**Основні поняття термодинаміки**

Живі організми знаходяться у постійному стані обміну речовинами та енергією з оточуючим середовищем. Більшість хімічних процесів супроводжуються поглинанням або виділенням енергії у вигляді теплоти, що пов’язано з руйнуванням існуючих зв’язків та утворенням нових. Енергетику хімічних процесів вивчає термодинаміка. Основи термодинаміки дозволяють визначати стабільність хімічних речовин, теплову цінність різних видів палива, калорійність харчових продуктів, напрямленість та можливість проходження хімічних та біохімічних процесів.

Біоенергетика вивчає перетворення енергії, що відбувається в організмі. Основним джерелом енергії для організму є хімічна енергія продуктів харчування. Вона витрачається на внутрішні процеси: дихання, кровообіг, метаболізм, секрецію, підтримування сталої температури, а також на виконання зовнішньої роботи. Незважаючи на цілий ряд особливостей енергообміну в організмі, теоретичною основою біоенергетики є хімічна термодинаміка з її законами і поняттями. Вона дозволяє визначати калорійність продуктів харчування, тобто є важливою для дієтології та лікувального харчування, для встановлення норм харчування людей у залежності від їх енерговитрат. Закони і методи термодинаміки застосовуються для вивчення теплових ефектів біохімічних реакцій.

**Теоретична частина.** Термодинаміка вивчає взаємні перетворення різних видів енергії, пов’язані з переходом енергії між тілами у формі енергії та теплоти.

**Першим началом термодинаміки (першим законом)** є закон збереження маси та енергії. Цей закон справедливий для всіх природних явищ та процесів.

Енергія не може бути ні народжена, ні знищена, вона може бути тільки трансформована з однієї форми в іншу. Важливо, що при цьому кількість енергії не змінюється.

Енергія – це абстрактне поняття для визначення здатності системи до виконання роботи або переносу теплоти.

Матерія – це те, що наповнює Всесвіт, а енергія – це те, що рухає матерію. Енергія може передаватись від однієї системи до іншої у формі теплоти або роботи.

Теплота та робота – це форми передачі енергії, у цьому їх спільність. Але вони мають свої особливі властивості.

Теплота – це передача енергії від однієї системи до іншої шляхом теплопровідності або випромінювання за рахунок зміни швидкості хаотичного руху мікрочастинок системи.

Саме хаотичність руху мікрочастинок – характерна ознака теплоти. Тому інколи замість терміну "хаотичний" вживають "тепловий" щодо руху мікрочастинок. Ще одним шляхом передачі теплоти є конвекція або перемішування. Прикладів передачі теплоти можна навести багато: шляхом випромінювання нагріває Землю Сонце, поклавши долоні на радіатор опалювання ми зігріємось шляхом теплопровідності, а повітря в кімнаті той же радіатор зігріє за рахунок конвекції повітря в кімнаті.

Робота – це направлене переміщення сукупності мікрочастинок (а це вже макрочастинка) під дією зовнішньої сили.

Для хімії важливим є поняття хімічна енергія. Прийнято вважати хімічною енергією енергію хімічних зв’язків. Також відомо, що носієм хімічної енергії є електрон. При утворенні хімічного зв’язку відбувається відрив, або відтягування електрону від одного атому та приєднання електрону до іншого атому.

Проходження хімічних реакцій супроводжується енергетичними ефектами. За характером енергетичних ефектів хімічні реакції поділяються на екзотермічні (проходять з виділенням енергії) та ендотермічні (проходять з поглинанням енергії). Зверніть увагу на те, що *при утворенні будь-якого зв’язку енергія випромінюється*, а енергетичний ефект реакції може бути як екзо- так і ендотермічним. Це пояснюється тим, що при проходженні реакції відбувається не лише утворення нових зв’язків (Е1 – енергія випромінюється), але і руйнування існуючих у вихідних речовинах (Е2 – енергія поглинається). В залежності від співвідношення Е1 та Е2 і розрізняють екзо- та ендотермічні процеси. Якщо енергія, яка витрачена на розрив зв’язків у вихідних речовинах менша за енергію, яка випромінюється при утворенні зв’язків у продуктах реакції – процес екзотермічний і спостерігаємо підвищення температури. У випадку ендотермічного процесу температура системи знижується – це означає, що на розрив зв’язків у вихідних речовинах витрачено частину кінетичної енергії молекул навколишнього середовища.

Хімічні реакції найчастіше супроводжуються тепловими явищами, що вивчаються в особливому розділі хімії – *термохімії*. У цьому розділі використовують *термохімічні рівняння*, у яких зазначено тепловий ефект реакції. Тепловий ефект реакції – це кількість теплоти, що виділяється або поглинається в реакції при сталому тиску або об’ємі, причому продукти реакції мають таку ж температуру, що й вихідні речовини. Головний закон термохімії – **закон Гесса**. ***Тепловий ефект хімічної реакції при постійному тиску й об’ємі не залежить від способу її проведення, а залежить лише від початкового та кінцевого стану речовин, які приймають участь у процесі***.

Він є одним із висновків закону збереження енергії, а також одним із законів, що найбільш широко використовується. На цьому законі базується обрахування калорійності різних харчових речовин, визначення теплових ефектів різних життєвих процесів та інше. Найчастіше використовують висновок із цього закону при розв’язуванні задач.

Термохімія вивчає теплові ефекти, якими супроводжуються хімічні реакції, агрегатні і поліморфні перетворення речовин, процеси утворення розчинів.

Закон Гесса зручно ілюструвати термохімічними схемами (рис.1.1). Наприклад, карбон (ІV) оксид можна одержати при спалюванні графіта двома шляхами: при повному окисненні і через проміжний продукт СО. Два шляхи мають однакові початковий (графіт і кисень) і кінцевий (карбон (ІV) оксид) стани.

 СО2

# С графіт,

О2

 Q2 Q2

 Q1 Q3

 СО, ½ О2

 Рис.1.1 Термохімічна схема, що ілюструє закон Гесса

 Згідно із законом Гесса **Q2=Q1+Q3**.

 Закон Гесса витікає безпосередньо з І-го закону термодинаміки, який по суті є законом збереження і перетворення енергії у застосуванні до процесів, зв’язаних з перетворенням теплоти на роботу. Математично перший закон термодинаміки записується наступним чином:

**Q = ΔU+A**; (1)

або **Q = U2 –U1 +A**,

де **Q** – кількість теплоти, що підведена до системи;

 **U1, U2** – внутрішня енергія системи в початковому і кінцевому станах;

 **А** – робота, яка здійснюється системою.

Рівняння 1 означає, що теплота, підведена до системи, витрачається на зміну внутрішньої енергії і на здійснення роботи проти зовнішніх сил. Під внутрішньою енергією розуміють ту енергію, яка в скритій формі знаходиться в кожному тілі і складається із кінетичної енергії руху всіх частинок системи (молекул, атомів, електронів, ядер) і потенціальної енергії їх взаємодії. Внутрішня енергія не включає потенціальну енергію, зумовлену положенням системи в просторі, та кінетичну енергію руху системи вцілому. Кількість внутрішньої енергії залежить від природи і маси тіла, а також від його стану, тобто зовнішніх умов, в яких знаходиться тіло: тиск, об’єм і температура. Ці параметри називаються параметрами стану системи. Вимірюється внутрішня енергія в джоулях, віднесених до 1 моль речовини. Абсолютне значення внутрішньої енергії визначити неможливо, але експериментально можна знайти її зміну в різних процесах**:**

**ΔU=U2 -U1**. (2)

*В екологічних системах має місце велика кількість енергоперетворень: енергія Сонця (тепло та світло) перетворюється завдяки фотосинтезу в енергію продуцентів, енергія продуцентів – в енергію консументів різних рівнів і т.д.*

*Сучасне людське суспільство теж перетворює величезну кількість енергії одного виду в інший.*

*Перший закон термодинаміки допомагає зрозуміти, що в екосистемах ніколи не може виділятись більше енергії, ніж в них надходить.*

Термохімія як наука виникла раніше термодинаміки. В силу історичної спадкоємності, в термохімії залишились деякі поняття і позначення, які відрізняються від введених в термодинаміку. Так, в термохімії при позначенні теплових ефектів використовуються знаки, протилежні знакам, які позначають термодинамічні теплові ефекти. Наприклад, тепло, яке виділяється під час реакції (екзотермічна реакція) в термохімії вважається позитивним, а в термодинаміці – від’ємним, бо при цьому зменшується внутрішня енергія системи.

Тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового і кінцевого стану речовин, тобто їх природи, агрегатного стану, кількості речовини, а також від умов протікання процесу. Майже всі процеси протікають або при постійному об’ємі, тобто в закритій посудині, або при постійному тиску. Перша група процесів називається ізохоричними (V = const), друга – ізобаричними (p = const). Більшість лабораторних і промислових процесів проводять в ізобаричному режимі.

Закон Гесса застосовується тільки для ізохорних і ізобарних процесів при умові, що система, в якій вони проходять, не виконує ніякої корисної роботи, крім роботи розширення. Якщо реакція протікає при постійному об’ємі, то відсутня робота проти сил зовнішнього тиску (А=0) і, згідно І-му закону термодинаміки:

**Qv = ΔU** (3)

**Таким чином, тепловий ефект хімічної реакції в ізохорному процесі дорівнює зміні внутрішньої енергії системи.**

Якщо реакція протікає при постійному тиску, то системою буде виконуватись робота розширення

**А=p·∆V=p(V2-V1),** (4)

де V2 і V1 – кінцевий і початковий об’єм системи.

Тоді, згідно І закону термодинаміки,

**Qр = (U2 - U1 )+ p(V2-V1)=(U2 + pV2) – (U1+ pV1)** (5)

Сума (U+ pV) одержала назву ентальпій, ця функція позначається через Н, інколи її називають теплоємністю.

Тоді **Qр = Н2 -Н1 = ∆Н** (6)

**Тепловий ефект ізобарного процесу дорівнює зміні ентальпії системи**:

**Qр = ∆Н** (7)

Ентальпія – властивість речовини. Подібно до внутрішньої енергії вона залежить від природи і маси речовини, а також від зовнішніх умов, тобто являється функцією стану системи: Н = f (Р,V,Т).

Тому зміна ентальпії визначається тільки початковим і кінцевим станом системи і не залежить від шляху переходу від одного стану в інший. Вимірюється ентальпія в Дж/моль.

Фізичний зміст ентальпії можна уявити наступним чином: якщо нагріти газ при постійному об’ємі, робота розширення не здійснюється, і вся поглинута газом теплота іде на підвищення його температури і збільшення внутрішньої енергії. При нагріванні газу при постійному тиску він буде розширюватись для зберігання постійності тиску. На розширення витрачається частина поглинутої газом теплоти. Тому зміна ентальпії включає в себе зміну внутрішньої енергії і ту кількість теплоти, яка витрачається на розширення системи:

**Qр = ∆Н= ∆U+ p∆V** (8)

Абсолютне значення ентальпії не може бути визначено, так як воно включає в себе абсолютне значення внутрішньої енергії. На основі експериментальних даних визначають тільки зміну ентальпії в ході процесу:**∆Н = Н2 -Н1**.

Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумарною ентальпією продуктів реакції та сумарною ентальпією вихідних речовин.

