

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»

А.А. Горохов

# Термодинамика и химическая кинетика

Рекомендовано к изданию Ученым советом государственного  
образовательного  
учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский  
государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов  
обучающихся по программам высшего профессионального образования  
нехимических специальностей

Оренбург 2006

УДК 54(075.8)

ББК 24я7

Г 67

Рецензенты

доктор биологических наук, профессор А.М. Русанов,

доктор сельскохозяйственных наук, профессор В.Н. Никулин

**Горохов А.А.**

Г67 **Термодинамика и химическая кинетика: учебное пособие/ А.А.**

**Горохов. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2006. – 105 с.**

**ISBN 5-7410-0559-8**

Учебное пособие написано в соответствии с требованиями образовательной программы ГОСВО – Государственные требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников (введены в действие с 27.03.2000 г. Министерством образования Российской Федерации) предназначено для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений.

Г  $\frac{1701000000}{6Л9 - 02}$

ББК 24я7

ISBN5-7410-0509-8

© Горохов А.А., 2006

© ГОУ ОГУ, 2006

## Содержание

Предисловие.....	6
1 Основные понятия химической термодинамики .....	7
2 Первый закон термодинамики и его приложения.....	14
3 Второе начало термодинамики. Энтропия.....	27
4 Энтропия биосистем.....	35
5 Критерии равновесия и самопроизвольности процесса.....	44
6 Термодинамика биологических процессов.....	62
7 Информация, термодинамика и конструкция биологических систем.....	70
8 Химическая кинетика.....	79
9 Основные положения формальной кинетики химических реакций.....	90
10 Кинетика химических реакций в закрытых системах.....	93
Список использованных источников.....	108

## Предисловие

Физическая химия изучает химические процессы в неразрывной связи с физическими явлениями – выделением (поглощением) теплоты, энергии излучения и др. – стремится к количественному описанию их на основе фундаментальных положений физики, термодинамики, классической и квантовой механики, широкого использования физических и инструментальных методов исследования.

Объектами изучения физико-химиков остаются проблемы химической термодинамики, строения молекул, теории растворов, химической кинетики, строения и функции биологических систем. Для понимания основных законов клетки и организма в целом потребуется много времени и труда, чтобы молекулярная картина жизненных явлений более или менее прояснилась.

Мы будем считать свою задачу выполненной, если у студентов сложится представление о важности такой интересной термодинамической функции, как энтропия, и той роли, которую она играет в биосистемах.

Автор сердечно признателен профессору В.Н. Никулину и профессору А.М. Русанову за прочтение рукописи, ценные замечания и предложения. Буду признателен всем за критические замечания и пожелания.

*А.А. Горохов*

# **1 Основные понятия химической термодинамики**

## **Основные определения и понятия.**

**Равновесные системы. Термодинамический процесс. Процессы обратимые и необратимые.**

**Функции состояния. Интенсивные и экстенсивные величины, теплота, работа**

Химические реакции связаны с разнообразными физическими процессами: поглощением и выделением теплоты, излучением света, изменением объема, электрическими явлениями и др. Изучение взаимосвязи физических и химических явлений – основная задача физической химии.

Физическая химия применяет законы термодинамики, статистики, классической и квантовой механики для исследования химических явлений. Главное внимание уделяется изучению строения и свойств молекул, состояния химического равновесия, исследованию законов протекания химических процессов. Результаты физико-химических исследований реакции положены в основу процессов химической технологии (синтез и окисление  $\text{NH}_3$ , контактное получение  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , производство  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  из природного газа, крекинг нефти и др.).

Предметом изучения в термодинамике является энергия и законы взаимных превращений форм энергии в равновесных системах.

Под системой в термодинамике понимают тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и мысленно выделенных из окружающей среды. Это может быть, например, газ в цилиндре с поршнем, кристаллы сахара, раствор соли и т.п. Система может быть сложной и различного размера, но всегда она должна состоять из большего числа частиц, т.е. быть макроскопической. Только для макроскопических систем можно оперировать такими понятиями, как температура, теплота и некоторые другие. Системы подразделяют на открытые, закрытые и изолированные. Система, которая

обменивается с окружающей средой энергией и веществом называется открытой. В результате теплообмена и испарения изменяется масса системы и ее энергия. Например, стакан с чаем.

Система, в которой отсутствует обмен веществом с окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией, называется закрытой. Примером такой системы может служить раствор соли, помещенный в стакан, закрытый пробкой. Масса системы при этом изменяться не будет, за счет различия температур раствора и окружающей среды будет происходить лишь обмен энергией.

Изолированной системой называют такую, объем которой остается постоянным и которая не обменивается с окружающей средой веществом и энергией. Понятие изолированная система является абстрактным (идеализированным), так как на практике не существует материала, который абсолютно не проводил бы теплоту.

Система может быть гомогенной (однородной) или гетерогенной (неоднородной). Система называется гомогенной, если она состоит из одной фазы. Гетерогенная система содержит несколько фаз. Примерами гетерогенных систем могут служить: система бензол – вода, смесь кристаллов NaCl и KCl (обе фазы прерывны, химический состав обеих фаз различен) и др.

Предполагается, что система будучи предоставлена сама себе и изолирована от внешнего мира, с течением времени придет в равновесное состояние, т.е. такое, из которого она сама по себе выйти уже не сможет и в котором энергия ее минимальна. Это утверждение есть постулат термодинамики. Если не существует другого состояния системы с еще меньшим запасом энергии, то это означает, что достигнуто абсолютное равновесие. Если система устойчива, но все же имеется состояние с еще меньшей энергией, в которое ее можно перевести, равновесие относительно, или метастабильно.

Неизменность равновесного состояния изолированной системы с точки зрения молекулярно-кинетических представлений не является абсолютной, так

как беспорядочное движение молекул постоянно создает в системе небольшие области, в которых равновесие нарушается (например, на короткое время повышается плотность); такие же отклонения от равновесия называются флуктуациями. Относительная роль флуктуаций уменьшается по мере увеличения системы, поэтому в обычных объектах термодинамики флуктуации не принимают во внимание.

Величины, определяющие состояние системы, называются ее параметрами. Термодинамические параметры (теплоемкость, энтропия, внутренняя энергия и др.) являются макроскопическими признаками, знание которых необходимо для того, чтобы считать описание системы достаточно полным. Реальная система обладает очень большим числом различных параметров, многие из которых иногда с трудом поддаются измерению. Поэтому в термодинамике заранее принимают условия, согласно которым описание состояния системы считается полным, если заданы значения определенных параметров.

Для описания состояния системы применяют параметры состояния, которые легко определяются экспериментально. Это: давление ( $P$ ), объем ( $V$ ), температура ( $T$ ) и концентрация ( $C_i$ ) компонентов. В более сложных системах для характеристики приходится указывать, например, поверхностное натяжение, поляризацию и др.

Параметры состояния системы связаны между собой соотношением, которое называется уравнением состояния. Если система состоит из одного вещества и в качестве параметров выбраны  $P$ ,  $V$  и  $T$ , то уравнение состояния можно записать как:

$$f(P, V, T) = 0 \quad (1)$$

Для  $\nu$  молей идеального газа уравнением состояния является уравнение Клапейрона-Менделеева:

$$PV = \nu RT \quad (2)$$

Макроскопические параметры, которые определяются внешними телами, называют внешними параметрами; те же, которые зависят от состояния

части внутри системы, называют внутренними параметрами. При проведении термодинамических исследований в качестве внешних параметров применяют  $P$  и  $T$ . Давление связано с работой, которая совершается системой или над системой; температура обуславливает теплообмен между системой и окружающей средой. Принимают, что внутренние параметры зависят от внешних.

Параметры часто делят на интенсивные и экстенсивные. Интенсивные параметры не зависят от общего количества вещества в системе, а экстенсивные зависят. Параметром интенсивного параметра может служить давление или температура, примером экстенсивного – объем, энергия, энтропия, теплоемкость и т.п. Если система состоит из нескольких частей, то общее значение экстенсивного параметра равно сумме его значений для частей системы (например, общий объем равен сумме объемов частей).

В системе протекает термодинамический процесс, если в ней изменяется во времени хотя бы одно из термодинамических свойств. Процесс называют химической реакцией, если при его протекании наблюдается изменение химического состава системы.

Процессы, изучаемые в термодинамики, делят на обратимые и необратимые. Обратимым называют процесс, который можно провести и в прямом и в обратном направлениях через одни и те же стадии без каких-либо изменений в окружающей среде. Такой процесс, представляющий собой последовательность состояний, бесконечно близких к равновесным, должен протекать бесконечно медленно; его часто называют квазистатическим. Равновесная система, после того как она тем или иным путем была выведена из состояния равновесия, в конце концов снова приходит в состояние равновесия. Время, необходимое для этого, называют временем релаксации. Следовательно, квазистатическим будет процесс для которого скорость изменения параметров значительно меньше скорости их изменения при релаксации. Если это условие не выполнено, процесс будет нестатическим.



Необратимый процесс протекает в прямом направлении не так, как в обратном. Стадии, через которые он протекает в обратном направлении, отличаются от стадий прямого направления и, вернув систему в исходное состояние, мы обнаруживаем в окружающей среде какие-то «следы» необратимого процесса.

Среди различных величин, характеризующих систему, особое место занимают функции, которые не зависят от того, каким путем система пришла в данное состояние, т.е. не зависят от пути. Изменение такой функции определяется только начальным и конечным состояниями системы. Объем, давление, температура – функции состояния, так величина разности  $\Delta V$ ,  $\Delta P$  и  $\Delta T$  не зависит от того, каким образом происходило изменение состояния. Начальные и конечные условия определяют значения всех этих разностей. В термодинамике известны более сложные функции состояния, которые зависят от указанных параметров. Знание этих функций очень важно, так как оно дает возможность вычисления термодинамических свойств и определения условий, при которых данная система может находиться в равновесии. Общая особенность таких функций в том, что их изменение в круговом процессе равно нулю.

Представим себе цилиндр, разделенный перегородкой. В одной половине цилиндра находится азот, а в другой водород. Разрушим перегородку. Оба газа будут диффундировать друг в друга и смешиваться. Смешение двух газов и есть термодинамический процесс (изменяется давление каждого газа и его концентрация). Термодинамический процесс отсутствует, если в каждой половине цилиндра находится один газ, например азот, макроскопические свойства ( $T$  и  $P$ ) которого одинаковы.

Встречающиеся в природе процессы можно разделить на самопроизвольные (естественные) и не самопроизвольные. Самопроизвольные процессы протекают сами собой и не требуют затраты энергии извне. Несамостоятельные процессы, например, разделение воздуха на азот и кислород, требуют для своего протекания затраты энергии.

Энергия – понятие сложное. Ее нельзя увидеть, потрогать или понюхать как какое-нибудь вещество; она представляет для нас абстрактное понятие. В переводе с греческого энергия – это действие, деятельность, т.е. общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи. Не очень строго энергию можно определить как меру способности системы к выполнению работы или переносу тепла.

Обмен энергией системы с внешней средой может происходить путем столкновения молекул о границу раздела системы и окружающей среды. Представим себе изолированный сосуд (систему), разделенный на две части теплопроводной перегородкой ab (рисунок 1).

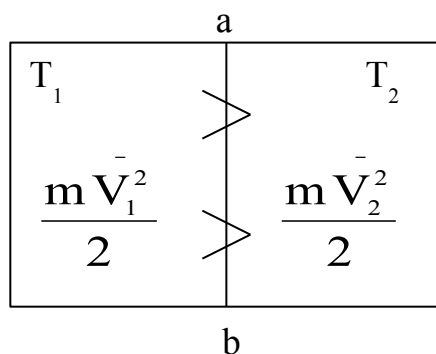


Рисунок 1 – К понятию теплоты

Пусть в обеих частях сосуда находится газ. В левой половине сосуда температура газа  $T_1$ , а в правой –  $T_2$ . Если  $T_1 > T_2$ , то средняя кинетическая

энергия  $\frac{m \bar{V}_1^2}{2}$  молекул газа в левой части сосуда будет больше средней

кинетической энергии  $\frac{m \bar{V}_2^2}{2}$  в правой половине сосуда. В результате

непрерывных соударений молекул о перегородку температуры  $T_1$  и  $T_2$  газа будут стремиться выравняться. Форма передачи энергии от одной части системы к другой называется теплотой. Мера переданной энергии от одной системы к другой в результате столкновений молекул о границу их раздела есть

количество теплоты. Теплота не является функцией состояния, она зависит от пути процесса.

Конечное количество теплоты обозначают через  $Q$ , а бесконечно малое – через  $\delta Q$ . Теплоту, полученную системой от окружающей среды, условно считают положительной, а теплоту, отданную системой – отрицательной.

