип Ле–Шателье и его аналог в природе – принцип адаптивных перестроек.
16. Константа химического равновесия, способы ее выражения, факторы, влияющие на ее величину, связь с ΔG , значение для характеристики обратимых процессов. Использование уравнения изотермы в термодинамических расчетах.

**Экзаменационные вопросы по модулю
«Основы химической термодинамики,
химической кинетики и равновесия»
для студентов лечебного и педиатрического факультетов**

1. Основные понятия химической термодинамики:
 - система (определение, классификации);
 - основные параметры системы;
 - функции состояния системы (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и факторы, влияющие на ее величину, свободная энергия Гиббса);
 - процессы, определение, классификации.
2. I закон термодинамики для закрытых и изолированных систем, энтальпия химической реакции. Закон Гесса и следствия из него. Биологическая роль закона Гесса и I закона термодинамики.
3. Термодинамические критерии самопроизвольного протекания процесса. II закон термодинамики, его значение. Особенности протекания биохимических процессов в живых организмах как открытых системах. Понятие о гомеостазе.
4. Основные понятия химической кинетики:
 - реакции (гомогенные, гетерогенные, простые, сложные, обратимые и необратимые);
 - скорость реакции (средняя, истинная);
 - константа скорости химической реакции;
 - катализ, катализаторы, виды катализа.
5. Скорость химических реакций. Факторы, влияющие на скорость гомогенных и гетерогенных реакций. Напишите кинетические уравнения для реакций:

$$2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{г}); \quad \text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{тв.}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{тв.});$$

$$\text{CaCO}_3(\text{т}) \xrightarrow{\quad} \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}).$$
 Особенности кинетики сложных реакций. Понятие о молекулярности и порядке реакции. Примеры. Биологическая роль.
6. Влияние температуры на скорость реакции. Особенности для биохимических процессов. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
7. Закон действующих масс для обратимых процессов. Константа химического равновесия, ее значение. Связь $K_{\text{равн.}}$ с изменением энергии Гиббса обратимого процесса.

8. Общие принципы катализа. Понятие о механизме гомогенного и гетерогенного катализа. Примеры.
9. Особенности ферментативного катализа.

**Экзаменационные вопросы по модулю
«Основы химической термодинамики,
химической кинетики и равновесия»
для студентов стоматологического факультета**

1. Энергетическая характеристика систем и процессов. Основные понятия: внутренняя энергия, теплота, работа, энтальпия химической реакции, стандартные энтальпии сгорания и образования.
2. I закон термодинамики, его применение к изолированным и закрытым системам. Закон Гесса и следствия из него, значение, применение в термохимических расчетах.
3. Термодинамические критерии самопроизвольного протекания процесса. Понятие об энтропии системы, энергии Гиббса. II закон термодинамики для изолированных систем. Общая формулировка II закона термодинамики для любых систем.
4. Представление об особенностях протекания биохимических процессов в живых организмах. Понятие о гомеостазе.
5. Скорость химических реакций. Определение, математическое выражение. Факторы, влияющие на скорость гомогенных и гетерогенных реакций. Напишите кинетические уравнения для реакций:

$$\text{CO(г)} + \text{O}_2\text{(г)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(г)}; \quad \text{H}_2\text{(г)} + \text{S(тв)} \rightarrow \text{H}_2\text{S(г)}$$
6. Влияние температуры на скорость реакции, особенности для биохимических процессов. Правило Вант-Гоффа. Понятие об энергии активации, ее роли в осуществлении химических реакций. Значение уравнения Аррениуса для характеристики скорости протекания химических реакций.
7. Понятие о катализе. Виды катализа. Особенности ферментативного катализа.
8. Химическое равновесие, принцип Ле Шателье, его значение для характеристики смещения химического равновесия.
9. Закон действующих масс для обратимых процессов. Связь $K_{\text{равн.}}$ с изменением энергии Гиббса обратимого процесса. Роль $K_{\text{равн}}$ для характеристики обратимых процессов.