Ентальпія (H) – це термодинамічна функція, яку ще називають «тепловмістом» системи. Однією із фундаментальних характеристик речовини є зміна ентальпії утворення (ΔHутв) та згоряння (ΔHзг) речовини. У довідниках наведено зміну ентальпії утворення та згоряння всіх описаних речовин. ΔH утворення – це зміна ентальпії, яка відбувається при утворенні 1 моля речовини із елементів, що входять до її складу. Або, іншими словами, – це кількість енергії, яка випромінюється при утворенні зв’язків поміж атомами, що входять до молекул кожної речовини.

На основі закону Гесса можна обрахувати енергетичні потреби будь-якого підприємства, кількість їжі для задоволення життєвих потреб людей та тварин, теплотворну здатність пального, розрахувати поглинання енергії різними частинами Землі та визначити здатність їх до акумуляції енергії.

Тепловий ефект реакції залежить від природи реагуючих речовин та їх агрегатних станів, тому в термохімічних рівняннях символами (г, р, т) позначають стан речовин – газоподібний, рідкий, твердий. Згідно з наслідком із закону Гесса:

**ΔH= ∑νпрод. ·ΔH–∑νвих. ·ΔH**, (9)

тобто стандартна зміна ентальпії реакції дорівнює різниці між сумою стандартних змін ентальпій утворення продуктів реакції (ΔH) та сумою стандартних змін ентальпій утворення вихідних речовин (ΔH), помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти (ν). Якщо зміна ентальпії реакції є меншою від нуля ΔH< 0, то реакція екзотермічна (виділення теплоти), якщо зміна ентальпії реакції більше нуля ΔH > 0, то реакція ендотермічна (поглинання теплоти).

Стандартною зміною ентальпії утворення () називається кількість теплоти, яка виділяється або поглинається під час утворення 1 моль складної речовини з простих речовин.

Стандартною зміною ентальпії згоряння () називається кількість теплоти, яка виділяється або поглинається під час згоряння (окиснення) 1 моль речовини в атмосфері кисню до вищих оксидів.

Стандартним станом у термодинаміці вважають температуру 298 К, тиск 101,325 кПа. Стандартну зміну ентальпії утворення  *прости*х речовин, які перебувають у стабільній модифікації, приймають за нуль. Стандартну зміну ентальпії згоряння  *вищих* оксидів (а також кисню та азоту), приймають за нуль.

Згідно з висновком із закону Гесса тепловий ефект реакції можна розрахувати з використанням стандартної зміни ентальпії згоряння:

**ΔH= ∑νвих. ·ΔH–∑νпрод. ·ΔH**, (10)

тобто стандартна зміна ентальпії реакції дорівнює різниці між сумою стандартних змін ентальпій утворення вихідних речовин реакції (ΔH) та сумою стандартних змін ентальпій продуктів утворення (ΔH), помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти (ν).

**Висновки із закону Гесса.**

**1.** *Кількість теплоти, що необхідна для розкладу складної речовини на більш прості, дорівнює кількості теплоти, що виділяється при його утворенні із простих речовин (теплові ефекти точно рівні між собою за абсолютною величиною і протилежні за знаком) (закон Лавуаз’є-Лапласа).*

Наприклад, теплота утворення одного моль кальцій оксиду із кальція і кисню складає 634,71кДж, тобто

Са + ½ О2 → СаО + 634,71 кДж.

Відповідно для розкладу одного моль СаО на кальцій та кисень необхідно витратити 634,71 кДж, тобто

СаО → Са + ½ О2 – 634,71 кДж.

2. *Якщо два процеси ідуть із різних початкових станів до однакового кінцевого, то різниця їх теплових ефектів дорівнює тепловому ефекту переходу із одного початкового стану в другий.*

Наприклад, спираючись на наслідок із закону Гесса можна обчислити теплоту гідратації солі, провівши вимірювання теплот розчинення безводної солі і її кристалогідрату в достатньо великих кількостях води, щоб одержаний розчин в обох випадках мав однакову концентрацію і подальше розведення його проходило без теплового ефекту (рис.1.2). Відповідно до рис.1.2:

**Qгідр. = Qрозч безводної солі – Qрозч кристалогідрату**

**[СuSO4] Qрозч. СuSO4.**

**[СuSO4]**

**розчин**

**[СuSO4]**

 **Qгідр.**

**[СuSO4] . 5H2O]**

 **Qрозч. СuSO4 . 5H2O**

Рис.1.2. Термохімічна схема, що ілюструє розрахунок теплоти гідратації солі на основі висновку із закону Гесса

3. *Якщо два процеси ідуть із однакових початкових станів до різних кінцевих, то різниця їх теплових ефектів дорівнює тепловому ефекту переходу із одного кінцевого стану в другий.*

Основними приладами у термохімії є калориметр і термометр (термометр Бекмана або звичайний). Найпростіший калориметр складається з металевого стакану (посудина Дьюара), вставленого в інший фарфоровий або скляний стакан, який відділений від першого корковими підставками (або шаром вати). Стакан закривається кришкою, в якій є отвори для термометра, мішалки та пробірки і з досліджуваною речовиною. В калориметрі необхідно максимально повно по можливості усунути тепловий обмін з навколишнім середовищем. В якості "теплового захисту" може слугувати шар повітря. Теплообмін, крім того, можна зменшити, досягаючи того, щоб зміна температури при взаємодії речовин в калориметрі не перевищувала 2-3ºС, так як теплообмін тим більший, чим більшою є різниця температур між калориметром і середовищем.

При вимірюванні теплових ефектів необхідно визначати зміну температури Δt при реакції в калориметрі і теплоємкість калориметричної системи С, оскільки зміна ентальпії дорівнює:

**ΔН = С·Δt** (11)

*Визначення теплоємкості калориметричної системи*

Теплоємкість калориметричної системи С складається з теплоємкості досліджуваної рідини mp·Cp і частин калориметра, які піддаються нагріванню: стакан, мішалка (якщо така присутня), занурена частина термометра, які в сумі визначають "тепловий еквівалент" або *сталу* (константу) *калориметра* Ск.

Таким чином

**С= mp·Cp + Ск.** (12)

Теплоємкість калориметра Ск визначається, як сума добутків мас окремих частин приладу на відповідні питомі теплоємкості скла і металів. За фізичним змістом *стала калориметра* Ск – це кількість теплоти, необхідна для нагріву калориметра на 1°С.

*Таблиця 1.1*

**Теплоємкості деяких матеріалів**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Речовина | Питома теплоємкість, Дж/(г·К) | Речовина | Питома теплоємкість, Дж/(г·К) |
| Латунь | 0,093 (кал/г °С) | Скло | 0,189 |
| Мідь | 0,0911 | Вода і розчини електролітів | 1 |

При не дуже точних вимірах теплоємкість розведених водних розчинів можна прийняти рівною теплоємкості води і, враховуючи, що при кімнатній температурі теплоємкість води близька до одиниці, одержуємо для С системи наступний вираз:

**Ссист.= mp·Cp + mм.·Cм. + mст.·Cст. + Cтерм.·ΔV** (13)

Теплоємкість термометра розраховують за обємом V зануреної частини термометра; її визначають виходячи з того, що рівні об’єми скла і ртуті характеризуються однаковою теплоємкістю (Cтерм.=0,46 кал/см3 град). Об’єм цієї частини термометра визначають, опускаючи термометр на таку ж глибину, як і в калориметрі, в циліндр з водою і вимірюють підняття рівня води у циліндрі ΔV. Далі розраховують добуток Cтерм.·ΔV.

Для більш точних визначень теплоємкості системи можна використовувати проведення хімічних реакцій або фізичного процесу з відомим тепловим ефектом, наприклад, плавлення бензену або розчинення калій хлориду КСl або калій нітрату КNO3. Якщо відома, наприклад, кількість теплоти Qрозч. при розчиненні даної наважки солі в даній кількості розчинника, то

**Qрозч. = Ск·Δt** (14)

**** (15)

де Ск – стала калориметра;

 m(Х) – маса наважки солі, взятої для розчинення, г;

 М(1/z(Х)) – молярна маса еквівалента солі, г/моль;

 Δt – зміна температури.

Визначивши Δt, можна розрахувати сталу калориметра

 (16)

**Друге начало термодинаміки** має багато формулювань, одне з яких – неможливість самочинного переходу енергії (у формі теплоти) від тіла, яке менш нагріте, до тіла, яке більш нагріте.

*Другий закон термодинаміки теж має справу з енергією, але не з кількістю, а з якістю. Цей закон пояснює, що відбувається з якістю енергії, коли вона переходить з однієї форми в іншу. Згідно другому закону при трансформації енергія з більш концентрованої переходить у менш концентровану, тобто розсіюється.*

*При спалюванні нафти, вугілля, газу кількість висококонцентрованої енергії зменшується. Вдруге використати таку висококонцентровану енергію неможливо, тому що при спалюванні відбувається її розсіювання через тепло та витрати у просторі.*

Ентропія S – це термодинамічна функція стану, що характеризує прагнення системи до розупорядкування та зниження стійкості (міра безладу системи). В довідниках наведені абсолютні значення ентропії для речовин в стандартних умовах (або окремо зазначених). Ентропію реакції можна визначити як різницю між сумою ентропій продуктів реакції та сумою ентропій вихідних речовин

**ΔS= ∑νпрод. ·S–∑νвих. ·S**(17)

Самочинно відбуваються процеси, що супроводжується збільшенням ентропії ΔS >0.

Поняття "ентропія" було запропоновано Р. Клаузіусом у 1865 р. при розгляді другого закону термодинаміки, згідно з яким для циклу сума наведених теплот дорівнює (оборотні процеси) або менше (необоротні процеси) нуля. Зміна ентропії визначається лише початковим і кінцевим станами системи і не залежить від шляху процесу.

При будь-якому процесі, який перебігає під впливом руху частинок (розширення газу при зниженні тиску, термічне розширення тіл, плавлення, випаровування, десорбція тощо), ентропія збільшується. В ізольованих системах (*U*, *V* = const) можуть відбуватися тільки самочинні процеси, які супроводжуються збільшенням ентропії, а при встановленні рівноваги ентропія досягає максимального значення.

У довідниках наводяться значення стандартних ентропій **S** (при тиску 101,3 кПа (1 атм.) та температурі 298 К), якщо речовина в стандартних умовах не існує в такому агрегатному стані, то обов’язково вказують температуру.

Процеси, які пов'язані з перетворенням енергії, самочинно можуть протікати лише в тому випадку, якщо енергія з концентрованої форми перейшла в розсіяну. Однією з найголовніших властивостей як людей, так і біосфери, і екосистем є низька ентропія. Останній термін означає відношення кількості тепла до величини температури, і є свого роду запобіжником хаосу, пов'язаний з втратою здатності будь-якої системи виконувати певну роботу – при зміні об’єму системи або її енергії ентропія зменшується.