Второй способ передачи энергии – работа. Под элементарной работой  $\delta W$  в физике понимают произведение обобщенной силы ( $X$ ) на бесконечно малую величину обобщенной координаты  $dx$ :

$$\delta W = X dx$$

работу, совершенную системой против внешних сил, считают положительной, а совершенную над системой отрицательной. Например, в элементарном процессе работа поднятия тела в поле земного тяготения (затрачивается энергия) определяется уравнением:

$$\delta W = -F_h dh,$$

где  $F_h$  – сила тяжести, Н;

$dh$  – бесконечно малая высота, на которую поднято тело, м;

Работа расширения газа – работа против внешнего давления:

$$\delta W = PdV,$$

где  $P$  – внешнее давление, Н/м<sup>2</sup>;

$dV$  – бесконечно малое увеличение объема газа, м<sup>3</sup>;

Величина работы, как и количество теплоты, есть количественная характеристика энергии, переданной от одной системы к другой. При работе передача энергии осуществляется путем упорядоченного движения большого числа частиц системы под действием каких-либо сил. Например, при расширении газа в цилиндре с поршнем молекулы будут иметь составляющую перемещения в системе. Работа, как и теплота, связана с процессом и не является свойством системы, т.е. функцией состояния. Величина ее зависит от вида процесса.

## **2 Первый закон термодинамики и его приложения**

### **Внутренняя энергия, закон сохранения энергии. Первый закон термодинамики.**

### **Работа расширения идеального газа в разных процессах. Связь теплоемкости с термодинамическими функциями. Влияние температуры на теплоемкость. Тепловые эффекты. Закон Гесса. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа**

Понятие энергии в механике связывают с движением тел либо с положением этих тел, не принимая во внимание их внутреннего состояния. Но движущееся тело имеет в общем случае не только кинетическую и потенциальную энергию, но и определенную температуру. Если привести его в контакт с телом, температура которого ниже, то начинается переход теплоты от одного тела к другому, наступает тепловое равновесие, изменяется внутреннее состояние тел. Изменение внутреннего состояния связано с изменением запаса энергии. Действительно, увеличение «запаса теплоты» может быть достигнуто за счет уменьшения кинетической энергии – так, резкая остановка движущегося тела (например, удар снаряда о прочную стену) приводит к значительному нагреванию тела, а нагретое тело в свою очередь может стать источником механической энергии в процессе охлаждения (что происходит, например, в тепловых машинах). Отсюда следует, что общая энергия тел складывается из кинетической  $E_k$ , потенциальной  $E_n$  и внутренней  $U$ :

$$E_0 = E_k + E_n + U \quad (3)$$

Первые два слагаемых в правой части равенства (3) относятся к движению тела как целого и составляют предмет рассмотрения в механике. Внутренняя энергия исследуется в термодинамике.

Любая система состоит из материальных частиц, находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой движения является энергия. Движение и материя взаимосвязаны. Совокупность всех видов энергии частиц в системе называют внутренней энергией. Она зависит от природы вещества, его массы и от параметров состояния системы. С увеличением массы системы пропорционально ей возрастает внутренняя энергия, т.е.  $U$  является экстенсивным свойством системы. Для системы с количеством вещества 1 моль:

$$U=f(P, T) \text{ или } U=f(V, T) \quad (4)$$

Энергия 1 моль идеального газа (между молекулами отсутствует силы взаимодействия) не зависит ни от объема  $\left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \right]$ , который занимает газ,

ни от давления  $\left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_P = 0 \right]$ . Энергия 1 моль идеального газа является функцией только температуры:

$$U=f(T) \quad (5)$$

Взаимосвязь между внутренней энергией, работой и теплотой устанавливается на основе первого начала термодинамики. Первое начало термодинамики – постулат, вытекающий из многовекового опыта человечества. Существует несколько формулировок первого начала термодинамики, которые равноценны друг другу и вытекают одна из другой.

Первое начало термодинамики непосредственно связано с законом сохранения энергии: «в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным». Отсюда следует закон эквивалентности разных форм энергии: «разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах».

Первое начало можно выразить и в такой форме: «вечный двигатель первого ряда невозможен, т.е. невозможно построить машину, которая давала бы работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии».

Для химической термодинамики важной формулировкой первого начала является выражение его через понятие внутренней энергии: «внутренняя энергия – функция состояния, ее изменение не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы».

Изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ) системы может происходить за счет обмена теплотой ( $Q$ ) и работой ( $W$ ) с окружающей средой. Из первого начала термодинамики следует, что полученная системой извне теплота  $Q$  расходуется на приращение внутренней энергии  $\Delta U$  и работу  $W$ , совершенную системой, т.е.

$$Q = \Delta U + W \quad (6)$$

Для бесконечно малых элементарных процессов уравнение (6) принимает вид:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (7)$$

Очень часто при протекании термодинамических процессов единственной работой является работа расширения. При этом уравнение (7) принимает вид:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV \quad (8)$$

Процессы, в которых участвует система, могут протекать при различных условиях.

Изохорный процесс осуществляется при постоянном объеме ( $V = \text{Const}$ ):  $dV = 0$ . Тогда элементарная работа расширения системы будет  $\delta W = pdV = 0$ . При этих условиях уравнение (8) преобразуется:

$$\delta Q_v = dU \quad (9)$$

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что теплота изохорного процесса  $Q_v$  расходуется на увеличение внутренней энергии системы, приобретает свойства функции состояния и не зависит от пути процесса.

При изобарном процессе ( $P = \text{Const}$ ):

$$PdV = d(PV) \quad (11)$$

На основании (8) и (11) получаем

$$dQ_p = dU + d(PV) = d(U + PH) = dH \quad (12)$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (13)$$

Так как  $H + PV$  является функцией состояния, то теплота  $Q_p$  при  $P = \text{Const}$  также приобретает свойства функции состояния.

Работа расширения газа от  $V_1$  до  $V_2$  при изобарном процессе описывается уравнением:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) \quad (14)$$

Изотермический процесс протекает при постоянной температуре ( $T = \text{Const}$ ). Подставляя в уравнение (14) вместо  $P$  величину  $\frac{\partial RT}{V}$  из (2) получаем после интегрирования:

$$W = \partial RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (15)$$

Учитывая, что при  $T = \text{Const}$ ,  $P_1 V_1 = P_2 V_2$ , получаем:

$$W = \partial RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (16)$$

Для идеального газа, а также для реального газа при невысоких давлениях внутренняя энергия является только функцией температуры (уравнение 5). Отсюда при изотермических процессах  $U = \text{Const}$ , и уравнение (8) принимает вид:

$$\delta Q_T = \delta W = PdV \quad (17)$$

$$Q_T = W \quad (18)$$

Следовательно, при изотермическом процессе сообщенная системе теплота целиком превращается в работу расширения.

Согласно уравнению (8) при адиабатном ( $\delta Q = 0$ ) расширении газа:

$$\delta W = -dU \quad (19)$$

и

$$W = -\Delta U = U_1 - U_2 \quad (20)$$

В этом процессе одновременно изменяются температура и давление газа. Работа адиабатического расширения производится за счет уменьшения внутренней энергии и газ охлаждается. Из соотношения (8) для адиабатического процесса, полагая  $\delta W = PdV$ , получаем выражение:

$$dU = - PdV$$

Приращение внутренней энергии зависит от молярной теплоемкости идеального газа при постоянном давлении, т.е.

$$\Delta U = \nu C_v (T_2 - T_1) \quad (21)$$

Производная от (21) равна  $dU = C_v dT$ , при  $\nu = 1$  и  $P = RT/V$  имеем:

$$C_v dT = - RT \frac{dV}{V}$$

или

$$C_v \frac{dT}{T} = - R \frac{dV}{V}$$

Учитывая, что для идеального газа  $C_v = \text{Const}$ , получаем в результате интегрирования:

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = - R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

откуда

$$\ln T_2 = \ln T_1 - \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Между параметрами  $P$ ,  $V$ ,  $T$  при протекании адиабатического процесса имеют место соотношения

$$PV^\gamma = \text{Const} \text{ и } TV^{\gamma-1} = \text{Const},$$

где  $\gamma = C_p / C_v$

При термодинамических и термохимических расчетах используются теплоемкости газообразных, жидких и твердых тел. Различают удельную и молярную теплоемкости.

Удельной теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К, а молярной теплоемкостью –



количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля вещества на 1 К. При физико-химических расчетах применяют молярные теплоемкости при постоянном объеме ( $C_v$ ) и при постоянном давлении ( $C_p$ ).

Количество теплоты, переданное телу при  $V=\text{Const}$ , равно приращению внутренней энергии тела  $Q_v = \Delta U$ . Количество теплоты, переданное телу при постоянном давлении, равно приращению энтальпии тела  $Q_p = \Delta H$ . Отсюда для истинной молярной теплоемкости при постоянных  $V$  и  $P$  получаем выражения

$$C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v ; C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p \quad (22)$$

Если постоянство давления или объема указано, то частную производную по температуре можно заменить полной производной и написать (для  $\nu$  молей вещества):

$V=\text{Const}$

$$dQ_v = dU = \partial C_v dT ; \quad (23)$$

при  $P=\text{Const}$

$$dQ_p = dH = \partial C_p dT \quad (24)$$

или в интегральной форме:

$$Q_v = \Delta U = \partial \int_{T_1}^{T_2} C_v dT ; Q_p = \Delta H = \partial \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (25)$$

Если теплоемкость в рассматриваемом интервале температур постоянна, то, интегрируя (25) получаем

$$Q_v = \Delta U = \partial C_v (T_2 - T_1) ; Q_p = \Delta H = \partial C_p (T_2 - T_1) \quad (26)$$

В расчетах  $C_p$  определяют по опытным данным для  $C_v$  и наоборот. Для этого нужно знать разность теплоемкостей  $C_p - C_v$ . В частности, для идеального газа

$$C_p - C_v = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (27)$$

Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ повышается с температурой. Исключением из этого правила являются только благородные

газы (He, Ar и др.), для которых теплоемкость практически не зависит от температуры. Зависимость теплоемкости (обычно  $C_p$ ) от температуры выражают в виде многочлена – температурного ряда:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (28)$$

или

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (29)$$

В настоящее время температурные ряды для теплоемкостей вида (28) применяют для органических веществ, а уравнение типа (29) используется для неорганических веществ.

Коэффициенты в выражениях (28) и (29) вычисляются на основе экспериментальных данных о  $C_p$ .

Как было показано (уравнение 10 и 13), для двух практически важных процессов – изохорного и изобарного – теплота процесса приобретает свойства функции состояния, т.е. она не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы. Это положение было сформулировано Г.Н. Гессом на основе экспериментальных исследований в 1840 г., т.е. несколько раньше, чем был сформулирован первый закон термодинамики. Закон Гесса – математическое следствие первого начала термодинамики и составляет теоретическую основу термохимии. В термохимии рассматривается применение закона Гесса для вычисления тепловых эффектов различных физико-химических процессов (химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения веществ и др.). Для практики наибольший интерес имеют термохимические расчеты теплового эффекта химических реакций. Под тепловым эффектом химической реакции понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции ( $V=Const$  или  $P=Const$ ), когда единственной работой является только работа расширения, а продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества. Комбинируя уравнения (10) и (13), получаем

$$Q_p - Q_v = P\Delta V \quad (30)$$

Из соотношения (30) вытекает, что разность тепловых эффектов при постоянном давлении и постоянном объеме равна работе, которая совершается системой ( $\Delta V > 0$ ) или над системой ( $\Delta V < 0$ ) за счет изменения ее объема при завершении изобарно-изотермической реакции. Для идеальных газовых смесей согласно уравнению Менделеева-Клапейрона

$$P \Delta V = \Delta \partial RT \quad (31)$$

Подставляем  $P \Delta V$  из (31) в (30), получаем

$$Q_p - Q_v = \Delta \partial RT \quad (32)$$

Соотношение (32) оправдывается и для реальных газовых смесей при невысоких давлениях.

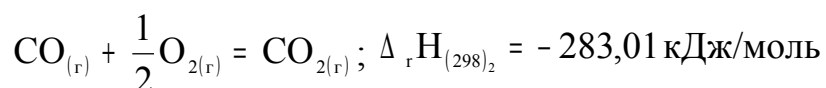
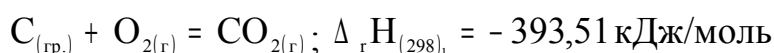
В термодинамике принято включать в химическое уравнение реакции тепловой эффект ее и указывать агрегатное состояние реагентов. Такая запись называется термохимическим уравнением. Так, например,



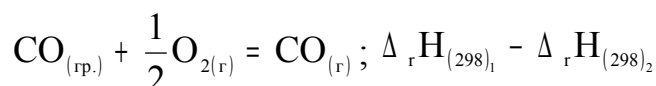
где т – твердый продукт; г – газообразный; ж – жидкий.

Размерность теплового эффекта энергия/количество вещества (Дж/моль) связана с новым в системе СИ определением физической величины – количеством вещества и его единицей – молем.

