Методическая инструкция

для студентов 1 курса лечебного, стоматологического и педиатрического факультетов

Занятие 1 и 2

Химическая термодинамика. Кинетика химических процессов.

Цель занятия: Изучить основы кинетики химических процессов и химической термодинамики и биоэнергетики, научиться термохимическим расчётам с целью использования полученных знаний для решения медико-биологических проблем.

Исходный уровень:
Понятие о физических и химических процессах. Понятие о количестве вещества. Агрегатные состояния и аллотропные модификации веществ. Понятие о химической реакции. Формульная запись химической реакции. Стехиометрические коэффициенты. Тепловой эффект химической реакции. Классификация химических реакций (гомогенные, гетерогенные, экзотермические, эндотермические) Понятие скорости химической реакции. Зависимость скорости от различных факторов. Эмпирическое правило Вант-Гоффа. Понятие о химическом равновесии. Факторы, вызывающие смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

Содержание темы: Теоретические основы химической термодинамики и кинетики химических процессов.

Основные положения.

I
1. Предмет и методы химической термодинамики. Основные понятия термодинамики. Интенсивные и экстенсивные параметры. Типы термодинамических систем и термодинамических процессов. Стандартное состояние.
2. Первое начало термодинамики. Закон Гесса и его следствия. Применение первого начала термодинамики к биосистемам.
3. Второе начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса. Прогнозирование направления самопроизвольно протекающих процессов в различных термодинамических системах. Роль энтальпийного и энтропийного факторов.
4. Термодинамические условия равновесия. Стандартная энергия Гиббса образования вещества, стандартная энергия Гиббса сгорания вещества. Примеры эзергонических и эндергонических процессов, протекающих в организме. Принцип энергетического сопряжения.

II
1. Скорость химической реакции: средняя и мгновенная. Закон действующих масс Гульдберга и Вааге для необратимых реакций. Молекулярность и порядок реакции.
2. Влияние температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Катализ.
3. Химическое равновесие. Константа химического равновесия. Закон действующих масс Гульдберга и Вааге применительно к обратимым реакциям. Связь константы равновесия с изменением свободной энергией Гиббса.
4. Влияние катализатора на константу равновесия и смещение химического равновесия

Самостоятельная работа:
1. Пройти обучающий тест по теме «Химическая термодинамика и биоэнергетика»
2. Пройти контролирующий тест «Химическая термодинамика и биоэнергетика»
3. Подготовиться по темам «Биокатализаторы и их роль в жизнедеятельности организма» и «Основные свойства ферментов как биокатализаторов» (войдут в контролирующий тест, см.ниже)
4. Пройти обучающий тест по теме «Химическая кинетика»
5. Пройти контролирующий тест «Химическая кинетика»

Контроль усвоения темы:

1. Что изучает химическая термодинамика?
2. Дайте определение термодинамической системы? Как классифицируются термодинамические системы в зависимости от свойств границы?
3. Чем отличаются функции состояния от параметров состояния?
4. Объясните суть первого начала термодинамики и приведите его математическую запись.
5. Сформулируйте закон Гесса и два его следствия. Какими параметрами характеризуются стандартные условия?
6. Для каких веществ стандартные теплоты образования равны нулю?
7. Для каких веществ стандартные теплоты сгорания равны нулю?
8. Дайте определение энтропия?
9. Сформулируйте второе начало термодинамики.
10. Что является универсальным критерием самопроизвольности протекания процесса?
11. Приведите математическую формулу, связывающую функции состояния системы.
12. Что изучает кинетика?
13. Дайте определение скорости химических реакций?
14. Почему в математическом уравнении скорости химической реакции стоит знак плюс-минус?
15. Перечислите факторы, влияющие на скорость реакции.
16. Опишите влияние концентрации, температуры и природы реагирующих веществ на скорость химической реакции.
17. Какие реакции называют гетерогенными?
18. От чего зависит скорость гетерогенных реакций?
19. Сформулируйте закон действующих масс Гульдберга и Вааге для необратимых реакций. Что такое порядок и молекулярность химической реакции?
20. Дайте определение константы скорости химической реакции. От каких факторов она зависит?
21. Сформулируйте эмпирическое правило Вант-Гоффа.
22. Для чего необходима энергия активации? Какие молекулы называются активными?
23. Что называется катализом и катализаторами? Дать определение гомогенного и гетерогенного катализа. Объяснить механизм действия катализатора.
24. Приведите энергетическую схему хода реакции (график энергии активации) в отсутствии и присутствии катализатора.
25. Влияет ли катализатор на скорость и константу скорости?
26. Что такое ингибиторы?
27. Какие реакции называются обратимыми? Приведите пример.
28. Что называется химическим равновесием?
29. Что называется константой химического равновесия?
30. От чего зависит и от чего не зависит константа равновесия?
31. Что характеризует численное значение константы равновесия?
32. Как формулируется принцип Ле Шателье?
33. Какие внешние факторы влияют на смещение химического равновесия?
34. Как влияет изменение концентрации реагирующих веществ на состояние химического равновесия? Приведите примеры.
35. Как влияет температура на состояние химического равновесия? Приведите примеры.