*Космос це система, яка розкладається. Це пояснюється тим, що концентрована енергія перетворюється на тепло. Під час цієї конверсії матерія теж змінюється. Наприклад вугілля з його високоорганізованими кристалічними гратками при згорянні втрачає цю організацію, утворюється багато молекул карбон (ІV) оксиду, які хаотично розсіюються в атмосфері. Тобто замість порядку утворюється безлад і ентропія збільшується.*

*У Космосі ентропія зростає. Кількість ймовірностей з часом збільшується, але в середині хаосу існують острівці порядку. Одним з найважливіших є життя. Живі системи з безладдя утворюють порядок. Наприклад, рослини, поглинаючи вуглекислий газ в атмосфері, об'єднують його під час фотосинтезу в складні, організовані органічні сполуки.*

*Сонячна енергія, яку використовують рослини, щоб утворити порядок на Землі, продукується завдяки поступовій деградації, розпаду Сонця. Сонце поступово розсіюється, продукуючи енергію. Але порядку, який створюють на Землі живі системи набагато менше, ніж безладу, що виникає при розсіюванні Сонця. У балансі переважає безлад.*

*В екосистемах відбувається необоротне розсіювання енергії. Цей процес може йти двома шляхами: звичайні втрати тепла через різницю температур між біотою, грунтом та навколишнім середовищем, або втрати тепла організмами та їх біоценозами в процесі дихання та бродіння у зв'язку з вивільненням енергії в екзотермічних реакціях. Закони термодинаміки регулюють життя – від найменшої бактерії до велетенського кита. Так біомаса першого трофічного рівня майже всіх екоситем – це величезна кількість потенційної (хімічної) енергії та речовини (ресурс) для будівництва другого трофічного рівня. Але порівняння біомаси та енергії першого та другого трофічних рівнів в екосистемах суттєво відрізняється. Велика кількість біомаси та енергії при переході з першого на другий трофічний рівень розсіюється, витрачається на підтримку температури тіл організмів.*

Енергія Гіббса ΔG (ізобарно-ізотермічний потенціал) є критерієм напрямку перебігу процесу.

Самочинність протікання процесів в системах відкритого та закритого типів описується через спеціальний критерій, який отримав назву енергія Гіббса. Він є функцією стану. Д.У. Гіббс, працюючи з термодинамічними системами, зумів вивести її через ентропію і ентальпію. Енергія Гіббса, зокрема, дозволяє передбачати спрямованість протікання самочинних біологічних процесів і оцінювати їх теоретичний ККД (коефіцієнт корисної дії).

Якщо застосувати висновки Гіббса до другого [закону](http://faqukr.ru/osvita/33692-zakoni-termodinamiki.html) термодинаміки то формулювання буде таким: при постійних (const) тиску і температурі без зовнішнього впливу система може підтримувати самочинне протікання лише таких процесів, наслідком яких є зменшення рівня енергії Гіббса. Рівновага будь-якої термодинамічної системи означає незмінність зазначеної енергії (мінімум). Тому енергія Гіббса являє собою потенціал в ізобарно-ізотермічних системах.

Зміна енергії Гіббса системи ΔG відповідає зміні її працездатності. Коли система виконує якусь корисну роботу Ак при сталому тиску Р і температурі Т, то ця робота чисельно дорівнює зменшенню функції G:

**Ак = –ΔG** (18)

Абсолютне значення енергії Гіббса G визначити неможливо. Важливо знати не абсолютне значення, а зміну енергії Гіббса ΔG при тих чи інших хімічних перетвореннях. Для визначення ΔG, як і у випадку визначення зміни ентальпії, роботу, яку виконують деякі системи, умовно приймають за нуль. Корисну роботу утворення інших речовин розраховують за таких умов: концентрації всіх компонентів реакції (в умовах нерівноважної системи) беруть такими, що дорівнюють одиниці (1 моль/дм3), температуру Т = 298 К і тиск р = 101,3 кПа. Таке значення енергії Гіббса називається стандартною енергією Гіббса ****.

Енергія Гіббса також підпорядковується висновку з закону Гесса:

**ΔGx = ∑νпрод. –∑νвих. ** (19)

Напрямок проходження самочинних хімічних реакцій визначається сумісною дією двох факторів: 1) тенденцією до переходу системи у стан з найменшою внутрішньою енергією (з найменшою ентальпією); 2) переходом у більш вірогідний стан (із більш упорядкованого у менш упорядкований стан), тобто у бік збільшення ентропії.

Для хімічних реакцій напрямок зміни ентропії можна передбачити, співставивши агрегатний стан речовин, які приймають участь у реакції. Якщо в результаті реакції відбувається збільшення об’єму системи, це супроводжується збільшенням ентропії.

Сумарний ефект впливу двох факторів – асоціації (ентальпія), дисоціації (ентропія) визначається ізобарно-ізотермічним потенціалом (потенціал Гіббса)

 (20)

Розрахувавши значення  можна оцінити можливість самочинного проходження процесу за даної температури:

1. при >0 процес неможливий;
2. при <0 процес можливий;
3. при =0 система знаходиться в рівновазі, тобто при більшій температурі процес можливий, при меншій ні.

Калориметрія – це сукупність методів визначення калорійності харчових продуктів. Калорійність харчових продуктів звичайно виражають в кілокалоріях: 1 ккал = 4,184 кДж. Дослідним шляхом калорійність харчових продуктів визначають в спеціальних приладах – калориметрах, в яких спалюють зразки харчових продуктів певної маси. Чим більше зразок містить жирів, білків та вуглеводів, тим більше теплоти виділяється під час його згоряння і тим більша його калорійність. В організмі людини окиснення поживних речовин проходить поступово через ряд проміжних стадій, однак відповідно до закону Гесса, загальна кількість теплоти, що виділяється при цьому буде такою ж, як і під час спалювання цих речовин у калориметрі. У таблиці 1.2 наведені середні теплоти згоряння вуглеводів, жирів та білків.

Теплоти згорання визначаються у шляхом спалювання певної кількості речовини у спеціальному приладі – *калориметричній бомбі*. Вона була сконструйована Бертло і вдосконалена Малером.

У таблиці 1.2 наведені середні дані, оскільки різні вуглеводи, білки і жири мають власні індивідуальні особливості, не повністю окиснюються в організмі і та ін. Як продукт неповного окиснення білків із організму виділяється сечовина. Саме цим пояснюється, що при повному спалюванні білка у калориметричній бомбі теплоти виділяється більше, ніж при окисненні його у живому організмі.

*Таблиця 1.2*

**Теплота згоряння основних видів поживних речовин**

|  |  |
| --- | --- |
| Поживні речовини | Середня теплота згоряння 1 г продукту, ккал |
| у калориметрі | в організмі людини |
| Вуглеводи | 4,1 | 4,1 |
| Жири | 9,3 | 9,3 |
| Білки | 5,7 | 4,3 |

*Термодинамічні особливості відкритих систем, характерні для живих організмів, пояснюють їх стійкість, яка дозволяє їм тривалий час зберігати певний рівень працездатності, а також відносну сталість внутрішнього середовища, що в біології називається гомеостазом.*

*Гомеостаз – відносна динамічна сталість складу та властивостей внутрішнього середовища організму, які зумовлюють стійкість його фізіологічних функцій.*

*Загальні закони біохімічної термодинаміки дають біологу, фармацевту, лікарю, екологу шлях до розуміння енергетичної сторони біохімічних реакцій в організмі, процесів ембріогенезу, регенерації та старіння тканин, аналогічних процесів, які відбуваються у біосфері, а також дають можливість регулювати ці процеси здійсненням профілактичних або коректуючи (лікувальних) засобів.*

**Лабораторна робота № 1**

**ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОВИХ ЕФЕКТІВ**

***Мета роботи:*** Засвоїти основні поняття та закони термодинаміки. Одержати навички визначення та розрахунку теплових ефектів розчинення та нейтралізації. Навчитись проводити термохімічні розрахунки для оцінки калорійності харчових продуктів і визначення теплових ефектів хімічних і біохімічних процесів за висновками із закону Гесса та прогнозувати можливість протікання хімічних реакцій.

 ***Дослід 1. Визначення теплоти розчинення кристалічних речовин***

Розчинення кристалічних сполук – це складне фізико-хімічне явище, яке залежить від природи розчиненої речовини та розчинника, температури та концентрації розчину, який при цьому утворюється. При розчиненні кристалічних сполук у воді відбуваються два основних процеси: перший – ендотермічний, пов’язаний з руйнуванням кристалічної решітки, другий – екзотермічний, зумовлений взаємодією частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника та утворенням гідратованих йонів. В залежності від того, який з двох процесів має більшу енергію, тепловий ефект розчинення може бути величиною як позитивною, так і негативною.

Тому речовини, що мають міцну кристалічну гратку і слабко гідратуються в розчині, будуть розчинятися з поглинанням теплоти. Речовини ж з неміцною кристалічною граткою, що утворюють у розчині сильно гідратовані йони Гідрогену або гідроксильні йони, будуть розчинятися з виділенням теплоти.

Окрім того, якщо речовини розчиняють в органічних розчинниках, то переважає перший процес (руйнування кристалічної гратки). Практична витрата енергії в цьому випадку дорівнює теплоті плавлення твердого тіла. Наприклад, теплота розчинення нафталіну у бензені ΔН=4,6 ккал/моль, а теплота плавлення ΔНпл.=4,56 ккал/моль. Навпаки, при розчиненні електролітів у воді виникають значні сили взаємодії між розчинником і йонами електроліту.

Теплота розчинення речовин збільшується зі збільшенням кількості розчинника, що припадає на 1 моль розчиненої речовини. Якщо ж на 1 моль речовини припадає більше 100-300 моль розчинника, то подальше розведення розчину дуже слабко змінює величину теплоти розчинення.

*Теплота розчинення* (або *інтегральна теплота розчинення*) – це кількість теплоти, що поглинається або виділяється при розчиненні одного моль речовини у такій кількості розчинника, коли подальше його додавання не супроводжується тепловим ефектом, який можна виміряти.

Властивості речовин розчинятися з виділенням або поглинанням теплоти доволі широко використовується у техніці. Так, речовини з високим позитивним тепловим ефектом використовуються в хімічних грілках, а речовини з від'ємним тепловим ефектом застосовуються для одержання низьких температур у холодильній промисловості у вигляді так званих кріогідратних сумішей.

**Виконання досліду**

**Обладнання та реактиви*:*** *пробірки, термометр, штативи для пробірок, шпателі, кристалічні натрій гідроксид NaOH, амоній нітрат NH4NO3, амоній хлорид NH4Сl, амоній сульфат NH4SO4, калій хлорид KCl, натрій нітрат NaNO3, сечовина NH2CONH2.*

В пронумеровані пробірки налити дистильовану воду і визначити її температуру за допомогою термометра. В першу пробірку за допомогою чистого і сухого шпателя внести кристали натрій гідроксиду NaOH. (Увага! Кристали натрій гідроксиду не можна брати руками! Слідкувати, щоб кристали NaOH не потрапили на шкіру і в очі. При потраплянні лугу в очі або на шкіру, промивати проточною водою поки не зникне відчуття милкості, шкіру обробити розведеним розчином борної або ацетатної (оцтової) кислоти). Обережно перемішувати термометром слідкуючи за температурою до того, як вона не перестане змінюватись. Дані занести у табл. 1.2.

Аналогічно провести інші досліди, розчиняючи в пронумерованих пробірках кристалічні NH4NO3, NH4Сl, KCl, NaNO3, NH2CONH2. Відмітити послідовно температуру після повного розчинення солей. Відмітити найвищу та найнижчу температуру розчинення. Перед кожним визначенням ретельно ополоснути термометр проточною та дистильованою водою. Кристалічні речовини брати сухим шпателем.

За зміною температури після розчинення використаних речовин встановити характер теплового ефекту. Дані занести у таблицю 1.3.