С термохимическими уравнениями можно оперировать точно так же, как с алгебраическими; их можно суммировать, вычитать одно из другого и т.п. Это свойство термохимических уравнений вытекает непосредственно из закона Гесса. В качестве примера рассмотрим следующие два термохимических уравнения:



Вычитая из первого уравнения второе, получаем

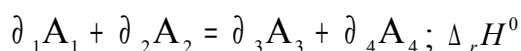


Разность тепловых эффектов  $\Delta_r H_{(CO)} = -110,5$  кДж/моль будет равна тепловому эффекту образования одного моль окиси углерода из графита и молекулярного кислорода.

Итак, определив опытным путем тепловые эффекты для некоторых процессов, можно вычислить тепловые эффекты других процессов, связанных с первыми системой термохимических уравнений. Сопоставление тепловых эффектов привело к необходимости введения понятий стандартного теплового эффекта и стандартного состояния вещества. Под стандартным тепловым эффектом понимают его величину при давлении  $P^0 = 1,01325 \cdot 10^5$  Па – стандартном давлении – и  $T=298,15$  К, который записывают в виде  $\Delta_r H_{(298)}^0$ . Из закона Гесса вытекает ряд следствий, из которых два широко используются при вычислении тепловых эффектов реакций.

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции. Под теплотой сгорания понимают то количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества до высших окислов при данных условиях (P, T). Сгорание считают полным, когда углерод, водород, азот, сера, хлор и бром, входящие в соединение, превращаются соответственно в диоксид углерода, жидкую воду, молекулярный азот, диоксид серы и галогеноводородную кислоту.

Запишем в общем виде уравнение химической реакции



Согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект ее равен

$$\Delta_r H^0 = (\partial_1 \Delta_c H_1^0 + \partial_2 \Delta_c H_2^0) - (\partial_3 \Delta_c H_3^0 + \partial_4 \Delta_c H_4^0) \quad (33)$$

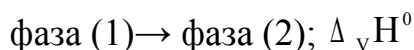
где  $\Delta_c H_i^0$  – стандартная теплота сгорания одного моля

i-го компонента реакции.

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ. Под теплотой образования понимают то количество теплоты, которое

выделяется или поглощается при образовании одного моля *i*-го вещества из простых веществ, взятых в устойчивом состоянии при рассматриваемых условиях (P, T).

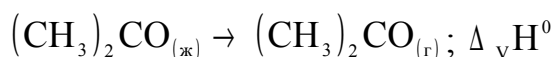
Теплоты образования при стандартных условиях принято обозначать  $\Delta_f H_{(298)}^0$ . Стандартные теплоты образования соединений существенно зависят как от состояния вещества, так и от его природы. Например, теплота образования серы ромбической  $\Delta_f H_{(298)}^0 = 0$ , серы моноклинной  $\Delta_f H_{(298)}^0 = 0,3$ , а серы газообразной  $\Delta_f H_{(298)}^0 = 129,1$  кДж/моль. Табличные данные по теплотам образования  $\Delta_f H_{(298)}^0$  позволяют легко вычислить при стандартных условиях не только тепловые эффекты для большого числа химических реакций, но и теплоты фазовых переходов и других физико-химических процессов. Обозначив такие переходы в общем виде



и применив закон Гесса, получим

$$\Delta_v H^0 = \Delta_f H_{(298)\text{фаза(2)}}^0 - \Delta_f H_{(298)\text{фаза(1)}}^0$$

Например, для процесса испарения ацетона

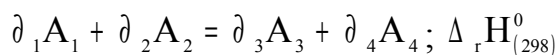


имеем

$$\Delta_v H_{(298)}^0 = \Delta_f H_{(298)\text{ац., г.}}^0 - \Delta_f H_{(298)\text{ац., ж.}}^0;$$

$$\Delta_v H_{(298)}^0 = -216,4 - (-247,7) = 31,3 \text{ кДж/моль.}$$

Для реакции



тепловой эффект согласно второму следствию из закона Гесса будет равен

$$\Delta_r H^0 = [\partial_3 \Delta_f H_{(298)_3}^0 + \partial_4 \Delta_f H_{(298)_4}^0] - [\partial_1 \Delta_f H_{(298)_1}^0 + \partial_2 \Delta_f H_{(298)_2}^0] \quad (34)$$

где  $\Delta_f H_{(298)_i}^0$  – стандартная теплота образования;

*i*-го компонента реакции.

Для измерений тепловых эффектов употребляются различные калориметры. Для биологических исследований очень перспективны калориметры, разработанные А. Тиакон, Э. Кальве и А. Пратом. В этих приборах нагревание калориметрического сосуда компенсируется при помощи эффекта Пельтье так, что реакция протекает почти в изотермических условиях. При помощи микрокалориметров Кальве и Прата удалось измерить, например, теплоту, выделяемую колонией бактерий, прорастающим зерном, дождевым червем, выяснить влияние различных лекарственных и токсических веществ на тепловыделение (термогенез) и т.п.

Измерения можно проводить непрерывно в течение многих часов и даже месяцев. Результаты некоторых опытов очень интересны. Так, оказалось, что 1г веществ, из которых состоит бактерия (кишечная палочка), выделяет около 1680 Дж/ч, 1г веществ, образующих организм тараканов, – 209 Дж/ч, 1г вещества улитки – около 2,09 Дж/ч. Мелкие организмы, у которых отношение поверхности к объему велико, производят и большее количество теплоты. Особенно поучительно сравнение этих величин с теми, которые характеризуют неживые объекты. Так, 1г веществ, образующих тело человека, выделяет в 10000 раз больше теплоты, чем 1г материи Солнца; летящая муха дрозофила выделяет за единицу времени столько же энергии, сколько автомобиль на полной скорости, а бактерия столько же, сколько реактивный самолет, конечно, в расчете на равные массы (Кальве и Прат). Эти парадоксальные результаты указывают на исключительную мощность синтетических процессов в живых системах и необычайные энергетические возможности жизни.

Пусть реакция  $A \rightarrow B$  протекает при постоянном объеме; следовательно ее тепловой эффект будет равен  $\Delta U$ . Если реакция протекает при  $P = \text{Const}$ , то тепловой эффект равен  $\Delta H$ . Беря производные по температуре, можно написать

$$\left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U_B}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial U_A}{\partial T} \right)_V = C_V^{(B)} - C_V^{(A)} \quad (35)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_P = C_P^{(B)} - C_P^{(A)} \quad (36)$$

где  $C$  – теплоемкости веществ при  $V=Const$  и  $P=Const$ .

Итак, изменение теплового эффекта с температурой равно разности теплоемкостей (закон Кирхгофа). Если бы мы имели в левой части уравнения химической реакции не одно вещество, а несколько:  $A_1, A_2, A_3 \dots$  с соответствующими стехиометрическими коэффициентами  $n_1, n_2, \dots, n_i \dots n_f$ , то нужно было бы брать сумму произведений теплоемкостей на стехиометрические коэффициенты  $\sum (n_i C_{pi})$  и  $\sum n_f C_{pf}$ . Поэтому окончательно записывают уравнение Кирхгофа в виде

$$\left[ \frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right]_V = \sum (n_f C_{vf}) - \sum (n_i C_{vi}) \quad (37)$$

$$\left[ \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \sum (n_f C_{pf}) - \sum (n_i C_{pi}) \quad (38)$$

где индексы  $i$  и  $f$  относятся к начальным и конечным веществам.

Запишем алгебраические суммы теплоемкостей в виде  $\Delta C_P$  или  $\Delta C_V$ . Тогда как для идеальной системы, так и для реальных систем частную производную от теплового эффекта по температуре можно записать полной:

$$\frac{d}{dT} [\Delta_r H^0(T)] = \Delta C_P \quad (39)$$

$$\frac{d}{dT} [\Delta_r H^0(T)] = \Delta C_V \quad (40)$$

Уравнения (39) и (40) называются уравнениями Кирхгофа. В практике чаще используется уравнение (39). Согласно уравнению (39) влияние температуры на тепловой эффект обуславливается знаком величины  $\Delta C_P$ : при

$\Delta C_P > 0$  величина  $\frac{d}{dT} [\Delta_r H^0(T)] > 0$ , т.е. с увеличением температуры тепловой

эффект будет возрастать; при  $\Delta C_P < 0$  величина  $\frac{d}{dT} [\Delta_r H^0(T)] < 0$ , т.е. с

увеличением температуры тепловой эффект будет уменьшаться; при  $\Delta C_p = 0$ ,

$\frac{d}{dT}[\Delta_r H^0(T)] = 0$ , т.е. тепловой эффект реакции не зависит от температуры.



### **3 Второе начало термодинамики. Энтропия Самопроизвольные и не самопроизвольные процессы. Второе начало термодинамики. Энтропия. Энтропия как критерий направленности и равновесия в изолированной системе. Изменение энтропии в разных процессах**

Процессы, которые в природе протекают сами собой, называются самопроизвольными или естественными. Процессы, которые требуют для своего протекания затраты энергии, называются не самопроизвольными. Мы постоянно сталкиваемся с тем, что реально протекающие в природе процессы имеют определенное направление. Так, самопроизвольно теплота переходит от более нагретого тела к холодному, жидкость течет с большей высоты к меньшей, газ переходит от большего давления к меньшему, в системе всегда происходит выравнивание концентраций (диффузия). Закономерности этой направленности процессов в природе устанавливает второй закон термодинамики.

Первый закон термодинамики помогает нам при расчетах энергетического баланса. В сущности, он утверждает, что энергия может превращаться из одной формы в другую, но не может создаваться или уничтожаться. Этот закон, однако, ничего не говорит о том, будет ли происходить то или иное явление и в каком направлении могут идти изменения в системе. Возможность и направление процессов прогнозирует второй закон термодинамики. Он, как и первый закон термодинамики, не может быть выведен теоретически, а является обобщением опыта всего человечества.

Было предложено значительное число формулировок второго закона термодинамики. По Карно (1824): теплота, полученная от теплоисточника, не

может быть полностью переведена в механическую работу. Часть ее должна быть переведена третьему телу – холодильнику (рисунок 2).

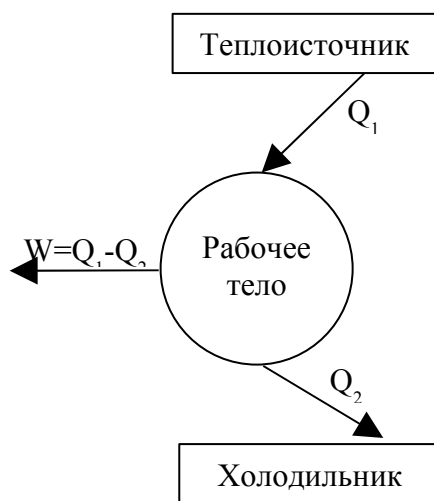


Рисунок 2 – Схема перехода теплоты в работу

В формулировке Клаузиуса (1850) утверждается: теплота не может переходить от холодного тела к горячему сама собою, даровым процессом. По Кельвину (1854): невозможно превратить в работу теплоту какого-либо тела, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела. Согласно Оствальду: осуществление вечного двигателя второго рода невозможно. Под вечным двигателем второго рода подразумевается такая периодически действующая тепловая машина, которая способна была бы полностью превращать теплоту в работу, то есть без передачи части ее холодильнику.

Все естественные процессы, которые самопроизвольно протекают в природе, требуют для своего обращения той или иной компенсации. Так, сам собой происходит процесс переноса теплоты от горячего тела к холодному, но для его обращения нужно затратить работу и сообщить соответствующее количество теплоты нагретому телу. Работа домашнего холодильника иллюстрирует это явление: охлаждение предметов в холодильнике сопровождается переносом теплоты от предметов к деталям прибора, а затем и к воздуху (холодильник нагревает окружающую среду), причем этот перенос

требует и дополнительной затраты электрической энергии, расход которой отмечается счетчиками. Газ сам произвольно диффундирует в пустоту, но сжатие газа само по себе не происходит и для его осуществления нужно затратить энергию.

Процессы, обращение которых связано с компенсацией, называются необратимыми. Предельно необратимый процесс, например, расширение газа в пустоту без совершения работы, требует и наибольшей компенсации. Степень необратимости как-то связана с той теплотой, которая характеризует масштабы компенсации. Но теплота характеризует процесс, а не состояние. Отыскание функции, которая зависела бы только от состояния системы, мы получили бы критерий для суждения о степени необратимости перехода по изменению функции при переходе от данного состояния к другому.

В современной термодинамике второе начало формулируется как закон возрастания энтропии ( $S$ ). Согласно этому закону, в замкнутой макроскопической системе энтропия при любом реальном процессе либо возрастает, либо остается неизменной, т.е. изменение энтропии  $\delta S \geq 0$  (равенство имеет место для обратимых процессов).

Обратимыми процессами называют такие процессы, после которых можно вернуть и систему, и окружающую среду в прежнее состояние. Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов. Экспериментально к ним можно приблизиться, но нельзя достигнуть, так как невозможно, например, создать невесомый поршень, работающий без трения.