**Экзаменационные вопросы по модулю
«Основы химической термодинамики,
химической кинетики и равновесия»
для студентов медико-профилактического факультета**

1. Термодинамическая система. Классификация и примеры термодинамических систем. Основные параметры системы. Термодинамические процессы.
2. Энтальпия системы, стандартная энтальпия образования, сгорания. Энтальпия химической реакции. Закон Гесса и следствия из него.
3. Сущность 1 начала термодинамики. Математическое выражение для закрытых и изолированных систем. Понятие о внутренней энергии, работе, теплоте.
4. Энтропия системы. Факторы, влияющие на энтропию системы. Энтропия химической реакции. II закон термодинамики для изолированных систем.
5. Энергия Гиббса. Термодинамические критерии самопроизвольного протекания процесса. Общая формулировка II закона термодинамики для любых систем.
6. Особенности протекания биохимических процессов в живых организмах как открытых системах. Понятие о гомеостазе.
7. Скорость химических реакций. Факторы, влияющие на скорость гомогенных и гетерогенных реакций. Напишите кинетические уравнения для реакций: $2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{г})$; $\text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{тв.}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{тв.})$.
8. Влияние температуры на скорость реакции. Особенности для биохимических процессов. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
9. Понятие о катализе. Особенности ферментативного катализа.
10. Закон действующих масс для обратимых процессов. Связь значения $K_{\text{равн.}}$ с изменением энергии Гиббса обратимого процесса.

В экзаменационные вопросы также включены задачи и упражнения, которые являются вариативной частью и ежегодно меняются.

Тематика рефератов

1. Живой организм – открытая термодинамическая система.
2. Применение законов термодинамики к биологическим системам.
3. Кинетика ферментативных реакций.
4. Фотохимические реакции и их роль в жизнедеятельности организма и окружающей среды.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Основные термодинамические и кинетические величины

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Внутренняя энергия	U , кДж/моль	Полная энергия системы, равная сумме потенциальной, кинетической и других видов энергии всех частиц этой системы. Это функция состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изохорном процессе
Работа	A , кДж/моль	Энергетическая мера направленных форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой
Теплота	Q , кДж/моль	Энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой
I закон термодинамики	$Q = \Delta U + A$	Теплота, подведенная к закрытой системе расходуется на увеличение внутренней энергии систем и на совершение системой работы против внешних сил окружающей среды
Энтропия	S , Дж/(моль·К) $\Delta S = Q/T$ $\Delta S_{\text{р-ции}}^{\circ} = \sum \nu_i S_{i(\text{прод. р-ции})}^{\circ} - \sum \nu_i S_{i(\text{исх. в-в})}^{\circ}$	Функция состояния, характеризующая меру неупорядоченности системы, т.е. неоднородности расположения и движения ее частиц, приращение которой равно теплоте, подведенной к системе в обратимом изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру, при которой осуществляется процесс
Энтальпия	H , кДж/моль $H = U + pV$ $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$	Функция состояния, характеризующая энергетическое состояние системы в изобарно-изотермических условиях
Энтальпия реакции	$\Delta H_{\text{р-ции}}$, кДж/моль	Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций в изобарно-изотермических условиях

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Стандартные условия	с.у.	Давление: 101325 Па = 760 мм рт.ст., температура: 25°C ≈ 298 К
Стандартная энтальпия образования простых веществ	$\Delta H_{\text{обр}}^0_{298}$ (в-во, агрегатное состояние), кДж/моль	При с.у. принимается равной нулю для простых веществ в их наиболее термодинамически устойчивом агрегатном и аллотропном состоянии
Стандартная энтальпия образования сложных веществ	$\Delta H^0_{\text{обр } 298}$ (в-во, агрегатное состояние), кДж/моль	Это энтальпия реакции образования 1 моль этого вещества из простых веществ в с.у.
Стандартная энтальпия сгорания	$\Delta H^0_{\text{сгор}}$ кДж/моль	Это энтальпия сгорания (окисления) 1 моль вещества до высших оксидов в среде кислорода при с.у.
Энтальпия растворения	$\Delta H_{\text{р-ния}}$, кДж/моль $\Delta H_{\text{р-ния}} = - \frac{\bar{c} \cdot m_{\text{р-ра}} \cdot \Delta T \cdot M_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}}}$ где \bar{c} – теплоемкость раствора	Тепловой эффект растворения твердого вещества в изобарных условиях
Энергия Гиббса	G , кДж/моль, $G = H - T \cdot S$ $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ $\Delta G^0_{\text{р-ции}} = \sum \nu_i \Delta G^0_{i(\text{прод. р-ции})} - \sum \nu_i \Delta G^0_{i(\text{исх. в-ва})}$	Свободная энергия, обобщенная термодинамическая функция состояния системы, учитывающая энергетику и неупорядоченность системы в изобарно-изотермических условиях