*Таблиця 1.3*

**Дослідні дані щодо визначення теплового ефекту процесу розчинення кристалічних речовин**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № пробірки | Температура дист. води,tв,ºС | Речовина для розчинення | Температура розчину,tр, ºС | Зміна температури Δt=tр–tв, ºC(↑ або ↓) | Тепловий ефект(екзо- або ендо-термічний) | ,(>0 або<0) | Співвідношення(Е1>Е2 ; Е1<Е2) |
| 1. |  | NaOH |  |  |  |  |  |
| 2. |  | NH4NO3 |  |  |  |  |  |
| 3. |  | NH4Сl |  |  |  |  |  |
| 4. |  | KCl |  |  |  |  |  |
| 5. |  | NaNO3 |  |  |  |  |  |
| 6. |  | NH2CONH2(сечовина) |  |  |  |  |  |

***Дослід 2.* Визначення теплового ефекту утворення алюмінату (перевірка закону Гесса)**

**Обладнання та реактиви:** *циліндри мірні на 25, 50 см3, мірні пальчики, стакани хімічні на 50 та 100 см3, шпателі, ваги, термометри, розчин хлоридної кислоти з масовою часткою ω(HСl)=10%, розчин натрій гідроксиду з масовою часткою ω(NaOH)=25%, алюміній (порошок).*

**Виконання досліду**

Реакція взаємодії металічного алюмінію з хлоридною кислотою HCl з подальшим одержанням алюмінату проводиться двома шляхами.

*1 шлях.* В хімічний стакан на 50 см3 або 100 см3 додають спочатку:

а) 15 см3 10 % розчину хлоридної кислоти НСl та 0,25 г алюмінію Аl (порошок) і визначають збільшення температури Δt1;

б) у той же стакан додають 25 см3 25 % розчину натрій гідроксиду NaOH і знову визначають зміну температури Δt2. Сума Δt1 + Δt2 = А.

*2 шлях.* У такому ж хімічному стакані реакцію проводять в зворотному напрямку:

а) спочатку розчиняють 0,25 г алюмінію Аl (порошок) в 25 см3 25 % розчину натрій гідроксиду NaOH і вимірюють Δt3;

б) далі у той же стакан додають 15см3 10% розчину хлоридної кислоти НСl і визначають Δt4. Сума Δt3 + Δt4 = В.

Перевірити, чи рівні А та В (А=В). Сформулювати висновок і записати хімічні реакції двох шляхів. Замалювати термохімічну схему процесів, що досліджуються.

В роботі можна обмежитись порівнянням Δt обох шляхів без розрахунку ентальпії процесу, оскільки теплоємкість системи однакова в обох випадках. Температуру вимірюють з точністю до 0,1°С.

***Дослід 3. Визначення теплового ефекту при змішуванні рідин***

Змішування двох взаємно розчинних рідин часто не є тільки фізичним процесом, а й супроводжується також хімічною взаємодією, яка проявляється у тепловому ефекті розчинення, зміні сумарного (загального) об’єму рідин та інші.

**Виконання досліду**

**Обладнання та реактиви:** *пробірки, штативи для пробірок, гумові пробки, термометри, скляні палички, дистильована вода, етиловий спирт.*

В пробірку налити на 1/3 об’єму дистильованої води і визначити її температуру за допомогою термометра. Дані занести у таблицю 1.4. В пробірку швидко влити такий же об'єм етилового спирту, пробірку закрити гумовою пробкою, енергійно перемішати і швидко виміряти температуру термометром. Дані занести у таблицю 1.4.

За зміною температури після розчинення двох взаєморозчинних рідин – води і етилового спирту встановлюють характер теплового ефекту.

*Таблиця 1.4*

**Дослідні дані щодо визначення теплового ефекту процесу розчинення двох рідин**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Температура дист. води, ºС | Речовина для розчинення | Температура розчину, ºС | Зміна температури Δt, ºC(↑ або ↓) | Тепловий ефект(екзо- або ендо-термічний) | ,(>0 або<0) |
|  | С2Н5ОН |  |  |  |  |

***Дослід 4. Визначення теплового ефекту хімічної реакції***

Експериментальне визначення теплового ефекту реакції на прикладі реакції нейтралізації сильної основи (натрій гідроксиду) сильною кислотою (хлоридною). Згідно до теорії електролітичної дисоціації Арреніуса реакція між достатньо розведеними розчинами сильних електролітів:

НСl (р-н) + NaOH (р-н) → NaCl (р-н) + H2O(р);

може бути записана як реакція між йонами

Н+(р-н) + Сl- (р-н) + Na+(р-н) + OH- (р-н) → Na+(р-н) + Cl- (р-н) + H2O(р).

Запис йонного рівняння у скороченій формі для всіх сильних електролітів є однаковим:

Н+(р-н) + OH- (р-н) → H2O(р) + 56,9 кДж

ΔH = -56,9 кДж/моль = -13,6 ккал/моль

Тобто незалежно від природи сильних електролітів процес нейтралізації – це утворення зв’язку між О та Н у молекулі води.

**Виконання досліду**

**Обладнання та реактиви:** *мірні циліндри, термометри, стакани (50 та 100 см3), мірні пальчики, розчин натрій гідроксиду NaOH з молярною концентрацією еквіваленту 6 моль/дм3, розчин хлоридної кислоти HCl з молярною концентрацією еквіваленту 0,4 моль/дм3.*

1. У сухий стакан, зважений на терезах, залити точно відміряний за допомогою циліндра об’єм (75 см3) розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією еквіваленту 0,4 моль/дм3 і визначити температуру з точністю до 0,5°С.

2.  Відміряти за допомогою мірного пальчика 5 см3 розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією еквіваленту 6 моль/дм3 і внести розчин у пробірку. Ополоснути термометр дистильованою водою і виміряти температуру розчину лугу з точністю до 0,5°С.

3. Швидко влити розчин лугу у стакан із кислотою і виміряти температуру. Максимальну температуру розчину записати.

4. Зважити стакан з розчином.

5. Отримані дані занести у таблицю 1.5

*Таблиця 1.5*

**Дослідні дані щодо визначення теплового ефекту хімічної реакції**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Маса склянки(mскл.), г | Об’єм розчину, см3 | Температура, °C | Маса стакана з розчином(mзаг.), г | Загальна маса розчину(mp), гmp =mзаг.–mcкл. |
| HCl | NaOН | початкова розчину |  | кінцева розчину,tmаx | Δt = tmаx–tпоч |
| HCl, tпоч | NaOH, tпоч |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

6. Виконати розрахунки:

6.1. Теплоту, що виділяється або поглинається в калориметрі, розраховують за формулою:

Q = (mp · Cp + mск · Сск) · Δt ,

де mp – маса розчину (г),

Cp – питома теплоємність розчину дорівнює питомій теплоємності води, тобто 4,184 Дж/(г·К),

mск – маса склянки (г),

Сск – питома теплоємність скла дорівнює 0,753 Дж/(г·К).

6.2. Обчислюють кількість еквівалентів (ν(1/z реч.)) речовини (кислоти та лугу), що приймають участь в реакції

С(1/z реч.) = $\frac{ν(1/z реч.)}{V(розчину)}$

6.3. Обчислюють теплоту нейтралізації для 1 моль еквівалента кислоти (чи лугу).

ΔН = – Q

6.4. Обчислюють тепловий ефект реакції нейтралізації одного моль еквівалента сильної кислоти (або лугу) за висновком із закону Гесса. Обчислюють теоретичне значення теплового ефекту реакції

Н+(р) + ОН–(р) = Н2О(р)

за стандартними величинами зміни ентальпії утворення речовин

ΔН = –286,0 кДж/моль;

ΔН = – 230,2 кДж/моль;

ΔН= 0.

7. Визначають відносну похибку досліду за формулою:



***Дослід 5.* Визначення теплового ефекту дисоціації слабкої основи або слабкої кислоти**

Теплота нейтралізації еквівалентних кількостей сильних кислот і основ при достатньому розведенні однакова, оскільки реакція зводиться до з’єднання одного еквівалента вільних йонів Н+ (зазвичай у гідратованій формі Н3О+) з одним еквівалентом гідроксильних йонів ОН–.

Для реакції

Н+(р-н) + OH- (р-н) → H2O(р) + 56,9 кДж.

ΔHутв.(Н2О) = +56,9 кДж = -13,6 ккал.

Ця кількість теплоти виділяється при 20°С на один моль води за вирахуванням 50кал на кожен додатковий градус. При роботі із розчинами середньої концентрації одержують більш високі значення теплових ефектів за рахунок теплоти розведення.

*Теплота нейтралізації* – кількість теплоти, що виділяється при взаємодії одного еквіваленту кислоти з одним еквівалентом основи.

Якщо кислота або основа або обидва компоненти є слабкими електролітами, то в цьому випадку протікають два процеси: процес дисоціації слабкого електроліту і процес нейтралізації. Тому процес нейтралізації слабкої кислоти можна записати так:

1. НА $⇆$ Н+ + А– + ΔНдис. (1)

2. Н+ + ОН– $⇆$ Н2О + ΔНнейтр. (2)

Сумуючи рівняння 1 та 2, одержимо

НА + ОН– $⇆$ А– + Н2О + ΔНх, (3)

де А– – аніон слабкої кислоти.

Отже

ΔНх $⇆$ ΔНдис. + ΔНнейтр. (4)

Величина ΔНх – теплота нейтралізації слабкої кислоти сильною основою зазвичай більше або менше 56,9 кДж/моль, оскільки ΔНдис. може бути позитивною або від’ємною величиною в залежності від природи кислоти. Визначивши ΔНх і знаючи ΔНнейтр., можна за формулою (4) розрахувати ΔНдис..

*Теплота дисоціації* – кількість теплоти, що виділяється при розпаді одного моль електроліту на йони.

Таким чином при розгляді величини теплового ефекту реакції нейтралізації необхідно враховувати концентрацію кислоти і основи, їх хімічну природу і температуру, при якій іде процес. Аналогічно можна визначити теплоту нейтралізації слабкої основи (наприклад, NH4OH).

**Обладнання та реактиви*:*** *циліндри мірні на 25, 50 або 100см3, мірні пальчики, стакани хімічні на 50 та 100см3, термометри, розчин з молярною концентрацією еквіваленту натрій гідроксиду С(1/z NaOH)=6 моль/дм3, розчин з молярною концентрацією ацетатної (оцтової) кислоти С(1/z СН3СООН)=0,4 моль/ дм3.*

**Виконання досліду**

Спочатку визначають теплоту нейтралізації розчину слабкої кислоти (наприклад, *ацетатної*) розчином сильної основи (натрій гідроксиду) ΔНх. Роботу проводять так само, як і в попередньому досліді, але замість розчину хлоридної кислоти (HCl)з молярною концентрацією еквіваленту 0,4 моль/дм3  використовують розчин *ацетатної* кислоти СН3СООН такої ж концентрації.

Знаючи ΔНнейтр. для сильної кислоти сильною основою (результати розрахунків попередньої роботи), розраховують ΔНдис. за рівнянням 4. Методика проведення роботи, порядок розрахунків і форма звіту по роботі аналогічні попередньому досліду.

**Сформулювати висновок**

**Контрольні запитання**

1. Що вивчає термохімія? Охарактеризуйте поняття теплота і робота.

2. Дайте визначення поняттю тепловий ефект реакції. Назвіть типи хімічних реакцій за тепловими ефектами?

3. Сформулюйте закон Гесса та його наслідки.

4. Що таке ентальпія?

5. Як визначити тепловий ефект реакції за стандартними змінами ентальпій утворення?

6. Від чого залежить тепловий ефект реакції?

7. Які параметри стандартного стану?

8. Що характеризує ентропія? Як розрахувати ентропію?

9. За значенням якої термодинамічної функції можна визначити напрямок перебігу процесу?

10. Як визначити основні термодинамічні функції за висновками з закону Гесса?

11. Що характеризує енергія Гіббса?