Понятие «энтропия» было введено немецким физиком Клаузиусом (1865), который показал, что процесс превращения теплоты в работу подчиняется определенной физической закономерности – второму началу термодинамики, которое можно сформулировать строго математически, если ввести особую функцию состояния энтропию ( $S$ ). Так, для термодинамической системы, совершающей квазистатически (бесконечно медленно) циклический процесс, в котором система последовательно получает малые количества теплоты  $\delta Q$  при соответствующих значениях абсолютной температуры  $T$ ,

интеграл от «приведенного» количества теплоты  $\frac{\delta Q}{T}$  по всему циклу равен

нулю ( $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$  равенство Клаузиуса). Математически равенство Клаузиуса

необходимо и достаточно для того, чтобы выражение

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (41)$$

представляло собой полный дифференциал функции состояния  $S$ , названной «энтропия». Уравнение (40) является аналитическим выражением второго закона термодинамики для любого квазистатического (равновесного) процесса. Так как энтропия является функцией состояния, то ее значение будет определяться состоянием системы, а изменение ее  $\Delta S$  зависит лишь от начального и конечного состояний системы, но не от пути процесса и может быть вычислено из уравнения

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{квази}}}{T} \quad (42)$$

Из соотношения (41), записанного в виде

$$\delta Q_{\text{квази}} = TdS \quad (43)$$

следует, что энтропия является экстенсивным свойством системы. Если массу системы увеличить в  $n$  раз, то и элементарное количество теплоты подводимое квазистатически к системе, должно быть в  $n$  раз больше по сравнению с первоначальным состоянием:

$$\delta Q_n = n\delta Q = TndS = Td(S_n)$$

Подставляя значение  $\delta Q$  из выражения (43) в уравнение (8) получаем формулу

$$TdS = dU + PdV + \delta W'_{\text{квази}} \quad (44)$$

которое объединяет математически оба закона термодинамики для квазистатических процессов. Уравнение (44) является фундаментальным уравнением термодинамики. Если работа производится системой только против внешнего давления, то уравнение (44) примет вид

$$TdS = dU + PdV \quad (45)$$

Из выражения (45) непосредственно вытекает, что  $S$  есть функция  $U$  и  $V$ .

В соответствии с (42) при протекании квазистатического процесса в изолированной системе ( $\delta Q = 0$ ;  $U = \text{Const}$ ,  $V = \text{Const}$ ) энтропия системы в целом остается неизменной:

$$(\Delta S)_{U, V} = 0 \quad (46)$$

Если же в системе будет протекать нестатический процесс, то энтропия будет возрастать:

$$(\Delta S)_{U, V} > 0 \quad (47)$$

Обобщая уравнения (46) и (47), приходим к выводу, что в изолированной системе возможны такие процессы, при которых

$$(\Delta S)_{U, V} \geq 0 \quad (48)$$

Когда в результате нестатического процесса изолированная система придет в состояние равновесия при рассматриваемых условиях, то энтропия ее достигает максимально возможной величины. Критерием равновесия в изолированной системе будет

$$(dS)_{U, V} = 0; (d^2S)_{U, V} < 0 \quad (49)$$

На практике процессы протекают в закрытых системах, когда в качестве независимых параметров выступают  $V$  и  $T$  или  $P$  и  $T$ . При этом критерием направленности и равновесия будет изменение других функций состояния.

Энтропия – функция состояния системы. Изменения ее определяются начальным и конечным состоянием системы и не зависит от того, совершался процесс квазистатически или нестатически. Чтобы вычислить изменение энтропии в необратимом (нестатическом) процессе, нужно этот процесс (мысленно) разбить на стадии, которые проводятся обратимо (квазистатически), и вычислить для них изменение энтропии по уравнениям обратимых процессов. Просуммировав изменения энтропии всех стадий, можно получить изменения энтропии в необратимом процессе.

Часто физико-химические процессы осуществляются при нормальном атмосферном давлении. Энтропия в этих условиях называется стандартной

энтропией и обозначается  $S_{(T)}^0$ . Наличие табличных данных  $S_{(298)}^0$  позволяет вычислить изменение энтропии  $\Delta S_{(298)}^0$  для разных процессов.

При нагревании любого вещества от  $T_1$  до  $T_2$  при постоянном объеме ( $V=\text{Const}$ ). В этом случае теплота процесса приобретает свойства функции состояния и не зависит от пути процесса. Подставляя значение  $\delta Q_v$  из уравнения (23) в (42), получаем:

$$\Delta S = \nu \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} \quad (50)$$

Если принять  $C_v=\text{Const}$ , то

$$\Delta S = \nu C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (51)$$

При нагревании любого вещества при постоянном давлении ( $P=\text{Const}$ )

$$\Delta S = \nu \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (52)$$

При  $C_p=\text{Const}$

$$\Delta S = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (53)$$

При фазовых превращениях (плавление, испарение, возгонка, полиморфные превращения) изменение энтропии можно вычислить непосредственно из уравнения (41). Запишем фазовые превращения в виде

$$\text{фаза(1)} \leftrightarrow \text{фаза(2)}; \Delta_v H$$

Интегрируя уравнение (41) при условии постоянства температуры

$$\int_1^2 dS = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_p \quad (54)$$

получаем

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta_v H}{T}, \quad (55)$$

где  $\Delta_v H$  – изменение энтальпии системы при фазовом переходе;

$T$  – температура фазового перехода.

В качестве примера рассмотрим изменение энтропии при плавлении и испарении 1 моль воды соответственно при 273 и 373 К и нормальном атмосферном давлении. При процессе плавления

$$\Delta S^0 = S_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}(\text{тв})}^0 = \frac{\Delta_m H}{T_m} = \frac{6008}{273,2} = 29,99 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

При процессе испарения

$$\Delta S^0 = S_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = \frac{\Delta_v H}{T_v} = \frac{406373}{373,2} = 108,93 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Энтропия при фазовых переходах изменяется (возрастает) скачком.

Для различных процессов с идеальным газом справедливо выражение

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV \quad (56)$$

Если  $C_v = \text{Const}$ , вместо уравнения (56) можно написать

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (57)$$

Учитывая, что для идеального газа  $C_v = C_p - R$  и  $\frac{T_1 V_2}{T_2 V_1} = \frac{P_1}{P_2}$  уравнение (57)

можно представить в виде

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (58)$$

В изотермическом процессе, учитывая, что  $T_2 = T_1 = \text{Const}$ ,  $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$

получаем из (56) и (57)

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (59)$$

В изохорном процессе, учитывая, что  $V_2 = V_1 = \text{Const}$ ,  $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_1}{P_2}$  получаем

из равенства (57)

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (60)$$

В изобарном процессе

$$\Delta S = \partial C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \partial C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (61)$$



## **4 Энтропия биосистем**

### **Введение. Биосистемы и второй принцип термодинамики. Стационарное состояние биосистем. Роль энтропии в биосистемах**

Среди термодинамических функций, характеризующих энергетическое состояние биологического объекта, исключительно важное место принадлежит энтропии. Живой организм – это прежде всего энергетическая система, где действуют те же законы термодинамики, что и в неживой природе; однако, он характеризуется некоторыми особенностями (размножение, развитие и т.д.), которые отсутствуют у физических объектов. Поэтому энергетический обмен такой системы обладает качественным своеобразием и требует специального анализа.

В биосистемах протекают самые разные энергетические процессы: дыхание, фотосинтез, мышечное сокращение, транспорт веществ и т.д. При всем качественном многообразии этих процессов их можно свести к двум типам: обратимые и необратимые. Обратимый процесс – это такой, при котором система в каждый данный момент времени находится в состоянии, бесконечно близком к термодинамическому равновесию, и достаточно лишь незначительно изменить условия, чтобы процесс был обращен. Под термодинамическим равновесием понимают такое состояние системы, когда градиенты энергий (химической, электрической) выровнены и способность системы совершать работу равна нулю. Обращение обратимого процесса не вызывает остаточных изменений в окружающей среде.

При необратимом процессе часть свободной энергии системы теряется в виде тепла. Обращение необратимого процесса связано с остаточными изменениями в окружающей среде. Энтропия отражает ту часть энергии системы, которая рассеялась, деградировала в тепловой форме и не может быть использована для совершения работы при постоянной температуре. Таким образом, чем меньше в системе градиенты энергии ( $\Delta S=0$ ) и чем больше в ней

рассеянной в виде тепла деградированной энергии, тем больше ее энтропия ( $\Delta S > 0$ ).

Особенностью биосистем является то, что в них практически нет обратимых процессов. Все процессы, которые в них протекают, носят необратимый характер, то есть сопровождается увеличением энтропии. В биосистемах не вся затрачиваемая при данном процессе свободная энергия переходит в полезную работу. Часть ее рассеивается в виде тепла. Отношение количества совершенной работы к количеству затраченной на нее свободной энергии называется коэффициентом полезного действия биологического процесса.

Мышечное сокращение совершается с КПД – 30 %, гликолиз – 36 % и т.д., т.е. потери свободной энергии при этих процессах весьма велики. Однако встречаются и такие процессы, которые близки к обратимым, КПД которых высок. Например, свечение некоторых тропических насекомых имеет КПД 98-99 %, разряд электрических рыб – 98 %. Причина такого высокоэффективного использования свободной энергии пока не совсем ясна.

Значение энтропии особенно четко проявляется при рассмотрении второго принципа термодинамики. Пользуясь понятием энтропии, можно придать второму принципу более конкретный вид: в изолированной системе могут самопроизвольно протекать только такие процессы, при которых энтропия или остается постоянной (обратимые) или увеличивается (необратимые). Самопроизвольного уменьшения энтропии в такой системе не происходит.

Ответ на вопрос – применим ли второй принцип термодинамики к биосистемам – не так прост.

В биосистемах протекают процессы, при которых энергия в соответствии с этим принципом переходит с более высокого на более низкий уровень. Это, например, процесс дыхания. В ходе его богатые энергией соединения (углеводы) распадаются до простых низкоэнергетических веществ – воды и углекислоты, а выделившаяся свободная энергия используется для

протекания других процессов (синтез АТФ). Однако в живых системах осуществляются и такие процессы, в ходе которых энергия переходит с более низкого на более высокий уровень, например, при фотосинтезе. Здесь, как известно, из бедных энергией соединений ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) при участии квантов света синтезируются вещества (например, углеводы), содержащие значительный запас свободной энергии. Можно назвать и другие процессы в биосистемах, протекание которых, казалось бы, не подчиняется второму принципу термодинамики.

Но так ли это? Ответ на этот вопрос связан с выбором системы для рассмотрения. Необходимо рассматривать организм не изолированно от внешней среды, а во взаимодействии с ней. Как известно, в изолированной системе самопроизвольно протекающие процессы приводят ее к состоянию термодинамического равновесия. При этом состоянии градиенты энергии выровнены, работоспособность системы равна нулю, а ее энтропия максимальна. Однако биологические системы, пока они функционируют, никогда не достигают такого состояния. Они всегда обладают работоспособностью, а их энтропия не максимальна. Это связано с тем, что биосистемы являются не изолированными, а открытыми системами. Они постоянно обмениваются энергией с внешней средой. В организм свободная энергия поступает в виде пищевых продуктов, различных излучений и т.д., а выделяется чаще всего в деградированной тепловой форме или в виде низкоэнергетических соединений. Поскольку приток свободной энергии способствует уменьшению энтропии системы (увеличиваются градиенты энергии, уменьшается количество деградированной формы энергии), то нередко говорят, что организм питается отрицательной энтропией и выделяет положительную энтропию.

Поэтому для рассмотрения применимости второго принципа термодинамики к биосистемам следует брать организм вместе с участком среды, обеспечивающим его нормальное функционирование в течение определенного времени. Такая система получила название условно

изолированной системы. К ней второй принцип термодинамики полностью приложим. В отдельных участках этой системы энтропия может даже уменьшаться, например, в зеленом листе при фотосинтезе, однако это уменьшение происходит за счет возрастания энтропии в другой части такой системы, например, в источнике света, от которого световая энергия поступает в лист. В результате общая энтропия такой системы не уменьшается, а имеет тенденцию к увеличению. Таким образом, протекание процессов в биосистемах идет в соответствии с этим принципом и энтропии здесь принадлежит важная роль.

Энергетическую характеристику открытой биологической системы в соответствии со вторым принципом термодинамики можно дать на основе баланса (обмена) энтропии. Это впервые сделал бельгийский ученый, лауреат нобелевской премии И. Пригожин. Если обозначить  $dS/dt$  – скорость изменения энтропии открытой системы,  $diS/dt$  – скорость образования энтропии в системе за счет внутренних необратимых процессов;  $deS/dt$  – скорость обмена энтропией с внешней средой, то уравнение Пригожина имеет вид

$$\frac{dS}{dt} = \frac{diS}{dt} + \frac{deS}{dt} \quad (62)$$

причем член  $diS/dt$ , по определению, всегда положителен, а член  $deS/dt$  может быть как положительным, так и отрицательным.