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Константа равновесия химической реакции	$K_{\text{равн}}, (\text{моль/л})^{\Delta\nu},$ где $\Delta\nu$ зависит от значений стехиометрических коэффициентов веществ. Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $K_{\text{равн}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$	Равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам
Уравнение изотермы Вант-Гоффа	Для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ} +$ $+ R \cdot T \cdot \ln \frac{c^d(D) \cdot c^c(C)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$ $\Delta G_{\text{р-ции}}^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{равн}}$ $\Delta G_{\text{р-ции}} = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{равн}} +$ $+ RT \ln \frac{c^d(D) \cdot c^c(C)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$ $\Delta G_{\text{р-ции}} =$ $RT \left(\ln \frac{c^d(D) \cdot c^c(C)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} - \ln K_{\text{равн}} \right)$	Позволяет рассчитать энергию Гиббса при заданных значениях концентраций реагентов и продуктов реакции
Закон действующих масс для кинетики	$v = k \cdot c^{n_A}(A) \cdot c^{n_B}(B)$	Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, которые называются порядками реакции по соответствующим веществам
Порядок реакции по веществу	n_i	Показатель степени, в которой входит концентрация реагента в уравнение для скорости химической реакции. Порядок может быть любой величиной: целой, дробной, положительной, нулем, отрицательной и даже переменной величиной, зависящей от глубины протекания реакции

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Общий порядок реакции	$n = n_A + n_B + \dots$	Сумма порядков реакции по всем реагентам
Средняя скорость реакции	ν , моль/(л·с) $\nu = \frac{1}{\nu_i} \frac{ \Delta c_i }{\Delta \tau}$	Усредненная скорость реакции за данный промежуток времени; ν_i , – стехиометрический коэффициент вещества в реакции
Средняя скорость реакции по веществу	ν_i , моль/(л·с) $\nu_i = \frac{ \Delta c_i }{\Delta \tau}$	Усредненная скорость по веществу за данный промежуток времени
Истинная скорость реакции	ν , моль/(л·с) $\nu = \frac{1}{\nu_i} \left \frac{dc_i}{d\tau} \right $	Характеризует скорость реакции в данный момент времени ($\Delta \tau \rightarrow 0$); ν_i , – стехиометрический коэффициент вещества в реакции
Истинная скорость реакции по веществу	ν_i , моль/(л·с) $\nu_i = \left \frac{dc_i}{d\tau} \right $	Характеризует скорость по веществу в данный момент времени ($\Delta \tau \rightarrow 0$)
Константа скорости реакции	k , с ⁻¹ – для реакций 1-го порядка; л/(моль·с) – для реакций 2-го порядка	Индивидуальная характеристика реакции, численно равна скорости реакции при концентрациях реагентов, равных 1 моль/л
Энергия активации	E_a , кДж/моль	Минимальная избыточная энергия взаимодействующих частиц, достаточная для того, чтобы эти частицы вступили в химическую реакцию
Период полупревращения	$\tau_{1/2}$, сек, мин, час, сутки	Время, за которое концентрация реагирующего вещества уменьшается вдвое
Период полураспада	$\tau_{1/2}$, сек, мин, часы, сутки, годы	Время, за которое количество радиоактивного вещества уменьшается в 2 раза
Кинетическое уравнение для реакций 1-го порядка (интегральная форма)	$c = c_0 \cdot e^{-k\tau}$ $\ln c = \ln c_0 - kt$ $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$	Уравнение линейно относительно переменных $\ln c$ и t . k – константа скорости реакции 1-го порядка; c_0 – концентрация исходного вещества в начальный момент времени; c – текущая концентрация исходного вещества в момент времени t ; t – время, прошедшее от начала реакции