**Приклади вирішення типових задач**

**Задача 1.** Обчисліть тепловий ефект реакції утворення сечовини з амоніаку і карбон (IV) оксиду за стандартних умов.

**Розв’язання**

1.Записують рівняння реакції, вказавши агрегатні стани реагентів та продуктів реакції і значення відповідних стандартних змін ентальпій утворення (скориставшись довідником):

2NH3 (г) + CO2 (г) → (NH2)2CO (к) + H2O (г) + ∆Hр

 $∆Н\_{утв}^{°}$, кДж/моль -46,2 -393,5 -333,0 -285,8

2.Підставляють значення стандартних змін ентальпій утворення вихідних речовин і продуктів реакції у формулу для визначення теплового ефекту (ентальпії) реакції, враховуючи стехіометричні коефіцієнти:

ΔHр= ∑νпрод. ·ΔH–∑νвих. ·ΔH

∆Hр= -333,0 + (- 285,8) - (2⋅(-46,2) + (- 393,5)) = -132,9 кДж

3. ***Відповідь: ∆Hр = –132,9 кДж***

**Задача 2.** Розрахувати калорійність продукту, який містить 26 г вуглеводів, 20 г білків та 14 г жирів у 100 г.

**Роз’вязання**

1. Обчислюємо калорійність ∆H°згор., виходячи з теплот окиснення харчових продуктів в умовах фізіологічного середовища:

∆H°згор. (жирів) =37,8 кДж/г; ∆H°згор. (вугл.) = 19,8 кДж/г;

∆H°згор. (білк.) =16,8 кДж/г.

∆H°згор. = 26 ⋅ 19,8 + 20 ⋅ 16,8 + 14 ⋅ 37,8 = 1380 (кДж)

2. **Відповідь:** калорійність продукту становить ***1380 кДж.***

**Задача 3.** Обчисліть зміну ентропії в реакції за стандартних умов

CO2 + 2 Н2 $⇄$ СН3ОН

**Розв’язання**

1. Записати термохімічне рівняння даної реакції, вказавши агрегатні стани реагуючих речовин і стандартні ентропії (з довідника) під формулами речовин.

CO2 (г)+ 2 Н2 (г) $⇄$ СН3ОН (р)

S,(Дж/моль⋅К) 213,6 130,6 126,7

2. Записати формулу для обчислення ΔS реакції і підставляємо значення:

ΔS= ∑νпрод. ·S–∑νвих. ·S.

ΔS=127,6 – (213,6 + 2 · 130,6) = -348,1 Дж/моль⋅К

3. ***Відповідь: ΔS= -348,1 Дж/моль⋅К.***

**Задача 4.** Чи може за стандартних умов відбуватись реакція окиснення гідрогенфториду з киснем?

**Розв’язання**

1. Запишемо рівняння реакції, вказавши агрегатні стани реагуючих речовин:

2HF(г) + 1/2O2 (г) $⇄$F2(г) + Н2О(р)

$ΔG$,(Дж/моль) -272,8 0 0 -228,6

2. Розраховуємо зміну енергії Гіббса в реакції, використовуючи табличні значення стандартних ізобарно-ізотермічних потенціалів речовин ∆$G\_{298}^{0}$

 = ∑νпрод. ·–∑νвих. ·.

 = = -228,6 - 2 ⋅ (-272,8) = 317 (кДж).

3. ***Висновок: дана реакція за стандартних умов не може відбуватись, тому що  > 0***

**Завдання для самопідготовки**

1.Визначте стандартну ентальпію утворення фосфіну РН3, користуючись рівнянням:

 2РН3(г.) + 4О2(г.) = Р2О5(кр.) + 3Н2О(р.) ΔН0 = –2360 кДж

2. Обчисліть значення  реакцій перетворення глюкози:

а) С6Н12О6 (к.) = 2С2Н5ОН (р) + 2СО2 (г.);

б) С6Н12О6 (к.) + 6О2 (г.) = 6СО2 (г.) + 6Н2О (р.)

 Яка з цих реакцій поставляє організму більше енергії?

3. Визначте  утворення етену, використовуючи дані:

 1) С2H4(г.) + 3О2 (г.) = 2СО2 (г.) + 2Н2О (г.); = –1323 кДж.

 2) С (графіт) + О2 (г.) = СО2 (г.); = – 393,5 кДж.

 3) Н2(г.) + ½O2(г.) = Н2O(г.) = –241,8 кДж.

4. Обчисліть значення  реакцій та визначте, які з них можливі у стандартних умовах при 25 оС:

а) Cu(кр.) + ZnO(кр.) = CuO(кр.) + Zn(кр.); в) N2(г.) + 1/2O2(г.) = N2O(г.);

 б) 4HCl(г.) + O2(г.) = 2Cl2(г.) + 2H2O(р.);

г) Fe2O3(кр.) + 3CO(г.) = 2Fe(кр.) + 3CO2(г.)

5. Обчисліть значення  та визначте, які з оксидів можуть бути відновлені алюмінієм при 298К: СаО, FeO, CuО, РbO, Fe2O3, Cr2O3.

6. Визначте реальну енергетичну цінність (в кДж) 200 г продукту, що містить 48 % води, 9 % білка, 40 % засвоюваних вуглеводів, 2 % жиру і 1 % кухонної солі, якщо коефіцієнт засвоювання дорівнює 0,92.

7. Обчисліть, скільки енергії витрачено Вами у процесі написання контрольної роботи (80 хв.), якщо під час письма на 1кг маси студент витрачає 6,3 кДж енергії за одну годину.

8. Скільки енергії витратить велосипедист за 20 хв., якщо його маса тіла дорівнює 50 кг, а витрати енергії під час їзди за одну годину на 1 кг маси становить 30 кДж?

9. Домінуюча роль вуглеводів в енергозабезпеченні характерна лише для клітин головного мозку, де ліпіди не використовуються у вигляді джерела енергії. При окисленні 1г вуглеводів виділяється всередньому 19,8 кДж енергії, а при окисленні 1г жиру 37,8 кДж. Скільки енергії виділяється в організмі 100 г шоколаду, який містить 61 г жиру та 31 г вуглеводів?

10. Знаючи, що при споживанні 1г білків та 1г вуглеводів в організмі звільняється 16,8 та 19,8 кДж енергії відповідно, порівняйте енергетичну цінність 150 г картоплі і стільки ж яблук, якщо в 100г картоплі міститься 1,3% білків, 14% вуглеводів, а у 100 г яблук –0,4% білків, 15% вуглеводів. Чи погоджуєтесь ви із твердженням, що картопля спричинює надмірну вагу тіла?

11. Вкажіть, не проводячи розрахунків, для яких з наведених процесів ентропія зростає?

А. 2СО(г) + О2(г) → 2СО2(г)

B. H2(г) + Сl2(г) → 2HCl(г)

C. С(графіт) + СО2(г) → 2СО(г)

D. 2SO2(г) + 2NO2(г) → 2SO2(г) + N2(г)

E. 4 HСl(г) + О2(г) → 2Cl2(г) + 2 H2O(г)

F. N2(г) + 3H2(г) → 2 NH3(г)

12. При складанні теплових балансів хімічних процесів у виробництві ліків часто неможливо експериментально визначити тепловий ефект процесу. У такому випадку для розрахунків застосовують закон:

А. Фарадея

B. Вант-Гофа

C. Нернста

D. Рауля

E. Гесса

13. В технології синтезу фармацевтичних препаратів багато процесів відбувається при сталих температурі і тиску. Яка термодинамічна функція має бути обрана як критерій перебігу самочинного процесу в цих умовах?

А. енергія Гельмгольца

B. ентальпія

C. внутрішня енергія

D. енергія Гіббса

E. ентропія

14. Основні енергетичні затрати організму людини покриваються за рахунок:

А. білків

B. вітамінів і мінералів

C. АТФ

D. вуглеводів

E. жирів

15. ККД перетворення хімічної енергії харчових продуктів в роботу м’язів дуже високий в порівнянні з відомими на даний час двигунами. Чим це пояснюється?

А. пояснюється високою калорійністю харчових продуктів

B. перетворення енергії відбувається безпосередньо без виділення її в формі теплоти

C. зумовлений перебуванням біосистем у стаціонарному стані

D. механізми перетворення енергії в живих організмах на даний час не до кінця з’ясовані

E. пояснюється наявністю в організмі великої кількості ферментів

16. В живому організмі швидкість зростання ентропії обумовлена протіканням незворотних процесів має значення:

А. позитивне і мінімальне

B. позитивне і максимальне

C. негативне і мінімальне

D. стале

E. негативне і максимальне

17. Макроергічні сполуки є формою:

А. покращення обміну речовин в організмі

B. розсіювання енергії Гіббса та ентропії в організмі

C. прискорення біохімічних реакцій і процесів

D. переведення біополімерів у мономери

E. акумулювання енергії в організмі

*Таблиця 1.5*

**Термодинамічні властивості хімічних сполук**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Речовина** | **, кДж/моль** | **, кДж/моль** | **Речовина** | **, кДж/моль** | **, кДж/моль** |
| Al2O3 | –1676,0 | –1582,0 | Fe2O3(к)  | –822,2 | –740,3 |
| Al2S3 | –509,0 | –23,0 | HCl(г)  | –92,3 | –95,2 |
| Al(OH)3 | –1315,0 | –1157,0 | H2S(г)  | –21,0 | –33,8 |
| Р2О5(к)  | –1492 | –1348,8 | N2O(г)  |  82,0 |  104,1 |
| CO(г)  | –110,5 | –137,1 | NO(г)  |  90,3 |  80,6 |
| CO2(г)  | –393,5 | –394,4 | NO2(г)  |  33,0 |  51,5 |
| CS2(p) | +88,7 | +64,4 | NH4Cl | –314,2 | –203,2 |
| Н2О(р)  | –285,8 | –237,3 | NH3 | –46,2 | –16,7 |
| Н2О(г)  | –242,0 | –228,8 | KCl | –435,9 | –408,8 |
| C2H4(г) | 52,3 | 68,1 | KClO3 | –391,2 | –289,9 |
| СаО | –635,5 | –604,2 | KBr | –392,2 | –379,2 |
| CaCO3 | –1207,7 | –1129,6 | РbO | –219,3 | –189,1 |
| С6О12О6(к)  | –1273 | –919,5 | РbO2 | –276,6 | –218,3 |
| С2Н5ОН(р)  |  –277,6 | –174,8 | ZnO(к)  | –350,6 | –320,7 |
| CuO(к)  | –162,0 | –129,9 | ZnS(к)  | –205,6 | –200,9 |
| Cr2O3 | –1440,6 | –1050,0 | SO2(г)  | –297,2 | –300,4 |
| FeO | –264,8 | –244,3 | SnO2 | –580,8 | –519,3 |

 ***Значення  і  для простих речовин дорівнюють нулю.***

**Хімічна кінетика. Швидкість хімічних реакцій. Каталіз. Хімічна рівновага**

**Актуальність теми.** Хімічна кінетика пов’язана зі швидкістю протікання та механізмами хімічних процесів, які відбуваються в різних умовах, в тому числі в живих тканинах та біологічних рідинах. Більшість процесів у біології і медицині розвиваються в часі і характеризуються своєю динамікою протікання (обмін речовин у живих організмах, процеси розмноження та загибелі бактерій і вірусів, клітин тощо). Основна задача в таких випадках – з’ясувати можливість регульованого впливу різних факторів (середовища, ліків, лікувальних прийомів та методик) на динаміку перебігу подібних процесів. Біохімічні процеси в організмах досить складні та обумовлені багатьма факторами, зокрема ферментами. Дія багатьох лікарських препаратів підлягає кінетичним закономірностям і для більшості антибіотиків полягає в блокуванні активних центрів ферментів мікроорганізмів.