Таким образом, это изящное уравнение в лаконичной и обобщенной форме выражает суть энергетических процессов, происходящих в открытой биологической системе.

Особенностью биосистем является то, что они не просто открытые системы, но системы, находящиеся в стационарном состоянии. При стационарном состоянии приток и отток энтропии происходит с постоянной скоростью, поэтому общая энтропия системы не меняется во времени ( $dS/dt=0$ ).

Зачем нужно стационарное состояние биосистемам? Ответ очевиден. Благодаря ему за счет непрерывного обмена энергией с внешней средой биосистемы не только находятся на удалении от термодинамического

равновесия и сохраняют свою работоспособность, но и поддерживают во времени постоянство своих параметров. В стационарном состоянии биосистемы обладают способностью к авторегуляции.

По крайней мере, два основных свойства характерны для стационарного состояния биосистем. Прежде всего, это его энергетический уровень, который показывает, насколько далеко система удалена от термодинамического равновесия. Живой организм, как отмечал Оствальд, – это очаг установившихся стационарных состояний. Их уровни не случайны. Они возникли в процессе эволюции, и обеспечивают организму наиболее выгодный энергетический обмен в данных конкретных условиях.

В этих условиях для системы характерен очень интенсивный обмен энтропией с внешней средой, что обеспечивает возможность протекания в ней процессов самоорганизации и возникновения специфических динамических структур. Системы, далекие от равновесия, в которых происходит интенсивное рассеяние, диссипация энергии, обозначаются как диссипативные, а область физики, изучающая эти системы и их упорядочение, называется синергетикой.

Другой интересной особенностью стационарного состояния является определенная степень его устойчивости. Если стационарное состояние достаточно устойчиво, то после не очень сильного отклонения от него, вызванного каким-либо возмущающим воздействием, система может вновь вернуться в исходное положение. Типичный пример такой устойчивости – содержание глюкозы в крови человека. Если ввести в кровь какое-то количество этого углевода, то его содержание увеличится. Однако через некоторое время содержание глюкозы в крови вернется к исходному уровню.

Причина устойчивости стационарных состояний была вскрыта Пригожиным. Он доказывал, что если система не очень удалена от состояния термодинамического равновесия, член  $diS/dt$  в уравнении (62) при стационарном состоянии сохраняет свое положительное значение, но стремится к минимуму, то есть

$$\frac{d_i S}{dt} > 0 \rightarrow \min$$

Такое нахождение системы в экстремуме, соответствующем минимуму производства энтропии, обеспечивает ей наиболее устойчивое состояние. Важность этого положения ярко обрисована известным биоэнергетиком А. Канальским: «Этот замечательный вывод проливает свет на мудрость живых организмов. Жизнь – это постоянная борьба против тенденции к возрастанию энтропии. Синтез больших, богатых энергией макромолекул, образование клеток с их сложной структурой, развитие организации – все это мощные антиэнтропийные факторы. Но поскольку, согласно второму закону термодинамики, справедливому для всех явлений природы, избежать возрастания энтропии нельзя, живые организмы избрали наименьшее зло – они существуют в стационарных состояниях, для которых характерна минимальная скорость возрастания энтропии».

Все сказанное указывает на важную роль энтропии в биосистемах. Однако эта термодинамическая функция имеет несколько смысловых значений и не все они в равной мере приложимы к живым организмам. Рассмотрим их последовательно.

Энтропия как мера рассеяния энергии при необратимых процессах. В этом аспекте данная функция полностью приложима к биосистемам. Чем больше возрастание энтропии при каком-либо процессе, тем больше рассеяние энергии и тем более необратим данный процесс.

Энтропия как мера возможности процесса. В этом качестве энтропия выполняет важную роль, и приговор ее непререкаем. Самопроизвольно могут протекать только такие процессы, при которых эта функция или увеличивается (необратимые), или остается постоянной (обратимые). Процессы, при которых энтропия уменьшается самопроизвольно протекать не могут, то есть термодинамически невозможны. Термодинамический энтропийный критерий и здесь определяет возможность того или иного процесса. Однако «мудрость живых систем» проявляется и здесь. Энергетический обмен у них организован

таким образом, что в них протекают не только возможные, но и невозможные с термодинамической точки зрения реакции. Это оказывается возможным благодаря механизму энергетического сопряжения. Суть сопряжения состоит в том, что возможная с точки зрения энтропийного критерия реакция сопрягается с реакцией термодинамически невозможной и дает для нее энергию.

Энергетическое сопряжение в биосистемах – это выдающееся изобретение природы. Оно осуществляется обычно при участии структурных элементов клетки. Наиболее ярким примером такого сопряжения являются процессы окислительного и фотосинтетического фосфорилирования, протекающие при участии сопрягающих мембран.

Энтропия как мера упорядоченности системы. Мы уже говорили, что энтропия отражает ту часть энергии системы, которая деградирована, то есть равномерно рассеялась в виде тепла. Чем меньше градиенты энергии, меньше порядка в системе, тем больше ее энтропия.

Особенно четко связь энтропии с упорядоченностью системы проявляется в формуле Планка-Больцмана:

$$S = K \ln W, \quad (63)$$

где  $S$  – энтропия,

$K$  – постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>, или  $3,31 \cdot 10^{-24}$  энтропийных единиц (1 энтропийная единица равна 1 кал. град<sup>-1</sup>),

$W$  – термодинамическая вероятность, то есть число способов, которыми достигается данное состояние. Она всегда больше единицы.

Допустим систему из трех отсеков. В системе находятся девять молекул. Полный беспорядок в такой системе будет тогда когда молекулы распределены равномерно, то есть в каждом отсеке по три молекулы. Термодинамическая вероятность такой системы равна:

$$W = \frac{9!}{3!3!3!} = 1680$$

Полный беспорядок в системе наблюдается при нахождении всех девяти молекул в одном из трех отсеков. Термодинамическая вероятность такой системы будет

$$W = \frac{9!}{0!9!0!} = 1$$

Таким образом, чем больше упорядоченность в данной системе, тем меньше ее термодинамическая вероятность, тем меньше энтропия.

Оказалось, что упорядоченность человеческого организма можно оценить приблизительно в 300 энтропийных единиц; настолько же меняется энтропия стакана воды при ее испарении. Почему такой парадокс? Дело в том, что энтропия оценивает только физическую, энергетическую сторону упорядоченности и не затрагивает качественной ее стороны. Уникальность биологической структуры состоит не в том, сколько энергии в ней содержится и насколько изменилась энтропия при ее образовании, а в том, что эта структура имеет качественные особенности, позволяющие ей выполнять определенные биологические функции. Однако энтропию это вовсе не интересует поэтому использование ее как меры упорядоченности биосистем лишено смысла.

В книге М.В. Волькенштейна «Энтропия и информация» [10] есть такие строки:

Энергия – миров царица,  
Но черная за нею тень  
Непререкаемо влачится,  
Уравнивая ночь и день,  
Всему уничтожая цену,  
Все превращая в дымный мрак...  
Ведь энтропия неизменно  
Изображалась только так.  
Но ныне понято, что тени  
Не будет, не было и нет,  
Что в смене звездных поколений



Лишь энтропия – жизнь и свет.

## **5 Критерии равновесия и самопроизвольности процесса** **Свободная энергия Гиббса. Свободная энергия** **и равновесие. Уравнение Вант-Гоффа.** **Стандартные состояния в растворах. АТФ –** **энергетическая валюта в биологии. Гликолиз**

Зная первый закон термодинамики, необходимый для учета энергетического баланса, и второй закон термодинамики, позволяющий установить, какие процессы могут идти самопроизвольно, а какие нет, можно рассмотреть с точки термодинамики любую конкретную ситуацию. Однако уравнения, которые были получены, имеют вид удобный для практических применений не во всех случаях.

Пусть рассматривается возможность осуществления некоторого события. В любом случае должно выполняться условие

$$\Delta S_{\text{вселен.}} = \Delta S_{\text{сист.}} + \Delta S_{\text{окр.}} \geq 0$$

Изменение энтропии окружающей среды при условии, что процесс обратимый, равно

$$\Delta S_{\text{окр.}} = \left( \frac{Q_{\text{обр.}}}{T} \right)_{\text{окр.}}$$

Как правило, окружающая среда находится при постоянной температуре  $T$ , и будем считать, что процесс идет при постоянном давлении, так что изменение энтропии системы

$$\Delta H_{\text{сист.}} = -(Q_{\text{окр.}})_{\text{окр.}}$$

Если температура системы и окружающей среды одинакова, то

$$\Delta S_{\text{вселен.}} = \Delta S_{\text{сист.}} - \frac{\Delta H_{\text{сист.}}}{T} \geq 0$$

Умножая обе части на  $(-T)$ , получим

$$-T\Delta S_{\text{вселен.}} = \Delta H_{\text{сист.}} - T\Delta S_{\text{сист.}} \leq 0 \quad (64)$$

Таким образом, теперь изменение энтропии Вселенной выражено только через свойства самой системы. Совокупность этих свойств выражается

термодинамической функцией  $G$ , называемой свободной энергией Гиббса или просто свободной энергией:

$$G=H-TS \quad (65)$$

При постоянных давлении и температуре уравнение можно переписать в виде

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \quad (66)$$

Так же как  $U$ ,  $H$  и  $S$ ,  $G$  – функция состояния из уравнений (64) и (66) следует, что

$$-T\Delta S_{\text{вселен.}}=\Delta G_{\text{сист.}}$$

и

$$\Delta G_{\text{сист.}} \leq 0 \quad (67)$$

Использование свободной энергии удобно в том отношении, что оно позволяет одновременно учитывать и энтальпийный и энтропийный факторы, участвующие в процессе. Теперь критерии равновесия и самопроизвольности процессе можно выразить через изменение свободной энергии системы.

$$\Delta G=G_2-G_1=0 \text{ (система в равновесии),}$$

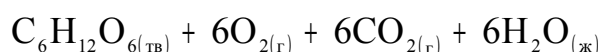
$\Delta G= G_2-G_1<0$  (самопроизвольный процесс перехода из состояния I в состояние II).

Аналогичная величина  $F$ , называемая свободной энергией Гельмгольца, определяется как

$$F=U-TS \quad (68)$$

Эта величина применяется не столь широко, как свободная энергия Гиббса, поскольку ее удобно использовать для процессов, протекающих при постоянных температуре и объеме, а такие процессы встречаются реже.

Из уравнения (66) видно, что знак  $\Delta G$  зависит от относительных величин  $\Delta H$  и  $T\Delta S$ . Если  $\Delta H$  отрицательно, а  $\Delta S$  положительно, то при любой температуре процесс может самопроизвольно идти слева направо. Примером является окисление глюкозы:



Полное изменение энтальпии реагирующей системы можно рассчитать следующим образом

$$\Delta H_{\text{сист.}}^0 = 6\Delta H^0(\text{CO}_2)_g + 6\Delta H^0(\text{H}_2\text{O})_ж - \Delta H^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_{\text{тв.}} - 6\Delta H^0(\text{O}_2)_g = 6 \cdot (-393,51) + 6(-285,84) - (-1274,45) = -2801,69 \text{ Дж/моль}$$

Соответствующее изменение энтропии реагирующей системы равно

$$\Delta S_{\text{сист.}}^0 = 6\Delta S_{(\text{CO}_2)_g}^0 + 6\Delta S_{(\text{H}_2\text{O})}^0 - \Delta S_{(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}^0 - 6\Delta S_{(\text{O}_2)_g}^0 = 6 \cdot 213,64 + 6 \cdot 69,94 - 212,13 - 6 \cdot 205,03 = 259,32 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$$

Следовательно,

$$\Delta G_{\text{сист.}}^0 = \Delta H_{\text{сист.}}^0 - T\Delta S_{\text{сист.}}^0 = -2801,69 - 298,15 \cdot 259,32 \cdot 10^{-3} = -2879,01 \text{ кДж/моль}$$

Большое отрицательное значение  $\Delta G^0$  показывает, что окисление глюкозы – процесс самопроизвольный.

Рассматривая член  $T\Delta S_{\text{вселен.}}$ , можно также предсказать направление реакции. Поскольку  $\Delta S_{\text{сист.}} = 259,32 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$  и

$$\Delta S_{\text{окр.}} = \frac{2801,69 \cdot 10^3}{298,15} = 9396,91 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}, \text{ имеем } T\Delta S_{\text{вселен.}} = 259,32 + 9396,91 = 9656,21 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

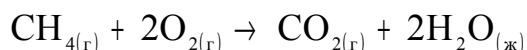
Следовательно, и по этому критерию процесс является самопроизвольным.