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Правило Вант-Гоффа	$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ $k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ <p>где γ – температурный коэффициент скорости реакции; v_1 и v_2 – скорости реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно</p>	С увеличением температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза. (Для биохимических реакций γ достигает значений 7-9)
Уравнение Аррениуса	$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$ <p>где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации</p> $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right)$ <p>Если A – const, то</p> $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT}$	Устанавливает связь между константой скорости реакции, энергией активации и температурой

2. Термодинамические свойства некоторых веществ, применяемых в медицине

$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ – стандартная теплота образования вещества, кДж/моль; $\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$ – стандартное изменение энергии Гиббса при образовании сложного вещества из простых веществ, кДж/моль; S_{298}° – стандартная энтропия вещества, Дж/(моль·К);

к – кристаллическое состояние; ж – жидкое состояние; г – газообразное состояние; аq – вещество (ион) в водном растворе.

Вещество или ион	Состояние	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$	S_{298}°
AgCl	к	–127	–109,7	96,1
AgNO ₃	к	–123	–32,2	141
Ag ₂ O	к	–30,6	–10,8	122
Al	к	0	0	28,3
Al ³⁺	aq	–525	–481	–313
Al ₂ O ₃	корунд	–1670	–1576	51
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	к	–2568	–2292	140
B ₂ O ₃	к	–1264	–1184	54
H ₃ BO ₃	к	–1089	–963	89,6
H ₃ BO ₃	aq	–1068	–963	160
Ba ²⁺	aq	–538	–561	12,6
BaCl ₂	к	–860	–811	126
BaCl ₂ ·2H ₂ O	к	–1462	–1296	203
BaSO ₄	к	–1465	–1353	132
Br ₂	ж	0	0	152
Br ₂	г	30,7	3,1	245
C	графит	0	0	5,7
C	алмаз	1,9	2,9	2,4
CO	г	–111	–137	198
CO ₂	г	–393,5	–394,4	214
CO ₂	aq	–413	–386	121
H ₂ CO ₃	aq	–700	–623	187
HCO ₃ [–]	aq	–691	–587	95
CO ₃ ^{2–}	aq	–676	–528	–53
Ca ²⁺	aq	–543	–553	–55
CaO	к	–636	–603	40
Ca(OH) ₂	к	–987	–897	76
CaSO ₄	к	–1432	–1320	107
CaSO ₄ ·2H ₂ O	к	–1762	–1565	194
CaCl ₂	к	–795	–750	114
CaCl ₂	aq	–878	–815	55
CaCl ₂ ·6H ₂ O	к	–2607		

Вещество или ион	Состояние	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$	S_{298}°
CaCO ₃	к	-1207	-1129	93
Cl ₂	г	0	0	223
Cl ₂ O	г	76	94	266
HCl	г	-92,3	-95,3	186,7
HCl	aq	-167	-131	55
COCl ₂	г	-219,5	-205,31	283,64
CrO ₄ ²⁻	aq	-863	-706	38,5
Cr ₂ O ₇ ²⁻	aq	-1461	-1257	214
Cu ²⁺	aq	64,4	65	99
CuCl	к	-136	-118	84,5
CuCl ₂	к	-206		
CuSO ₄	к	-770	-662	113
CuSO ₄ ·5H ₂ O	к	-2278	-1880	305
F ⁻	aq	-329	-276	-9,6
HF	г	-269	-271	174
Fe	к	0	0	27,2
Fe ²⁺	aq	-88	-85	-113
Fe ³⁺	aq	-48	-11	-293
Fe(OH) ₃	к	-824		
FeCO ₃	к	-753	-680	96
FeCl ₃	к	-405		
FeCl ₃ ·6H ₂ O	к	-2226		
FeSO ₄	к	-923	-820	108
FeSO ₄ ·7H ₂ O	к	-3007		
H ₂	г	0	0	131
H ⁺	aq	0	0	0
OH ⁻	aq	-230	-157	-10,5
H ₂ O	ж	-286	-237	70
H ₂ O	г	-242	-229	189
H ₂ O ₂	ж	-188	-120,5	109,6
H ₂ O ₂	г	-191	-107,74	234,4
Hg	ж	0	0	77
Hg	г	61	32	175
Hg ²⁺	aq		-165	
HgCl ₂	к	-230	-177	
Hg ₂ Cl ₂	к	-265	-211	196
HgO	к	-90	-58,4	73
K ⁺	aq	-251	-282	103
KOH	aq	-477	-441	92
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	к	-6057	-5137	687
KBr	к	-392	-379	96
KBr	aq	-372	-385	183