Дослідження швидкостей біохімічних реакцій дозволяють визначити активність ферментів, що допомагає встановити правильний діагноз. Користуючись методами хімічної кінетики, можна визначити швидкість надходження лікарських речовин у кров та виведення їх з організму. Знання періоду напівперетворення потрібне для встановлення терміну зберігання лікарських засобів, швидкості накопичення у довкіллі радіонуклідів, пестицидів, інших шкідливих речовин. Методи хімічної кінетики дають змогу обрати оптимальні умови для нейтралізації та утилізації шкідливих викидів промислових підприємств, контролювати рівень забруднення водосховищ і водоймищ стічними водами та нафтопродуктами, а повітря – отруйними газами.

У живій природі, промисловості, повсякденному житті велику роль відіграють каталітичні процеси. Каталізатори дозволяють значно прискорити швидкість реакції, одержати такий вихід продукту, який робить ефективним промислове добування. Необхідними для життя є біологічні каталізатори-ферменти, активність яких набагато більша, ніж активність неорганічних каталізаторів. Практично всі біохімічні реакції, як у найпростіших одноклітинних організмах, так і в організмі людини, мають ферментативний характер. Обмін речовин на клітинному рівні обумовлений каталітичною активністю ферментів. Визначення ферментативної активності все ширше застосовується у діагностиці захворювань внутрішніх органів. Наприклад, визначення активності фермента аспартат-амінотрансферази (АсАТ) у сироватці крові дозволяє з точністю до 96% діагнозувати інфаркт міокарда. Ферменти, їх активатори та інгібітори застосовують з лікувальною метою (ферментотерапія) та для вивчення патогенезу ряду захворювань.

Життєдіяльність організмів базується на протіканні великої кількості біохімічних процесів. Більшість цих реакцій є рівноважними, або окремі стадії складних процесів - оборотні реакції. Наприклад, згідно з сучасною теорією кінетики ферментативних реакцій, утворення фермент-субстратного комплексу і його розклад на фермент і продукт реакції є оборотними процесами. Чітке усвідомлення особливостей рівноважного стану дуже важливе для розуміння поняття "стаціонарний стан відкритої системи" якою є живий організм. Знання теорії хімічної рівноваги необхідне для вивчення дії в організмі людини лікарських засобів та шкідливих речовин. Уявлення про хімічну рівновагу, константу рівноваги, вплив різних факторів на рівновагу потрібні студенту для розуміння інших видів рівноваги в біологічних системах.

Вивчення теоретичних положень хімічної кінетики дозволить студентам засвоїти відповідні розділи біохімії, фармакології, гігієни. Отже, уявлення про каталізатори і особливо ферменти, їх значення для живого організму необхідні студенту для засвоєння біохімії, фармакології, нормальної та патологічної фізіології, спеціальних дисциплін.

**Теоретична частина**

**ШВИДКІСТЬ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ**

Хімічна кінетика – розділ хімії, що вивчає швидкість і механізм фізико-хімічних процесів.

У хімічній кінетиці розрізняють гомогенні і гетерогенні процеси.

Гомогенні процеси відбуваються в усьому об’ємі, реагуючі речовини знаходяться в одній фазі, молекули усіх реагуючих речовин знаходяться за однакових умов. Гетерогенні процеси відбуваються на межі поділу фаз.

Швидкість фізико-хімічного процесу – зміна кількості реагуючих речовин за одиницю часу в одиниці реакційного простору.

Швидкість гомогенної реакції можна визначити, як зміну концентрації однієї з реагуючих речовин в одиниці об'єму за одиницю часу.

Швидкість гетерогенних реакцій вимірюється кількістю речовини, що вступає в реакцію або, що утворюється за одиницю часу, на одиниці поверхні. Процес відбувається не в об’ємі твердої речовини, а на поверхні, концентрація її залишається постійною, тому швидкість гетерогенних реакцій визначається зміною концентрації газів або рідин.

Швидкість реакції залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, тиску (для реакцій за участю газів), присутності в системі каталізаторів, від площі поверхні взаємодії реагуючих речовин (у разі гетерогенної реакції) і т. д.

**Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин.** Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин виражається основним законом хімічної кінетики – законом діючих мас (ЗДМ):

***швидкість гомогенної хімічної реакції за постійної температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих в ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.***

Для реакції   aA + bB $⇄$ cC + dD математичний вираз закону запишеться так:

**υ гом = kСа(А)∙Сb(В)**

де υгом – швидкість реакції;

k – константа швидкості хімічної реакції;

С(А) і С(В) – концентрації реагуючих речовин, моль/дм3;

а, b – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

Фізичний зміст константи швидкості (k): k показує, з якою швидкістю відбувається реакція, якщо концентрації реагуючих речовин 1 моль/дм3. Константа швидкості залежить від природи реагуючих речовин, температури, присутності каталізатора, але не залежить від концентрації реагуючих речовин і парціальних тисків (для газів).

Для реагуючих речовин в газоподібному стані замість концентрацій в законі діючих мас можна використати їх парціальні тиски:

**υ гом = k·ра(А)∙рb(В)**

У разі гетерогенних процесів в закон діючих мас входять концентрації тільки тих речовин, які знаходяться в газовій фазі або розчині. Концентрації речовин, що знаходяться в твердій фазі, постійні і включені в константу швидкості.

У загальному випадку швидкість реакції в гетерогенних процесах пропорційна поверхні зіткнення реагуючих речовин. Чим більшою є поверхня взаємодії, тим більшою є ймовірність зіткнення взаємодіючих частинок, а, отже, більшою є і швидкість гетерогенної реакції.

Закон діючих мас справедливий для простих реакцій, що відбуваються в газах або розчинах. Для складних гомогенних реакцій закон є справедливим для кожної окремої стадії, але не для усієї реакції в цілому. Швидкість складних реакцій визначається найповільнішою стадією.

У гетерогенних процесах, що відрізняються складністю і багатостадійністю, закон діючих мас справедливий лише тоді, коли найповільнішою стадією є сама хімічна реакція.

**Залежність швидкості реакції від температури**

Залежність швидкості фізико-хімічного процесу від температури приблизно виражається правилом Вант-Гоффа: зі збільшенням температури на кожні 10 градусів швидкість більшості хімічних реакцій зростає приблизно в 2-4 рази. Математично ця залежність виражається так:

$$υ\_{2}=υ\_{1}∙γ^{\frac{t\_{2}-t\_{1}}{10}}$$

де $υ\_{2}$ и $υ\_{1}$ – швидкості реакції за температур $t\_{2}$ і $t\_{1}$; γ – температурний коефіцієнт швидкості (значення змінюються від 2 до 4), що показує, в скільки разів збільшиться швидкість реакції з підвищенням температури на 10 градусів. Кількісне значення γ залежить від природи реагуючих речовин і для цієї реакції є величиною сталою.

Збільшення швидкості хімічної реакції з підвищенням температури пов’язане із зростанням числа активних молекул, що мають надмірну енергію. Для того, щоб брати участь в реакції, молекулам необхідний надлишок енергії в порівнянні з середньою енергією молекул за цієї температури. Цей надлишок енергії називається енергією активації реакції; вона позначається Еа і вимірюється в кДж/моль. Чисельне значення Еа залежить від природи реагуючих речовин і каталізатора. Чим більше значення Еа, тим меншою є швидкість хімічної реакції.

Енергія активації – мінімальна надлишкова енергія, яку повинні мати молекули по відношенню до значення середньої енергії реагуючих молекул для того, щоб реакція стала можливою. Залежність константи швидкості реакції від температури визначається за рівнянням Арреніуса.

**ln = ·**

де ,  – константи швидкості реакції при температурі T1 та T2;

 – енергія активації, кДж/моль;

R – універсальна газова стала (R=8, 31 кДж/моль·К)

T1, Т2 – абсолютні температури (T=t+273К), К.

Аналіз рівняння Ареніуса показує: з підвищенням температури зростає частка активних зіткнень, що пояснює експоненціальну залежність швидкості реакції від температури.

Висновок з рівняння Ареніуса: зі збільшенням температури зросте константа швидкості тієї реакції, енергія активації якої є більшою.

Енергію активації можна знайти, якщо виміряти константу швидкості реакції за двох температур $Т\_{2}$ і $Т\_{1}$.

Одним з найбільш поширених в практиці способів зміни швидкості процесів є каталіз. *Речовини, які змінюють швидкість хімічної реакції але в кінці залишаються хімічно незмінними називаються каталізаторами*.

Зміна швидкості відбувається за рахунок зміни енергії активації, т.я. реагенти можуть утворювати активні комплекси з каталізаторами, тому проміжні стадії процесу будуть іншими. Каталізатор після розпаду активного комплексу не входить до складу продуктів реакції тому загальне рівняння процесу залишається незмінним.

Явище зміни швидкості хімічної реакції під впливом каталізатора називається **каталізом**.

Коли говорять про каталізатори, то зазвичай мають на увазі збільшення швидкості хімічної реакції, але швидкість може і зменшуватись. Тому розрізняють позитивний каталіз, при якому швидкість зростає та негативний каталіз, при якому процес проходить повільніше. Каталізатори, які прискорюють хімічну реакцію називають активаторами, а ті, що сповільнюють – інгібіторами.

В ряді випадків присутність деяких речовин сповільнює, або повністю пригнічує дію каталізатору. Такі речовини називають *інгібіторами* (або каталітичними отрутами).

|  |  |
| --- | --- |
| Каталізатор на основі: | Інгібітор |
| Cu | СО |
| Pt | Se, As |
| Fe | Сполуки S (H2S) |
| О2 та його сполуки | СО, Н2О |

Каталітична активність суміші каталізаторів іноді значно перевищує активність окремих каталізаторів (Fe2O3+Bi2O3).

Збільшення активності каталізатора спостерігається часто при додаванні до каталізатора речовин, що самі по собі є неактивними, їх називають промоторами (активаторами), наприклад:

|  |  |
| --- | --- |
| Каталізатор | Промотор |
| Ni | Ce(швидкість зростає у сотні разів) |
| V2O5 | луги, а також Na2SO4 |

Зараз у техніці широко застосовують змішані і промотовані каталізатори.

В залежності від агрегатного стану каталізаторів та реагентів розрізняють каталіз гомогенний та гетерогенний. Якщо каталізатор знаходиться у тій самій фазі, що і реагуючі речовини – це гомогенний каталіз, а якщо в різних фазах – гетерогенний.

Найчастіше каталізатор – тверда речовина, вихідні речовини – гази або рідини, а реакція при цьому протікає на поверхні каталізатора. Такі процеси називають контактними, а каталізатори – контактними речовинами. Каталітичний вплив при цьому пояснюється явищем адсорбції вихідних речовин на поверхні каталізатора і зменшенням енергії активації вихідних молекул. На швидкість реакції впливає структура, хімічний склад, величина поверхні каталізатора.

Приклад гомогенногокаталізу:

 2СО+О22СО2; 2SО2+О22SО3.

Для гомогенних каталітичних реакцій, що протікають у рідкій фазі значний вплив на швидкість реакції спричинюють йони Н+, ОН-.

особливістю каталітичних реакцій є специфічність дії каталізатора. Речовина, що значно прискорює одну реакцію, часто виявляється зовсім неефективною для іншої. У той же час для певної реакції може існувати цілий набір каталізаторів.