Сколько же можно совершить полезной работы за счет окисления глюкозы? Если глюкозу считать в калориметре постоянного объема, то никакой работы совершенно не будет. Некоторую полезную работу можно получить, если использовать глюкозу в качестве топлива, например, в двигателе внутреннего сгорания. Чтобы работа была максимальной, процесс следовало бы проводить обратимо. В этом случае полная или максимальная работа представляет собой сумму двух величин: теплоты, выделившейся при сжигании, и члена  $T\Delta S$ , следовательно с повышением энтропии системы. Таким образом,

$$W_{\text{max}} = 2801,69 + 298,15 \cdot 259,32 \cdot 10^{-3} = 2879,01 \text{ кДж/моль},$$

что равно уменьшению свободной энергии системы. Это означает, что  $-G_{\text{сист.}} = W_{\text{max}}$ .

Сравним теперь окисление глюкозы с горением метана:



В этой реакции изменения энтальпии и энтропии, соответственно, равны:

$$\Delta H_{\text{сист.}}^0 = -890,36 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{\text{сист.}}^0 = -242,67 \text{ кДж/моль}$$

Понижение энтропии системы с запасом компенсируется повышением энтропии в окружающей среде, которое равно:

$$\Delta S_{\text{окр.}} = \frac{890,360 \text{ Дж/моль}}{298,15\text{К}} = 2986,15 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Далее находим

$$\Delta S_{\text{вселен.}} = \Delta S_{\text{сист.}} + \Delta S_{\text{окр.}} = -242,67 + 2986,15 = 2743,45 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)},$$

что горение метана – также процесс самопроизвольный.

Интересно оценить, какова максимальная работа, которую можно получить за счет сжигания метана. Из изменения свободной энергии системы находим:

$$\Delta G_{\text{сист.}} = -890,36 - (298,15)(-242,67) \cdot 10^{-3} = -818,01 \text{ кДж/моль} = -W_{\text{max}}$$

Таким образом, вследствие понижения энтропии реагирующей системы максимальная работа оказывается уменьшенной.

Если сгорание глюкозы и метана – самопроизвольные процессы, то почему вещества сохраняются на воздухе в течение длительного времени без всяких признаков изменений? Это указывает на то, что есть еще какие-то факторы, которые ускоряют химический процесс и тем самым дают возможность проявиться химическому средству, или, наоборот, затрудняют реакцию, и термодинамические возможности не реализуются. Чтобы реакция началась, надо тем или иным способом снабдить молекулы реагентов некоторой избыточной энергией, чтобы они могли преодолеть энергетический барьер.

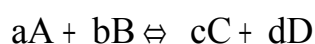
Реакция окисления метана – пример процессов, движущей силой которых является изменение энтальпии, поскольку  $|\Delta H| \geq |T\Delta S|$ . Во многих случаях направление изменений определяется только изменениями энтропии. Если, например, бензол растворен в четыреххлористом углероде, то тепловой эффект при растворении очень мал ( $\Delta H \approx 0$ ). Однако этот процесс сопровождается значительным повышением энтропии в результате смешивания ( $\Delta G$  – отрицательная величина). В таблице 1 перечислены возможные соотношения между энтропийным и энтальпийным членами.

Таблица 1 – Факторы, влияющие на  $\Delta G$  реакции

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
+	+	Реакция может идти самопроизвольно при высоких температурах
+	-	Реакция не идет ни при какой температуре
-	+	Реакция идет самопроизвольно при любой температуре
-	-	Реакция может идти самопроизвольно при низких температурах

Химические реакции протекают как термодинамически равновесные процессы и к ним применимы общие условия термодинамического равновесия.

Для вывода соотношения между концентрациями компонентов в равновесной смеси воспользуемся общим условием равновесия через химические потенциалы. Пусть имеется система с достаточно большим количеством каждого из веществ А, В, С, D, настолько большим, что израсходование (а) молей вещества А и (в) молей вещества В с образованием (С) молей вещества С и (d) молей вещества D заметно не изменяет состава и условий существования системы. При протекании в системе химической реакции



в изобарно-изотермических условиях число молей исходного вещества А и В уменьшается, а число молей продуктов реакции С и D увеличивается. Общее выражение для изменения энергии Гиббса химической реакции примет вид

$$\Delta G = \sum \mu_i \delta n_i = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \quad (69)$$

Химический потенциал ( $\mu_i$ ) является частной произвольной по количеству  $i$ -го

вещества  $\left[ \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \right]$  от любой характеристической функции  $G$ ,  $A$ ,  $U$

или  $H$  при постоянном количестве остальных индивидуальных веществ в системе и постоянстве соответствующих независимых переменных.

Положим, что к реагирующим веществам применимы законы идеальных газов. Пользуясь соотношением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (70)$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го вещества в газовой смеси;

$\mu_i^0$  – стандартный химический потенциал  $i$ -го вещества при  $P_i = 1$ ;

$P_i$  – парциальное давление  $i$ -го вещества в газовой смеси.

Подставляя значения химического потенциала компонентов в уравнении (69), группируя члены, получаем:

$$(d\mu_D^0 + c\mu_C^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT(d \ln P_D' + c \ln P_C' - a \ln P_A' - b \ln P_B') = 0$$

Здесь парциальные давления снабжены штрихами для отличия их от равновесных давлений. Сумма в первой скобке равна  $-RT \ln K_p$ . Следовательно,

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{P_C' \cdot P_D'}{P_A' \cdot P_B'} - \ln K_p \right) \quad (71)$$

Для процессов, протекающих при постоянных температуре и объеме, такие уравнения выражают изменения изохорного потенциала  $\Delta F$ . Выражая состав системы через концентрации, можно получить

$$\Delta F = RT \left( \ln \frac{C_C' \cdot C_D'}{C_A' \cdot C_B'} - \ln K_c \right) \quad (72)$$

Оба уравнения называются уравнениями изотермы химической реакции (или уравнениями Вант-Гоффа).

Если в момент смешения относительные парциальные давления каждого реагента равны единице (все вещества вступают в реакцию в своих стандартных состояниях), то уравнение (71) запишется в виде:

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0 \quad (73)$$

Уравнение (73) называется уравнением нормального сродства (или нормального средства). Так как  $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0(T)$ , то уравнение нормального сродства можно записать так же в виде

$$-RT \ln K^0 = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T) \quad (74)$$

Согласно Вант-Гоффу величина  $(\Delta_r G^0)_{p, T}$  является мерой химического сродства взаимодействующих в реакции веществ. В разное время пытались оценивать химическое сродство по разным параметрам реакций. В середине 19 в. в качестве меры химического сродства начали использовать тепловой эффект реакции. Однако существование самопроизвольно протекающих эндотермических реакций показало ограниченную применимость этого положения. Вант-Гофф, применив второй закон термодинамики, доказал, что направление самопроизвольного течения реакции определяется не тепловым эффектом, а максимальной работой ее. В настоящее время вместо максимальной работы рассматривают изменение изобарно-изотермического потенциала (энергия Гиббса)  $\Delta G$  для реакции протекающих при постоянных температуре и давлении, или изменение изохорно-изотермического потенциала (энергия Гельмгольца)  $\Delta F$  для реакций, происходящих при постоянных  $T$  и  $V$ . Движущую силу процесса  $P=Const$  и  $T=Const$  можно найти из соотношения

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (75)$$

Можно получить весьма важное соотношение между константой равновесия и изменением энтальпии и энтропии реакции. Поскольку

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

и

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

имеем

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (76)$$



Это соотношение называется уравнением Вант-Гоффа. График зависимости  $\ln K$  от  $1/T$  представляет собой прямую линию с отрицательным знаком наклона,

причем тангенс угла наклона равен  $-\frac{\Delta H^0}{R}$ , а точка пересечения с осью ординат

дает  $\frac{\Delta S^0}{R}$ , во многих случаях для нахождения термодинамических параметров

реакции достаточно определить константу равновесия только при двух температурах. В таких случаях уравнение (76) записывается в форме:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R},$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}.$$

Разность этих двух уравнений дает:

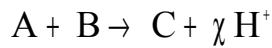
$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (77)$$

Значение  $\Delta H^0$ , установленное таким путем, соответствует средней величине в интервале между  $T_1$  и  $T_2$ .

Рассмотрим энергетические аспекты биохимических реакций на примере гликолизы. Особенно подробно мы разберем значение аденозин – S – трифосфата (АТФ) в этих процессах.

Прежде чем начать обсуждение термодинамических вопросов, важно разобраться с теми различиями в выборе стандартных состояний, которые имеются между физической химией и биохимией. В физической химии в качестве стандартного состояния принимают состояние раствора, в котором все реагенты и продукты реакции находятся в единичной концентрации. В биохимии поступают точно так же, за исключением того, что концентрацию ионов водорода в стандартном состоянии принимают равной  $10^{-7}M$ .

При обсуждении биохимических проблем обозначают изменение стандартной свободной энергии  $\Delta G^{\circ'}$  вместо  $\Delta G^{\circ}$ . рассмотрим реакцию



Стандартные состояния таковы:  $[A] = [B] = [C] = 1$  и  $[H^+] = 10^{-7}$ .

Соотношение между  $\Delta G^0$  и  $\Delta G^{0'}$  записывается в виде

$$\Delta G^{0'} = \Delta G^0 + RT \ln [H^+]^\chi = \Delta G^0 + \chi RT \ln 10^{-7}$$

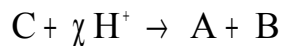
Если  $\chi=1$ , то при 298К

$$\Delta G^{0'} = \Delta G^0 - 39,95 \text{ кДж}$$

или

$$\Delta G^0 = \Delta G^{0'} + 39,95 \text{ кДж}$$

Это означает, что для реакций, в которых ионы  $H^+$  выделяются,  $\Delta G^0$  больше  $\Delta G^{0'}$  на 39,95 кДж/моль образующихся ионов  $H^+$ . Следовательно, реакция становится более предпочтительной при рН7, чем при рН0. В то же время, если в ходе реакции ионы  $H^+$  расходуются в качестве реагента,



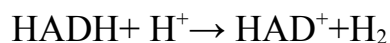
То, как можно показать,

$$\Delta G^0 = \Delta G^{0'} - 39,95 \text{ кДж}$$

Таким образом, эта реакция становится более предпочтительной при рН0, чем при рН7. Для реакции, в которой ионы  $H^+$  не принимают участие  $\Delta G^0$  равно  $\Delta G^{0'}$ .

Для реакций, в которых в качестве исходного вещества или продукты реакции принимает участие вода, ее концентрация принимается равной 1М, хотя в действительности она всегда близкие к 55,6М.

Пример.  $NAD^+$  и  $NADH$  – окисленная и восстановленная форма никотинамидадениндинуклеотида,  $\Delta G^0$  окисления  $NADH$



равно – 21,83 кДж/моль при 298К. Рассчитать  $\Delta G^0$ ,  $K$  и  $K'$  для этой реакции. Рассчитать также изменение свободной энергии, пользуясь определениями стандартного состояния, принятыми в физической химии и биохимии, если  $[NADH]=1,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $[H^+]=3 \cdot 10^{-5}$ ,  $[NAD^+]=4,6 \cdot 10^{-3}$  и  $P_{H_2} = 0,01$  атм.

Поскольку  $H^+$  входит в число исходных реагентов, имеем

$$\Delta G^0 = \Delta G^{0'} - 39,95 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^{0'} = 39,95 - 21,83 = 18,12 \text{ кДж/моль}$$

По уравнению  $\Delta G^0 = -RT \ln K$

$$- 21830 \text{ Дж/моль} = [- 8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] \cdot (298 \text{ К}) \cdot 2,303 \lg K$$

$$\lg K = 3,83$$

или

$$K = 6697,3$$

Точно так же, по уравнению  $\Delta G^{0'} = -RT \ln K'$

$$18120 \text{ Дж/моль} = [- 8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] \cdot (298 \text{ К}) \cdot 2,303 \lg K'$$

$$\lg K' = -3,176$$

$$K' = 6,69 \cdot 10^{-4}$$

Таким образом

$$K/K' = 10^7$$

Таково различие между двумя этими стандартными состояниями для  $[H^+]$ .

Далее, пусть  $\Delta G$  и  $\Delta G'$  – изменения свободной энергии при использовании физико-химического и биохимического определений стандартного состояния.

Имеем

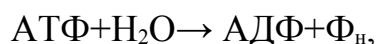
$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{([HAD^+]/1M)(P_{H_2}/1 \text{ атм})}{([HADH]/1M)([H^+]/1M)} = \\ &= -21830 + 8,314 \cdot 298 \cdot 2,303 \lg \frac{(4,6 \cdot 10^{-1})0,01}{(1,5 \cdot 10^{-2})(3 \cdot 10^{-5})/10^{-5}} = \\ &= -21830 + 11466,16 = -10,36 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Аналогично

$$\begin{aligned} \Delta G' &= \Delta G^{0'} + RT \ln \frac{([HAD^+]/1M)(P_{H_2}/1 \text{ атм})}{([HADH]/1M)([H^+]/10^{-7} \text{ М})} = \\ &= 18120 + 8,314 \cdot 298 \cdot 2,303 \lg \frac{4,6 \cdot 10^{-3} \cdot (0,01)}{(1,5 \cdot 10^{-2})(3 \cdot 10^{-5})/10^{-7}} = \\ &= 18120 - 28469,65 = -10,36 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Этот расчет показывает, что изменение свободной энергии одинаково (не зависит от выбора стандартного состояния).