Вещество или ион	Состояние	$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}$	S°_{298}
KCl	к	-436	-408	83
KCl	г	-216	-235	239,5
KCl	aq	-419	-413	158
KClO ₃	к	-391	-290	143
KI	к	-328	-322	104
KI	aq	-307	-334	212
KNO ₃	к	-493	-393	133
KNO ₃	aq	-458	-393	291
KMnO ₄	к	-813	-714	172
K ₂ SO ₄	к	-1438	-1320	176
Li ⁺	aq	-278	-294	14
LiOH	к	-487	-444	50
Li ₂ CO ₃	к	-1215	-1130	90
Mg ²⁺	aq	-462	-456	-118
MgCO ₃	к	-1113	-1029	66
MgCl ₂	к	-642	-592	89,5
MgCl ₂ ·6H ₂ O	к	-2500	-1279	366
MgO	к	-602	-570	27
Mg(OH) ₂	к	-925	-834	63
MgSO ₄	к	-1278	-1174	91,6
MgSO ₄ ·7H ₂ O	к	-3384		
Mn ²⁺	aq	-219	-223	-84
MnSO ₄	к	-1064	-956	112
N ₂	г	0	0	191,5
NH ₃	г	-46,2	-16,6	192,5
NH ₃	aq	-80,8	-26,6	110
NH ₄ ⁺	aq	-133	-79,5	113
NH ₄ Cl	к	-315	-204	94,6
(NH ₄) ₂ SO ₄	к	-1179	-900	220
N ₂ O	г	81,5	103,6	220
NO	г	90,4	86,7	210,6
NO ₂	г	33,8	51,8	240,5
N ₂ O ₄	г	9,7	98,3	304,3
HNO ₂	aq	-119	-56	153
HNO ₃	ж	-173	-80	155
NO ₃ ⁻	aq	-207	-114	146
Na	к	0	0	51
Na ⁺	aq	-240	-262	60
Na ₂ CO ₃	к	-1131	-1048	136
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	к	-4082	-3906	
NaHCO ₃	к	-948	-852	102
NaF	к	-569	-541	59

Вещество или ион	Состояние	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$	S_{298}°
NaCl	к	-411	-384	72
NaNO ₂	к	-359		
NaNO ₃	к	-425	-366	116
NaOH	к	-427	-380	60
Na ₂ SO ₃	к	-1117	-1043	146
Na ₂ SO ₄	к	-1384	-1267	149
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	к	-4324	-3644	593
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	к	-2602		
O ₂	г	0	0	205
O ₃	г	142	163	238
P ₄	белый	0	0	44,4
P	красный	-18,4		
PCl ₃	г	-306	-286	312
PCl ₅	г	-399	-325	353
H ₂ PO ₄ ⁻	aq	-1302	-1135	89
HPO ₄ ²⁻	aq	-1299	-1094	-36
PO ₄ ³⁻	aq	-1284	-1026	-218
P ₂ O ₇ ⁴⁻	aq	-2276		
PbO	к	-218	-188	69
PbO ₂	к	-277	-219	77
Pb(CH ₃ COO) ₂	к	-964		
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	к	-1854		
S	ромбич.	0	0	32
S	монокл.	0,3	0,1	32,6
SO ₂	г	-297	-300	249
SO ₃	г	-395	-370	256
H ₂ S	г	-20	-33	206
H ₂ SO ₄	aq	-907	-742	17
HSO ₄ ⁻	aq	-886	-753	127
SO ₄ ²⁻	aq	-907	-742	17,2
SiO ₂	кварц	-859	-805	42
ZnO	к	-348	-318	44
ZnCl ₂	к	-416	-369	108
ZnSO ₄	к	-979	-872	125
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	к	-3076	-2560	387
Органические вещества				
CH ₄	г	-75	-51	186
C ₂ H ₂	г	227	209	201
C ₂ H ₄	г	52	68	219
C ₂ H ₆	г	-107	-33	229