Автокаталітичними називають реакції, при яких каталізатор утворюється в ході хімічного процесу, а явище набуло назви автокаталізу.

При автокаталізі швидкість хімічної реакції спочатку дуже мала, але з появою каталітично активних продуктів реакції наростає до певного максимуму, а потім знову знижується.

*Механізм дії каталізатора.*

В загальному вигляді для реакції А+В→АВ каталітичний процес у присутності каталізатора К можна представити наступними рівняннями:

1) А+К→АК; 2) АК+В→АВ+К.

Механізм дії каталізатора на хімічну реакцію пояснюється теорією проміжних сполук.

Каталізатор з однією з вихідних сполук утворює нестійку проміжну сполуку, яка легко реагує із другою вихідною речовиною. Каталітична активність пояснюється зниженням енергії активації при утворенні проміжних сполук.

Для ферментативних реакцій розглядається кінетичне рівняння залежності швидкості реакції від концентрації субстрату, яке відповідає моделі Міхаеліса-Ментен:

$υ=\frac{υ\_{max}∙C(S)}{K\_{s}+C(S)}$**,** де

υ – швидкість ферментативної реакції;

υmax – максимальна швидкість, при максимальній концентрації субстрату;

C(S) – концентрація субстрату;

Ks – константа Міхаеліса.

Константа Міхаеліса чисельно дорівнює концентрації субстрату, при якій швидкість реакції складає половину від максимальної.

Для мікроорганізмів в якості кінетичної моделі розмноження використовують модель Моно. Залежність швидкості росту популяції від концентрації субстрату виражається формулою, аналогічною до формули Міхаеліса-Ментен.

Найчастіше каталізатор – тверда речовина, вихідні речовини – гази або рідини, а реакція при цьому протікає на поверхні каталізатора. Такі процеси називають контактними, а каталізатори – контактними речовинами. Каталітичний вплив при цьому пояснюється явищем адсорбції вихідних речовин на поверхні каталізатора і зменшенням енергії активації вихідних молекул. На швидкість реакції впливає структура, хімічний склад, величина поверхні каталізатора.

Приклад гомогенного каталізу:

 2СО+О22СО2; 2SО2+О22SО3.

Для гомогенних каталітичних реакцій, що протікають у рідкій фазі значний вплив на швидкість реакції спричинюють йони Н+, ОН-.

Зараз каталітичні процеси широко застосовують у промисловості. Це дозволяє знизити температури проведення реакцій, як результат зменшуються теплові витрати, застосовують менш жаростійку апаратуру.

Процеси, в яких каталізатор застосовується у мілкоподрібненому стані, наприклад, у вигляді колоїдних частинок називають *мікрогетерогенним каталізом*. До цього типу процесів відносять і процеси, що протікають за участі біологічних каталізаторів – ферментів.

*Властивості каталізаторів:*

1) здатність знижувати енергію активації реакції, що каталізується (за рахунок утворення проміжних сполук, процес може протікати при більш низьких значеннях Еакт);

2) вибірковість (специфічність) – властивість прискорювати тільки певну реакцію, або групу реакцій;

3) мінімальна кількість каталізатора у порівнянні із кількістю вихідних речовин;

4) застосування різних каталізаторів іноді призводить до утворення різних продуктів із однакових вихідних речовин. В цьому випадку кожен каталізатор прискорює реакцію тільки у одному із можливих напрямків.

*Фактори, що впливають на каталіз:*

1) ступінь дисперсності (із збільшенням дисперсності швидкість реакції зростає);

2) температура (із збільшенням температури швидкість реакції збільшується). Кожен каталізатор працює у своїй певній області температур, за межами якої каталітична активність знижується. Біокаталізатори (ферменти) через білкову природу дуже чутливі до дії температури;

3) тиск (підвищення тиску прискорює швидкість реакції);

4) каталітична активність залежить і від природи розчинника (якщо реакція відбувається у розчині).

**Хімічна рівновага.**

В загальному випадку напрямок та межа самочинного протікання процесу у будь-яких системах визначає принцип мінімуму вільної енергії:

*Самочинно можуть протікати тільки ті процеси, які призводять до зниження вільної енергії системи; система приходить у стан рівноваги, коли вільна енергія досягає мінімального значення.*

Стан системи з мінімальною вільною енергією є станом термодинамічної рівноваги:

*Термодинамічною рівновагою називають такий термодинамічний стан системи, який при сталості зовнішніх умов не змінюється у часі, причому ця незмінність не обумовлена яким-небудь зовнішнім процесом.*

Вчення про рівноважні стани є одним з розділів термодинаміки. Розглянемо окремий випадок термодинамічного рівноважного стану системи – хімічну рівновагу. Як відомо, багато хімічних реакцій є оборотними, тобто можуть одночасно протікати в обох напрямках – прямому та зворотному. Якщо проводити оборотну реакцію в закритій системі, то через деякий час система прийде в стан хімічної рівноваги – концентрації усіх реагуючих речовин перестануть змінюватись у часі. Необхідно відмітити, що досягнення системою стану рівноваги не означає, що процес припинився; хімічна рівновага є *динамічною*, тобто відповідає одночасному протіканню процесу в протилежних напрямках з однаковою швидкістю. Хімічна рівновага є *рухливою* – будь-який нескінченно малий зовнішній вплив на рівноважну систему викликає нескінченно малу зміну стану системи; при припиненні зовнішнього впливу система повертається у рівноважний стан. Ще однією важливою властивістю хімічної рівноваги є те, що система може самочинно прийти в стан рівноваги з двох протилежних сторін. Інакше кажучи, будь-який стан, суміжний із рівноважним, є менш стійким, і перехід у нього із стану рівноваги завжди пов’язаний із необхідністю витрати роботи зовні.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є константа рівноваги, яка може бути виражена через рівноважні концентрації Сі, парціальні тиски Рі або мольні частки Хі реагуючих речовин. Для деякої реакції

*aА + вВ ↔ fF + dD*,

у стані рівноваги виконуються співвідношення:

*Kс*=, *Kр*=, *Kχ*=,

де  – концентрації речовин у момент рівноваги,

 – парціальні тиски у момент рівноваги,

 – мольні частки у момент рівноваги,

Kс, Кр, Кχ – константа хімічної рівноваги, виражена через рівноважні концентрації Сі, парціальні тиски Рі або мольні частки χі реагуючих речовин, що залежить від температури.

Константа рівноваги є характерною величиною для кожної оборотної хімічної реакції; величина константи рівноваги залежить тільки від природи реагуючих речовин та температури.

Константа рівноваги являє собою відношення констант швидкості прямої та зворотної реакції. Звідси випливає *фізичний зміст константи рівноваги*: вона показує, у скільки разів швидкість прямої реакції більша за швидкість зворотної реакції при даній температурі та концентрації усіх реагуючих речовин, рівних1 моль/дм3.

**Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу**

При сталості зовнішніх умов система може знаходитись у стані рівноваги скільки завгодно довго. Якщо змінити ці умови (тобто подіяти на систему деяким зовнішнім фактором), рівновага порушується; в системі виникає самочинний процес, який продовжується до тих пір, доки система знову не досягне стану рівноваги (вже при нових умовах). Розглянемо, як впливають на стан рівноваги деякі фактори.

***Вплив тиску та концентрації.*** Розглянемо декілька можливих випадків зміщення рівноваги.

1. *В систему додана вихідна речовина*. В системі виникає самочинний хімічний процес, спрямований у сторону використання вихідних речовин і утворення продуктів реакції (хімічна рівновага зміщується вправо).

2. *В систему доданий продукт реакції*. В цьому випадку хімічна рівновага буде зміщена вліво (у бік використання продуктів реакції і утворення вихідних речовин).

3. *Змінено загальний тиск (для реакцій у газовій фазі).*

Напрямок зміщення рівноваги буде визначатися сумою стехіометричних коефіцієнтів Δν. Збільшення загального тиску зміщує рівновагу в сторону процесу, який іде зі зменшенням числа моль газоподібних речовин. Зменшення загального тиску газів у суміші (Р2<Р1) буде зміщувати рівновагу в сторону реакції, що йде зі збільшенням числа моль газоподібних речовин.

Необхідно відмітити, що зміна концентрації або тиску, зміщуючи рівновагу, не змінює величину константи рівноваги Кс та Кр, які залежать тільки від природи реагуючих речовин та температури.

***Вплив температури на стан рівноваги.*** Підвищення або зниження температури вказує на те, що система набула або втратила енергію і, отже, має змінювати величину константи рівноваги. Очевидно, що чим більшим за абсолютною величиною є тепловий ефект хімічної реакції, тим сильніше впливає температура на величину константи рівноваги. Якщо реакція не супроводжується тепловим ефектом, то константа рівноваги не залежить від температури.

|  |  |
| --- | --- |
| ***Екзотермічні реакції****:* ***ΔН<0.*** Збільшення температури зменшує величину константи рівноваги, тобто зміщує рівновагу вліво.***Ендотермічні реакції****:* ***ΔН>0.*** Збільшення температури збільшує величину константи рівноваги (зміщує рівновагу вправо).Схематично графіки залежності константи рівноваги від температури для реакцій з різним тепловим ефектом наведені на рис. 1. | **Рис.1. Залежність константи рівноваги від температури** |

Напрямок зсуву рівноваги в залежності від зміни температури, концентрації чи тиску визначається принципом Ле-Шательє:

*якщо на систему, що знаходиться у стані рівноваги, подіяти ззовні яким-небудь фактором (зміна концентрації, температури або тиску), то у системі виникають процеси, що зменшують ефект цього впливу.*

Так, при підвищенні температури рівновага зміщується у бік реакції, що йде з поглинанням тепла. При підвищенні тиску рівновага зміщується у бік тих реакцій, що зменшують об’єм системи і т.ін.

Принцип Ле-Шательє-Брауна є одним із наслідків другого закону термодинаміки і застосовується до будь-яких макроскопічних систем, які заходяться у стані істинної рівноваги.

**Лабораторна робота № 2**

**Швидкість хімічних реакцій. Каталіз. Хімічна рівновага**

***Мета роботи:*** вивчити вплив різних чинників на швидкість і рівновагу фізико-хімічних процесів. *Засвоїти теоретичні положення хімічної кінетики як основи для вивчення механізму і швидкості хімічних і біохімічних реакцій. Експериментально довести залежність швидкості реакції від концентрації та температури* Засвоїти закономірності перебігу рівноважних процесів та можливості зміщення рівноваги в бажаному напрямку.

***Дослід 1. Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції***

Взаємодія натрій тіосульфату із сульфатною кислотою протікає за рівняннями:

Na2S2O3 + H2SO4 → Na2SO4 + H2S2O3

H2S2O3 → SО2  + S↓ + H2O.

В пробірці з’являється каламуть – осад сірки

**Виконання досліду**

**Обладнання та реактиви:** *штатив із пробірками, секундомір, розчин натрій тіосульфату з молярною концентрацією 0,25 моль/дм3, розчин сульфатної кислоти з молярною концентрацією 0,25 моль/дм3.*

У три пробірки налийте розчин натрій тіосульфату і дистильовану воду в кількостях, зазначених у таблиці 3. Відміряйте 3 см3 розчину сульфатної кислоти, долийте її в 1 пробірку, перемішайте вміст пробірки і відзначте час від моменту зливання до помутніння.

Дані запишіть у таблицю 2.1. Аналогічно зробіть з другою і третьою пробірками.