36. Как влияет давление на состояние химического равновесия? В каких случаях давление не влияет на химическое равновесие? Приведите примеры.
37. Влияет ли катализатор на константу равновесия?
38. Как связаны между собой свободная энергия Гиббса и константа равновесия?

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать тепловой эффект реакции, если известны стандартные теплоты образования веществ:

C_2H_5OH (ж) + 3 O_2 (г)→ 2 CO_2 (г) + 3 H_2O (ж)

ΔH°обр. C_2H_5OH (ж)= –278,1 кДж/моль

ΔH°обр. CO_2 (г)= –393,5 кДж/моль

ΔH°обр. H_2O (ж)= –285,9 кДж/моль

Ответ: –1366,6 кДж

2. Рассчитать тепловой эффект реакции этерификации этановой кислоты этанолом по известным стандартным теплотам сгорания веществ:

CH_3COOH (ж) + C_2H_5OH (ж)$\rightleftarrows$$CH_3COOC_2H_5$ (ж) + H_2O (ж)

ΔH°сгор. CH_3COOH (ж) = –871,5 кДж/моль

ΔH°сгор. C_2H_5OH (ж)= –1366,6 кДж/моль

ΔH°сгор. $CH_3COOC_2H_5$ (ж) = –1802,9 кДж/моль

Ответ: –435,2 кДж

3. Рассчитать изменение свободной энергии Гиббса в реакции. Определить направление реакции при стандартных условиях:

2 NO (г) + O_2 (г)$\rightleftarrows$2 NO_2 (г)

ΔG°обр. NO (г) = +87,02 кДж/моль

ΔG°обр. NO_2 (г)= +52,4 кДж/моль

Ответ: –69,24 кДж

4. Определить изменение энтропии в следующей реакции. При каких температурах выгодно проводить прямую реакцию?

2 SO_2 (г) + O_2 (г)$\rightleftarrows$ 2 SO_3 (г) $\Delta H°_{р\text{-}и}<0$

5. Возможно ли протекание обратной реакции, если для прямого процесса $\Delta H°_{р\text{-}и}<0$ и $\Delta S°_{р\text{-}и}>0$?

6. Возможно ли протекание следующей реакции в стандартных условиях?

N_2 (г) + 2 H_2O (ж) → NH_4NO_3 $\Delta H°_{р\text{-}и}$= + 37,8 кДж/моль

7. Определить молекулярность и порядок одностадийных реакций и записать для каждой математическое выражение для скорости на основании закона действующих масс:

N_2O_5 (г) = NO (г) + NO_2 (г) + O_2 (г)

$2NO_2$ (г)=N_2O_4 (г)

$Cl_{2\,(г)}$+2 $NO_{(г)}$ = 2 $NOCl_{(г)}$

2 $C_{(тв.)}$ + $O_{2\,(г)}$= 2 $CO_{(г)}$

8. Реакция 2HI + H_2O_2 = I_2 + 2H_2O протекает через две последовательные стадии:

HI + H_2O_2 = HIO + H_2O (медленная стадия)

HIO + HI = I_2 + H_2O (быстрая стадия)

Какая из стадий определяет скорость и порядок сложной реакции?
Найти молекулярность каждой стадии.
Какое кинетическое уравнение определяет скорость сложной реакции?

9. Написать математическое выражение для скорости гетерогенной реакции на основании закона действующих масс: C (тв.)+ O_2 (г)= CO_2 (г)

10. Какая реакция протекает с бóльшей скоростью, если энергия активации первой реакции меньше энергии активации второй реакции? Привести графики энергии активации при условии, что обе реакции эндотермические.

11. Изобразить графически энергетическую схему хода следующих реакций (график энергии активации):

H_2 (г) + I_2 (г) = 2HI (г) $\Delta H°$ р-ции < O

N_2 (г) + O_2 (г) = 2NO (г) $\Delta H°$ р-ции > O

12. В каком случае скорость химической реакции:

CO (г) + H_2O_2 (г) = CO_2 (г) + H_2 (г) ($\Delta H°$ р-ции < O)

больше: при введении катализатора железа ($E_{акт}$ = +72 кДж) или при введении катализатора платины ($E_{акт}$ = +42 кДж). Ответ проиллюстрируйте графически, применяя энергетическую схему хода реакции (график энергии активации).

13. Запишите выражение константы равновесия для реакции:

$$H_2 (г) + N_2 (г) \rightleftarrows 2\ NH_3 (г)$$

14. В какую сторону сместится равновесие в следующих системах:

а) $2SO_2$ (г) + O_2 (г) = 2 SO_3 (г) при увеличении концентрации SO_3;

б) N_2 (г) + $3H_2$ (г) = $2NH_3$ (г) при уменьшении объема системы в 2 раза.

Определить, каким будет в каждом случае соотношение скоростей прямой и обратной реакции (υ_1 и υ_2) в первый момент времени при изменении условий?

Как будут изменяться скорости υ_1 и υ_2 в процессе установления нового равновесия?

Будут ли изменяться константы скоростей прямой и обратной реакции и константа равновесия?