Вещество или ион	Состояние	$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}$	S°_{298}
C ₆ H ₆	ж	49	125	173
CH ₃ Cl	г	-82	-59	234
CH ₂ Cl ₂	г	-88	-59	271
CHCl ₃	г	-100	-67	296
CCl ₄	г	-107	-64	309
CH ₃ Br	г	-35,6	-26	246
CH ₂ Br ₂	г	-4,2	-5,9	294
CHBr ₃	г	25	16	331
CBr ₄	г	50	36	358
CH ₃ OH	ж	-239	-166	127
C ₂ H ₅ OH	ж	-278	-175	161
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	ж	-279,49	-123,05	253,13
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	г	-252,21	-122,39	342,67
Глицерин	ж	-671	-479	205
Формальдегид	г	-116	-110	219
Ацетальдегид	г	-166	-134	265
Ацетон	ж	-247	-154	199
HCOOH	ж	-410	-346	129
HCOO ⁻	aq	-410	-335	92
CH ₃ COOH	ж	-487	-392	160
CH ₃ COO ⁻	aq	489	-404	205
C ₃ H ₇ COOH	ж	-535	-376	226
C ₃ H ₇ COO ⁻	к	-536	-372	202
Глюкозо-1-фосфорная кислота	aq		-1789,5	
Нитробензол	ж	16	146	224
Анилин	ж	31	149	191
Глицин	к	-537	-378	103,5
Глицин	aq	-523	-380	158,6
Цистеин	к	-532,6	-342,7	169,9
L-лейцин	aq	-643,4	-352,3	207,5
D,L-лейцилглицин	aq		-464	
Глицилглицин	aq	-734,3	492,1	231,4
Пируват-ион	aq	-596,2	-472,4	171,5
L-молочная кислота	aq	-686	-539	222
Сахароза	к	-2222	-1545	360
D-глюкоза	aq	-1263,8	-917,0	269,5
D-глюкоза	к	-1274,5	-910,6	212,1

3. Теплоты сгорания ($\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}}$, кДж/моль) некоторых веществ

Вещество	Состояние	$\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}}$	Вещество	Состояние	$\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}}$
H ₂	г	–286	C ₂ H ₂	г	–1305
CH ₄	г	–882	C ₂ H ₅ OH	ж	–1371
CH ₃ Br	г	–770	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	ж	–2727
CH ₃ Cl	г	–687	NH ₂ CH ₂ COOH	к	–981
CH ₃ I	ж	–815	CO(CH ₃) ₂	ж	–1786
CH ₃ NH ₂		–1071	C ₃ H ₈ O	ж	–1986
CH ₃ OH	ж	–715	C ₆ H ₆	ж	–3273
CH ₂ O	г	–561	C ₆ H ₁₂	ж	–3920
HCOOH	ж	–263	C ₆ H ₅ NH ₂	ж	–3396
CO(NH ₂) ₂	к	–634	C ₆ H ₅ NO ₂	ж	–3093
CHCl ₃	ж	–373	C ₆ H ₅ OH		–3064
CHI ₃	к	–677	Глюкоза	к	–2810
C ₂ H ₆	г	–1541	Фруктоза	к	–2827
C ₂ H ₄	г	–1387	CH ₃ COOH	ж	–876

4. Средняя удельная теплота полного окисления основных компонентов пищевых продуктов