*Таблиця 2.1*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Об’єм, см3 | Концентрація Na2S2O3, а/(a+б+в) | Проміжок часу, τ, с | Відносна швидкість реакції, 1/τ, с–1 |
| Na2S2O3 (а) | H2O (б) | H2SO4 (*в*) |
| 1 | 9 | 0 | 3 |  |  |  |
| 2 | 6 | 3 | 3 |  |  |  |
| 3 | 3 | 6 | 3 |  |  |  |

1/τ, За результатами досліду побудуйте графік залежності

с–1 відносної швидкості реакції від концентрації натрій тіосульфату та проведіть паралель з законом дії мас.

 С(Na2S2O3), моль/дм3

***Дослід 2. Вплив температури на швидкість реакції***

За правилом Вант-Гоффа при збільшенні температурі на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає у 2-4 рази.

**Виконання досліду**

**Обладнання та реактиви:** *штатив із пробірками, секундомір, термометр, склянка з гарячою водою, розчин натрій тіосульфату з молярною концентрацією 0,25 моль/дм3, розчин сульфатної кислоти з молярною концентрацією 0,25 моль/дм3.*

У три пробірки налийте по 3 см3 розчину сульфатної кислоти, а в три інші – по 3 см3 розчину натрій тіосульфату. Пробірки з кислотою позначте. Помістіть першу пару пробірок (кислоту з тіосульфатом) в склянку з водою. Виміряйте температуру води в склянці і злийте вміст першої пари пробірок. Відзначте час від моменту зливання до помутніння розчину.

Склянку з другою парою пробірок нагрійте на 10 оС вище кімнатної температури і злийте вміст другої пари пробірок. Останню пару пробірок помістити у склянку з водою і нагріти на 20 оС вище кімнатної температури. Результати зведіть у таблицю 2.2:

*Таблиця 2.2*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Температура t, оС | Проміжок часу τ, с | Відносна швидкість реакції, 1/τ, с–1 | γ;   |
| t кімнатна = |  |  |  |
| t кімнатна + 10 = |  |  |
| t кімнатна + 20 = |  |  |  |

1/τ, Обчисліть середнє значення температурного коефіцієнту γ та

с–1 проведіть паралель з правилом Вант-Гоффа. Побудуйте графік

 залежності швидкості реакції від температури.

 t, оС

 ***Дослід 3. Вплив концентрації реагенту на хімічну рівновагу***

Досліджуємо реакцію:

FeCl3 + 3NH4SCN ⮀ Fe(SCN)3+3NH4Cl

Ферум (ІІІ) роданід Fe(SCN)3 забарвлено в криваво-червоний колір, інші речовини – безбарвні чи слабко забарвлені, тому зміна концентрації Fe(SCN)3позначиться на зміні забарвлення розчину. Це дозволяє спостерігати за зсувом рівноваги.

**Виконання досліду**

**Обладнання та реактиви:** *штатив із пробірками, розчин ферум (ІІІ) хлориду (FeCl3)з молярною концентрацією еквіваленту 0,1 моль/дм3, розчин амоній роданіду (NH4SCN) з молярною концентрацією еквіваленту 0,1 моль/дм3, насичений розчин ферум (ІІІ) хлориду, насичений розчин амоній роданіду, кристалічний амоній хлорид (NH4Cl).*

До 15 см3 дистильованої води додати 1,5 см3 розчину ферум (ІІІ) хлориду з молярною концентрацією еквіваленту 0,1 моль/дм3і 0,5 см3 розчину амоній роданіду з молярною концентрацією еквіваленту 0,1 моль/дм3. Отриманий розчин перемішати і розлити у 4 пробірки. Додати в першу насичений розчин FeCl3, у другу – насичений розчин NH4SCN, у третю – кристалічний амоній хлорид*.* Четверта пробірка – контроль для порівняння забарвлення. Результати занести у таблицю 2.3.

*Таблиця 2.3*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № пробірки | Розчин, що доданий | Зміна інтенсивності забарвлення (посилення чи ослаблення) | Напрямок зсуву рівноваги (вліво, вправо) |
| 1 | нас.FeCl3 |  |  |
| 2 | нас.NH4SCN |  |  |
| 3 | кр. NH4Cl |  |  |

Порівнюючи інтенсивність забарвлення з кольором розчину в контрольній пробірці, і, використовуючи правило Ле-Шательє, поясніть зміну забарвлення розчинів.

***Дослід 4. Гетерогенний каталіз***

Розклад Н2О2 відбувається за реакцією:

2Н2О2 2Н2О + О2↑

**Виконання досліду**

**Обладнання та реактиви:** штатив із пробірками, розчин гідроген пероксиду з масовою часткою 30%, манган (IV) оксид, плюмбум (IV) оксид, мікрошпатель.

У дві пробірки налити по 10 крапель 30%-ного гідроген пероксиду. В одну мікрошпателем внести порошок манган (IV) оксиду, у другу – таку ж кількість плюмбум оксиду (IV). Зробити висновок про швидкість розкладання Н2О2 за інтенсивністю виділення бульбашок газу. Довести, що у двох випадках газ, що виділяється є киснем. Написати рівняння реакцій. За інтенсивністю виділення бульбашок газу у двох пробірках, з’ясувати який з двох каталізаторів є найефективнішим.

***Дослід 5. Автокаталіз***

Реакція протікає відповідно до рівняння:

2KMnO4+5Н2С2О4+3Н2SO4→2MnSO4+10CO2+K2SO4+8H2O.

 +5$\overbar{e}$ -2$\overbar{e}$

Реакція відбувається повільно, тому спочатку при додаванні розчину калій перманганату розчин у пробірці може забарвитись у рожевий колір, який через деякий час зникає. А вже потім знебарвлення розчину перманганату у пробірці буде відбуватися швидше. Утворений у результаті реакції MnSO4 є каталізатором реакції, тому при подальшому додаванні крапель KMnO4, реакція відбувається швидше.

**Виконання досліду**

**Обладнання та реактиви:** *штатив із пробірками, секундомір, піпетка, розчин щавлевої кислоти Н2С2О4 з масовою часткою 5%, розчин сульфатної кислоти з молярною концентрацією 2 моль/дм3, розчин калій перманганату КМnО4, розчин манган сульфату MnSO4*

В пробірку внести 3 см3 5%-ного розчину щавлевої кислоти і 2 краплі розчину сульфатної кислоти концентрацією 2 моль/дм3. Суміш перемішати скляною паличкою.

У крапельну піпетку набрати розведений розчин калій перманганату і по краплям додавати його у пробірку з підкисленою щавлевою кислотою. За допомогою секундоміра відмітити час знебарвлення від додавання першої краплі, другої, третьої. Наступну краплю додавати після того, як зникне забарвлення від попередньої краплі.

Повторити дослід у іншій пробірці, попередньо додавши до суміші щавлевої та сульфатної кислоти 4 краплі розчину манган сульфату MnSO4. Пояснити, чому у другому випадку реакція протікає швидко, а в першому вона поступово прискорюється? Каталізатором цієї реакції є йони Mn2+, які утворюються в результаті її протікання. Складіть рівняння реакції, враховуючи, що щавлева кислота окиснюється до карбон (IV) оксиду..

**Контрольні запитання**

1. Що вивчає хімічна кінетика? Чим визначається швидкість реакцій?

2. Які фактори впливають на швидкість реакції і константу швидкості реакції?

3. Приведіть математичний вираз закону дії мас.

4. В чому полягає фізичний зміст константи швидкості реакції?

5. Приведіть математичний вираз залежності швидкості реакції від температури.

6. Що показує температурний коефіцієнт швидкості реакції?

7. Як визначити енергію активації?

8. Які процеси називаються оборотними?

9. Що є критерієм перебігу самодовільних хімічних реакцій?

10. Як змінюється рівноважний вихід продуктів реакції від температури та тиску? Приведіть приклади.

**Завдання для самопідготовки**

1. Обчисліть значення константи швидкості реакції 2А + В → А2В, якщо при концентраціях речовин А і В, що дорівнюють відповідно 0,05 і 0,02 моль/дм3, швидкість реакції становить 5⋅10–5 моль/(дм3·хв.).

2. У скільки разів зміниться швидкість реакції 2А + В → А2В, якщо концентрацію речовини А збільшити у 3 рази, а концентрацію речовини В зменшити у 2 рази?

3. Як зміниться швидкість реакції 2NО(г.) + O2(г.) → 2NO2 (г.), якщо:

а) збільшити тиск у системі у 4 рази;

б) зменшити об’єм системи у 2 рази;

в) збільшити концентрацію NО у 3 рази?

4. Обчисліть температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при збільшенні температури на 30 оС швидкість реакції зросла у 15,6 рази.

5. Окиснення сірки та сульфур (ІV) оксиду відбувається за рівняннями:

 а) S(к) + O2(г) → SO2(к);

 б) 2SO2(г) + O2(г) → 2SO3(г)

Як зміняться швидкості цих реакцій, якщо об’єм кожної системи зменшити в три рази?

6. Константа швидкості реакції

Н2 + І2 = 2НІ

при певній температурі дорівнює 0,16. Вихідні концентрації реагуючих речовин: Свих(Н2) = 0,04 моль/дм3; Свих(І2) = 0,05 моль/ дм3. Розрахувати початкову швидкість реакції та її швидкість, коли С(Н2)= 0,03 моль/дм3.

7. Визначте, у скільки разів зменшиться швидкість реакції, що протікає у газовій фазі, якщо понизити температуру від 120 до 80oС. Температурний коефіцієнт швидкості реакції 3.

8. Як зміниться швидкість реакції, що проходить у газовій фазі, при підвищенні температури на 60°С, якщо температурний коефіцієнт швидкості даної реакції 2?

9. Як вплине на рівновагу наступних реакцій

а) зменшення тиску,

б) збільшення температури

в) зменшення концентрації газоподібних продуктів?

1) 2Н2(г.) + O2(г.) → 2Н2O(г.) ΔН° = –483,6 кДж;

2) СаСО3 (кр.) → СаО(кр.) + CO2(г.) ΔН° = 179 кДж

10. У гомогенній системі СО + Сl2 → СОС12 концентрацію СО збільшили від 0,05 до 0,12 моль/дм3, а концентрацію хлору – від 0,04 до 0,08 моль/дм3. У скільки разів зросла швидкість прямої реакції?

11. Температурний коефіцієнт швидкості деякої реакції дорівнює 2,3. У скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції, якщо підвищити температуру на 40 градусів?

12. У стані рівноваги в системі

N2 (г.) +3Н2 (г.) 2NH3 (г.); ΔH = – 92,4 кДж

концентрації речовин, що беруть участь у реакції, становлять: Срівн(N2)=2 моль/дм3; Срівн (H2)=7 моль/дм3; Срівн (NH3) = 3 моль/дм3. Визначте:

а) вихідні концентрації Н2 і N2; б) у якому напрямку зміститься рівновага зі зменшенням температури? в) у якому напрямку зміститься рівновага, якщо зменшити об’єм реакційної посудини?

13. Написати вираз для константи рівноваги гомогенної системи

N2 + 3Н22NH3.

Розрахувати як зміниться швидкість прямої реакції, якщо збільшити концентрацію водню в три рази?

14. Реакція відбувається за рівнянням

N2 + О2  2NO.

Концентрації вихідних речовин до початку реакції були: Свих(N2) = 0,049 моль/дм3; Свих(О2) = 0,01 моль/дм3. Розрахувати концентрації цих речовин в момент, в стані рівноваги, коли Срівн(NO) = 0,005 моль/дм3. Розрахувати константу рівноваги.