Аденозин – S` – трифосфат (АТФ) – первичный источник энергии для многих биохимических реакций: от биосинтеза белка и ионного транспорта до сокращения мышц в электрической активности нервных клеток. Энергия, необходимая для проведения всех этих процессов, обеспечивается гидролизом АТФ:



где АДФ – аденозин – S` – дифосфат;

$\text{Ф}_n$  – неорганический фосфат.

Эта реакция сопровождается понижением стандартной свободной энергии от 25 до 40 кДж/моль. Точное значение зависит от рН и температуры, а также от наличия некоторых противоионов металлов. Можно было бы надеяться, что пользуясь уравнением

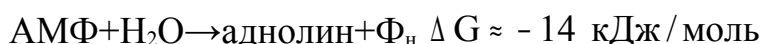
$$\Delta G^{0'} = -RT \ln K,$$

где

$$K = \frac{[\text{АДФ}][\text{Ф}_n]}{[\text{АТФ}][\text{H}_2\text{O}]}$$

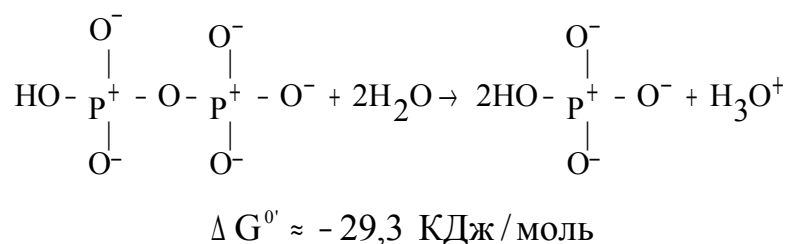
окажется возможным измерить  $\Delta G^{0'}$  при различных условиях. К сожалению, равновесие реакции гидролиза сдвинуто далеко вправо, так что трудно измерить  $K$ , а следовательно, нельзя точно определить и  $\Delta G^{0'}$ . Одной из наиболее тщательно изученных систем является комплекс Mg – АТФ, для которого при рН7,0 и T=310,15 К получено  $\Delta G^{0'} = -30,5$  кДж/моль.

Реакция гидролиза может идти и дальше:

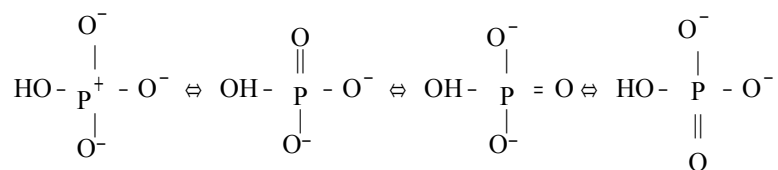


Значительное понижение свободной энергии при гидролизе АТФ и АДФ побудило биохимиков ввести специальный термин: эти соединения называются богатыми энергией или макроэнергетическими. Такая

терминология не очень удачна, поскольку может показаться, что связь Р-О в этих молекулах чем-то существенно отличается от других ковалентных связей, что совершенно не верно. В действительности большое отрицательное значение  $\Delta G^0$  обусловлено целым рядом факторов. Начнем с того, что в ди- и полифосфатах из-за близости заряженных атомов имеется значительное энергетическое отталкивание. Рассмотрим реакцию



Это отталкивание частично устраняется при гидролизе. В продуктах гидролиза электроны в большей степени делокализованы, чем в исходных соединениях, что придает последним большую устойчивость. В терминах концепции резонанса имеем



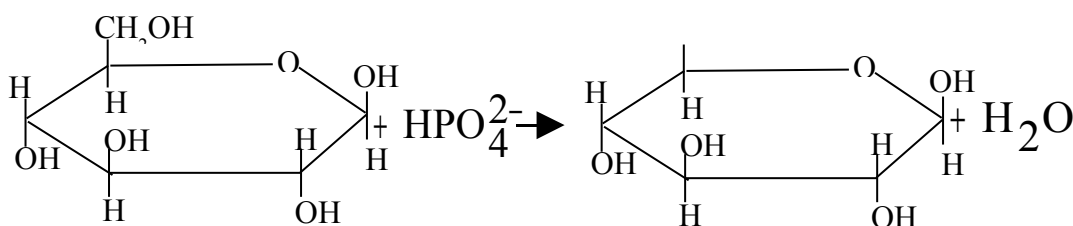
Число резонансных структур, а следовательно, и степень делокализации электрона меньше, когда фосфатная группа находится на конце пирофосфата или АТФ. Наконец, устранение стерических затруднений вокруг атомов кислорода в АТФ при гидролизе также может вносить определенный вклад в изменение свободной энергии.

Всем живым организмам для роста и функционирования необходима энергия. Растения получают свою энергию от солнца при помощи процесса фотосинтеза. Эти организмы называются автотрофными, поскольку для их существования не требуется поступления извне питательных веществ. Люди, относящиеся к гетеротрофным организмам, существуют за счет пищи, образуемой другими организмами. Пища состоит главным образом из углеводов, белков и жиров. Необходимая энергия, сосредоточенная в этих молекулах, получается путем ступенчатого окисления питательных веществ.

Углеводы служат двум целям: они создают строительные блоки, нужные для биосинтеза, и, кроме того, являются источником энергии, освобождаемой при их окислении.

На рисунке показаны пути обмена глюкозы, приводящие к образованию пировиноградной кислоты. Разрыв связей в шестиуглеродной молекуле глюкозы и образование двух трехуглеродных молекул пировиноградной кислоты происходит в девять стадий (подробнее обсуждение процесса гликолиза можно найти в учебнике биохимии). Каждая стадия катализируется специальным ферментом. В некоторых из стадий используется АТФ, а в других это соединение образуется. Однако суммарно в результате биохимического превращения 1 моля глюкозы в пировиноградную кислоту образуется 2 моля АТФ.

Первая стадия гликолитического обмена состоит в превращении глюкозы в глюкозо-6-фосфат:



Поскольку это эндотермический процесс, он не мог бы происходить в обычных условиях. Однако реакция может осуществляться, если она сопряжена с другой реакцией, экзотермической, а именно с гидролизом АТФ:



$$\Delta G^{0'} = -17,2 \text{ кДж/моль}$$

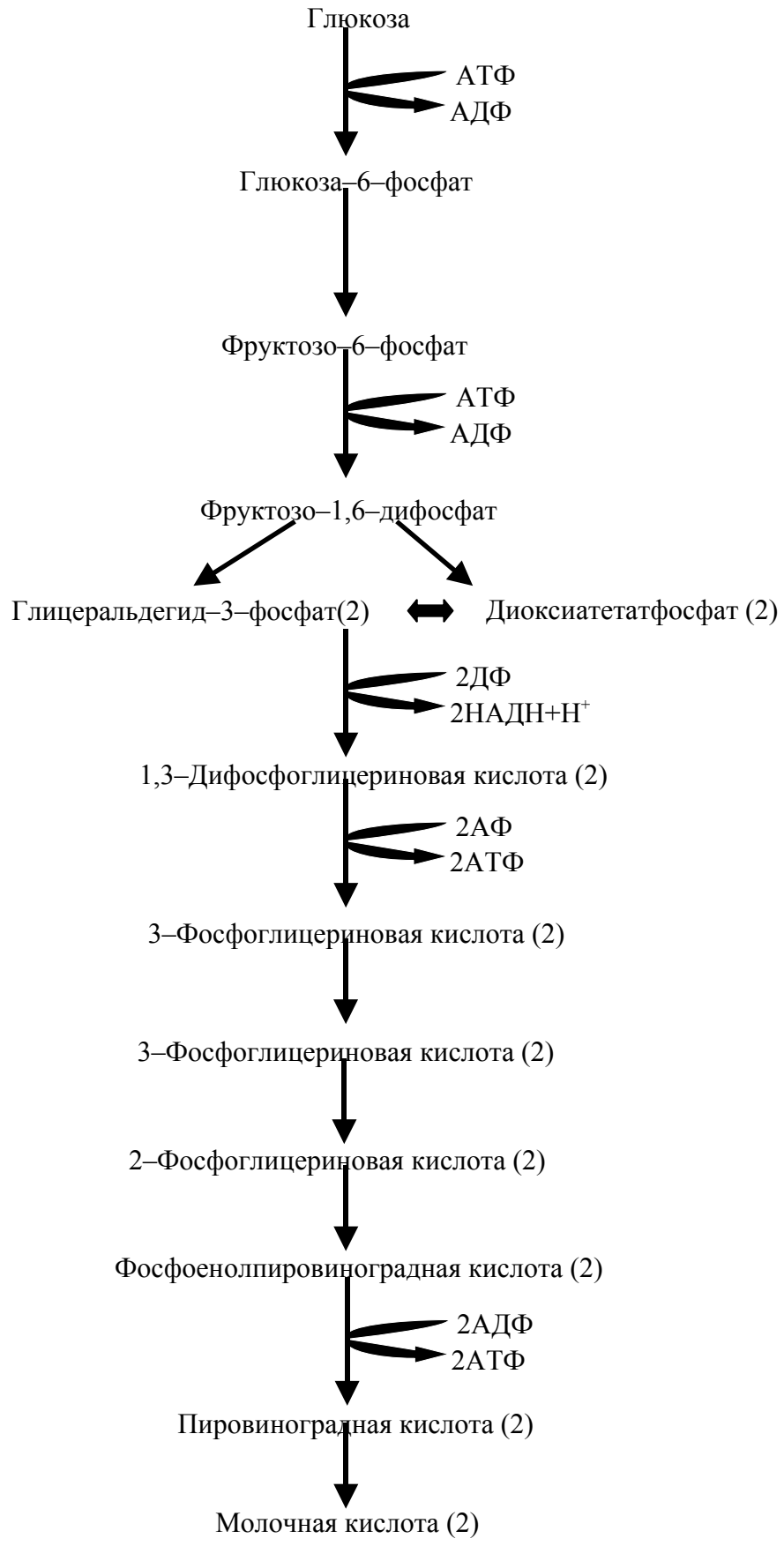


Рисунок 3 – Гликолитический путь обмена

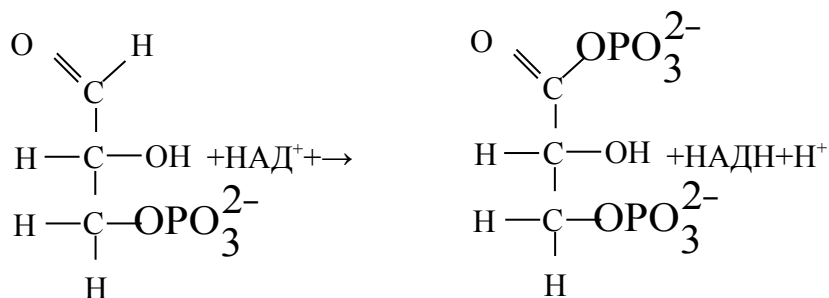
Такая реакция может уже идти самопроизвольно, поскольку  $\Delta G^0$  – большая отрицательная величина.

Приведенная выше реакция – пример, иллюстрирующий важное значение сопряженных реакций в биохимии. Существенно здесь то, что энергетически невыгодная, но необходимая для метаболизма реакция реализуется за счет сопряжения с другой реакцией, в ходе которой освобождается много свободной энергии. Следует заметить, что эти две реакции не могут происходить по отдельности. Именно наличие специального фермента, объединяющего оба процесса в один (в данном случае гекокиназы), делает такое сопряжение возможным.

Другая сопряженная реакция имеет место при образовании фруктозо-1,6-дифосфата из фруктозо-6-фосфата. При этом снова 1 моль АТФ гидролизуются на каждый моль фосфорилированного фруктозо-6-фосфата.

Расход АТФ в этих реакциях с избытком компенсируется последующими стадиями, которые в сумме приводят к образованию 4 молей АТФ. Следовательно, конечным результатом гликолиза является образование 2 молей АТФ. При pH 7,5 и 298K синтез АТФ из АДФ и  $P_n$  сопровождается повышением свободной энергии  $\Delta G^0 = 38,1$  кДж/моль. Следовательно, этот процесс должен быть сопряжен с экзотермической реакцией.