Вещество	Q , кДж/г	Q , ккал/г
Белки	17	4,1
Жиры	39	9,3
Углеводы	17	4,1

5. Периоды полураспада некоторых радионуклидов, применяемых в медицине

Нуклид	$\tau_{1/2}$	Нуклид	$\tau_{1/2}$
¹⁴ C	5,71·10 ³ лет	²²⁶ Ra	1600 лет
¹⁴⁴ Ce	284,4 сут	²²⁸ Ra	5,76 года
⁵¹ Cr	27,703 сут	²²² Rn	3,824 сут
¹³⁷ Cs	30,17 года	¹⁰⁶ Ru	367 сут
¹³¹ I	8,054 сут	⁹⁰ Sr	28,7 года
¹⁹² Ir	74,08 сут	⁹⁵ Zr	64 сут

6. Калорийность продуктов питания

№№ п/п	Продукт	Состав, %			Энергетическая ценность	
		белки	жиры	углеводы	ккал/г	кДж/г
1.	Говядина 1-ой категории	18,9	12,4	–	1,87	7,82
2.	Куры 1-ой категории	18,2	18,4	0,7	2,41	10,08
3.	Яйца куриные	12,7	11,5	0,7	1,57	6,57
4.	Карп	16,0	3,6	–	0,96	4,01
5.	Творог жирный	14,0	18,0	1,3	2,26	9,45
6.	Судак	19,0	0,8	–	0,83	3,47
7.	Сыр «Российский»	23,4	30,0	–	3,71	15,52
8.	Масло сливочное	0,6	32,5	0,9	7,48	31,30
9.	Масло подсолнечное	0	99,9	0	8,99	37,61
10.	Сахар-песок	0	0	99,8	3,74	15,65
11.	Мед натуральный	0,8	–	74,8	3,08	12,89
12.	Хлеб столовый	6,8	1,2	8,4	2,15	9,00
13.	Крупа манная	11,3	0,7	71,6	3,26	13,64
14.	Крупа гречневая	12,6	2,6	65,7	3,29	13,77
15.	Макаронные изделия	10,4	0,9	70,3	3,32	13,89
16.	Молоко пастеризованное	2,8	3,2	4,7	0,58	2,43
17.	Сметана 10% жирности	3,0	10,0	2,9	1,16	4,85
18.	Кефир жирный	2,8	3,2	4,1	0,59	2,47
19.	Молоко сгущенное с сахаром	7,2	8,5	56,0	3,15	13,18
20.	Капуста	1,8	–	10,5	0,28	1,17
21.	Картофель	2,0	0,1	39,4	0,83	3,47
22.	Морковь	1,3	0,1	13,2	0,33	1,38
23.	Белки	100	–	–	4,00	17,1
24.	Жиры	–	100	–	9,00	38,0
25.	Углеводы	–	–	100	4,00	17,1

Содержание

Предисловие	3
Введение	5
Литература	8
Тема: Основы химической термодинамики, термохимии. Определение теплоты растворения вещества	9
Краткая теоретическая часть	9
Обучающие тесты с решением	31
Обучающие задачи с решением	33
УИРС «Определение теплового эффекта процесса растворения безвод- ной соли»	38
УИРС «Определение энтальпии нейтрализации»	41
Тема: Химическая кинетика. Катализ	43
Краткая теоретическая часть	44
Обучающие тесты с решением	72
Обучающие задачи с решением	73
УИРС «Химическая кинетика. Катализ»	79
Тема: Химическое равновесие	84
Краткая теоретическая часть	84
Обучающие тесты с решением	89
Обучающие задачи с решением	92
УИРС «Химическое равновесие»	95
Задачи для самостоятельного решения	98
Теоретические вопросы к контрольной работе по модулю «Основы хи- мической термодинамики, химической кинетики и равновесия» для студентов лечебного и педиатрического факультетов	102
Экзаменационные вопросы по модулю «Основы химической термоди- намики, химической кинетики и равновесия» для студентов лечебного и педиатрического факультетов	104
Экзаменационные вопросы по модулю «Основы химической термоди- намики, химической кинетики и равновесия» для студентов стомато- логического факультета	105
Экзаменационные вопросы по модулю «Основы химической термоди- намики, химической кинетики и равновесия» для студентов медико- профилактического факультета	106
Тематика рефератов	106
Приложение	107

Термодинамические процессы в живой материи.