Она состоит в окислении глицеральдегид-3-фосфата в 1,3-дифосфоглицерат:



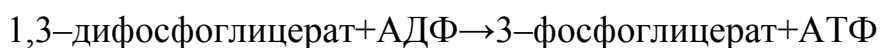
Глицеральдегид-3-фосфат

1,3-дифосфоглицерат

где  $\text{НАД}^+$  и  $\text{НАДН}$  – окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида.  $\text{НАД}^+$  – еще одно биологически важное



соединение, которое выполняет функции переносчика электрона (от глицеральдегида к пировиноградной кислоте). Эта реакция идет с небольшим превышением свободной энергии и поэтому сама по себе не может создавать движущую силу для другого энергетически невыгодного процесса. Однако гидролиз продукта реакции – 1,3 – дифосфоглицерата – процесс сильно экзотермический, в присутствии фермента фосфоглицераткиназы имеем:



$$\Delta G^{\circ} = -18,8 \text{ кДж/моль}$$

Сильное понижение свободной энергии в этом процессе обеспечивает протекание реакции слева направо. Стехиометрия процесса такова, что на каждый моль разложившейся глюкозы образуется 2 моля 1,3-дифосфоглицерата, а следовательно, и 2 моля АТФ. Превращение фосфоенолпировиноградной кислоты в пировиноградную кислоту также осуществляется как сопряженный процесс и сопровождается образованием еще 2 молей АТФ.

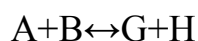
Для последовательности реакций, протекающих при гликолизе, важнее не столько константы равновесия отдельных стадий, сколько константа равновесия всего процесса в целом. Рассмотрим следующие реакции:

$$A+B \leftrightarrow C+D \quad K_1 = \frac{[C][D]}{[A][B]},$$

$$C+D \leftrightarrow E+F \quad K_2 = \frac{[E][F]}{[C][D]},$$

$$E+F \leftrightarrow G+H \quad K_3 = \frac{[G][H]}{[E][F]}.$$

Константа равновесия для суммарного процесса

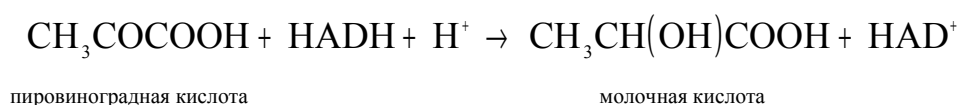


равна

$$K_4 = \frac{[G][H]}{[A][B]} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

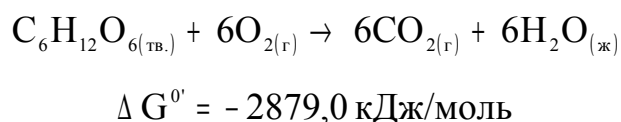
Даже если одна из стадий характеризуется малой константой равновесия, может образоваться заметное количество продукта всей последовательности реакций, при условии что другие константы равновесия обеспечивают направление реакций слева направо. Например, если  $K_1=10^5$ ,  $K_2=10^{-4}$  и  $K_3=10^2$ , то получим  $K_4=10^3$ .

Гликолитический путь обмена – процесс анаэробный, т.е. реакции протекают в отсутствии молекулярного кислорода. Если кислорода нет, то реакция не останавливается на образовании пировиноградной кислоты, и идет еще одна стадия:



Для анаэробных клеток – это конечная стадия обмена. Очевидно, это не слишком эффективный процесс, поскольку из такой сложной органической молекулы, как молочная кислота, можно еще извлечь довольно много свободной энергии. Вероятно, превращение глюкозы в молочную кислоту по гликолитическому пути началось на чрезвычайно ранних этапах эволюции, когда в атмосфере Земли не было или было очень мало молекулярного кислорода. Позже, в результате изменения состава Земли появился аэробный тип обмена. В аэробных клетках молекулярный кислород используется для дальнейшего разложения пировиноградной кислоты до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в другой последовательности реакций (цикл Кребса). В этих реакциях синтезируется дополнительно 36 моль АТФ, так что полное разложение 1 моль глюкозы дает в целом 38 молей АТФ.

Интересно оценить эффективность такого биологического процесса как окисление глюкозы. Как мы уже видели, полное окисление глюкозы на воздухе идет с выделением энергии:



Синтез АТФ из АДФ и  $\text{P}_n$  требует затраты энергии:



Таким образом, эффективность (к.п.д.) биологического разложения

глюкозы до двуокиси углерода и воды равна  $\eta = \frac{38 \cdot 31,4}{2879,0} \cdot 100 = 42 \%$ . Если же

принять во внимание физиологические концентрации различных компонентов, то эффективность оценивается примерно в 60%.

Исключительно высокая эффективность – это, конечно, результат эволюции, продолжавшейся несколько миллиардов лет. По-видимому, в ходе эволюции был достигнут определенный компромисс между тенденцией к повышению к.п.д. и требованием разумной скорости процессов обмена.

## **6 Термодинамика биологических процессов**

### **Общие сведения. Элементы термодинамики необратимых процессов. Качественная и количественная феноменологическая теория развития организмов**

Термодинамика возникла около 250 лет тому назад, когда в результате экспериментов Лавуазье была разрушена теория флогистона Штала. С самого начала своего развития термодинамика использовала данные о теплопродукции мелких животных, полученные с помощью калориметров типа Лавуазье-Лапласа. С тех пор тесная связь термодинамики и биологии никогда не прекращались. Майер и Гельмгольц сформулировал первый закон термодинамики, позднее Рубнер в серии работ показал, что энергия, содержащаяся в пище, разделяется в процессе потребления организмами на три части, сумма которых постоянна: 1) переходящая в тепло и выделяющаяся в среду; 2) запасаемая в клеточном материале; 3) связанная с метаболитами, продуктами жизнедеятельности организмов.

Для живых организмов несомненно справедливо второе начало термодинамики и понятие энтропии. Представление об увеличении или уменьшении энтропии системы мало что дает при характеристике процессов, протекающих в живых системах. Гораздо большее значение имеют такие понятия, как продукция энтропии в системе и поток энтропии из среды. Здесь особенно отчетливо проявляются различия в подходах классической термодинамики и термодинамики необратимых процессов: классическая термодинамика имеет дело с изменением величин (энтропия, объем, масса и т.д.), термодинамика необратимых процессов – со скоростями изменения величин (продукция энтропии, поток энтропии и др.)

Как известно, понятие времени не входит в соотношения классической термодинамики. Поэтому только с созданием термодинамики линейных необратимых процессов, только с введением времени и понятия скоростей

процессов стало возможным использование термодинамики для описания биологических явлений.

Теория, которая легла в основу современной термодинамики линейных необратимых процессов, была создана сравнительно давно (Onsager, 1931). Однако ее быстрое развитие и широкое применение в различных областях химии, физико-химии и физики началось лишь в 60<sup>ые</sup> годы. (Пригожин, 1960; Лыков, Михайлов, 1963; Зотин, 1974 и др.). В основе термодинамики линейных необратимых процессов, кроме уравнений и законов классической термодинамики, лежат следующие положения:

1) линейные законы, согласно которым вблизи от равновесия для необратимых процессов выполняется соотношение:

$$\bar{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \chi_j \quad (i=1, \dots, n) \quad (78)$$

где  $\bar{J}_i$  – удельные термодинамические потоки,

$\chi_j$  – термодинамические силы,

$L_{ij}$  – феноменологические коэффициенты;

2) соотношение взаимности Онзагера, согласно которому перекрестные феноменологические коэффициенты в уравнении (78) равны между собой:

$$L_{ij} = L_{ji}; \quad (79)$$

3) утверждение, согласно которому сумма произведений потоков на силы равна скорости возникновения энтропии в системе:

$$\sigma = \frac{1}{V} \cdot \frac{diS}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \bar{J}_j \cdot \chi_j \quad (80)$$

Уравнение показывает, что протекание необратимых процессов в системе всегда сопровождается возникновением энтропии в результате диссипации энергии.

Экспериментальной основой термодинамики линейных необратимых процессов являются многочисленные законы, устанавливающие пропорциональность между скоростью процесса и силами, вызывающими этот

процесс. Например, закон Фурье связывает тепловой поток с градиентом температуры:

$$Q \sim - \text{grad}T$$

Закон Фика – поток диффундирующего вещества с градиентом концентраций:

$$m_i \sim \text{grad}C_{mi}$$

Закон Ома – силу тока с разностью электрического потенциала:

$$e \sim \text{grad}V$$

Важнейшим понятием термодинамики линейных необратимых процессов является понятие стационарного состояния, которое позволяет значительно расширить область применимости этого раздела термодинамики. В отличие от изолированных систем, которые по мере протекания в ней необратимых процессов приближаются к состоянию равновесия, открытые системы могут достигать не равновесного, а стационарного состояния. Отличие стационарного состояния от равновесного заключается в том, что в этом состоянии макроскопические процессы не прекращаются, как в случае равновесного состояния, а идут с постоянной скоростью. В термодинамике линейных необратимых процессов принимается, что стационарное состояние может быть охарактеризовано экстремальным принципом. В частности, согласно теореме или принципу Пригожина: в стационарном состоянии при фиксированных внешних параметрах, скорость продукции энтропии в системе постоянна по времени и минимальна по величине. Из этой теоремы следует, что если система выведена из стационарного состояния, то она будет изменяться до тех пор, пока удельная скорость продукции энтропии не примет наименьшего значения. Другими словами, эволюция открытой системы к стационарному или равновесному состоянию описывается неравенством:

$$\frac{d\psi}{dt} \leq 0, \quad (81)$$

$$\text{где } \psi = \frac{T}{V} \frac{diS}{dt}, \quad (82)$$

$\psi$  – удельная диссипативная функция системы,

$V$  – объем системы.

Термодинамика линейных необратимых процессов была использована для описания таких явлений, как проницаемость и активный транспорт, мышечное сокращение и процессы возбуждения, развитие и рост животных.

Живые организмы являются открытыми системами, они обмениваются с окружающей средой веществом и энергией. Одной из попыток распространить основные положения термодинамики линейных процессов на явления развития, роста и старения организмов является теория Пригожина и Виам.

Согласно этой теории, к процессам развития и роста животных приложимо соотношение (81) и критерий эволюции термодинамики линейных необратимых процессов (80). Предполагается, что развитие, рост и старение живых организмов представляет собой процесс непрерывного приближения живой системы к конечному стационарному, сопровождающийся уменьшением удельной скорости продукции энтропии, уменьшением удельной диссипативной функции  $\psi$ . Согласно термодинамической теории Пригожина-Виам, во время развития, роста и последующих возрастных изменений организмов происходит непрерывный процесс старения системы, выражающийся в уменьшении удельной диссипативной функции системы. Удельную диссипативную функцию с известным приближением можно приравнять интенсивности теплопродукции ( $\dot{g}$ ) и дыхания ( $\dot{g}_{O_2}$ ) организмов:

$$\psi \approx \dot{g} \approx \dot{g}_{O_2} \quad (82)$$

Положение теории Пригожина-Виам можно свести к утверждению, что во время развития, роста и старения организмов происходит непрерывное снижение интенсивности теплопродукции или дыхания. Имеющиеся в

физиологии данные о скорости теплопродукции и дыхания животных и человека хорошо подтверждают этот вывод.

В обычных условиях покоя животные и человек находятся в стационарном состоянии с минимальной интенсивностью теплопродукции, соответствующей основному обмену. Под воздействием внешних или внутренних факторов организмы могут отклониться от стационарного состояния, а после прекращения действия этих факторов снова вернуться к прежнему состоянию. Одновременно, в соответствии с теорией Пригожина-Виама, в процессе развития, роста и старения происходит непрерывное приближение организмов к конечному стационарному состоянию. Следовательно, организмы характеризуются двумя типами стационарных состояний: одной из них – стационарное состояние в каждый данный момент времени, другое – конечное стационарное состояние, к которому эволюционирует живая система в процессе жизни. Предложено отклонение и приближение живой системы к конечному стационарному состоянию назвать конститутивным процессом, а временное отклонение или приближение системы к текущему стационарному состоянию – индуцибельным. В связи с импульсным воздействием каких-либо факторов на живую систему индуцибельное отклонение от стационарного состояния может быть кратковременным. Исходя из (80) и (82), изменение удельной диссипативной функции системы, связанное с индуцибельно импульсными процессами, будет описываться уравнением:

$$\Psi_i = \sum_{i=1}^i \bar{J}_i \chi_i + \text{Const}, \quad (83)$$

где  $\bar{J}_i$  – удельные потоки, связанные с индуцибельными явлениями;

$\chi_i$  – силы,

$\Psi_i$  – удельная диссипативная функция, связанная с этими потоками.

Индуцибельное отклонение организмов от текущего стационарного состояния под воздействием внешних сил или внутренних причин может сопровождаться переходом системы в новое стационарное состояние без



возвращения к исходному состоянию. Этот процесс называют индуцибельно адаптивным (Зотин., 1974) и он может быть описан уравнением:

$$\Psi_{(a)} = \sum_{a=1}^m \bar{J}_a \chi_a + \text{Const}, \quad (84)$$

где  $\bar{J}_i$  – удельные потоки, связанные с явлением адаптации;

$\chi_a$  и  $\Psi_a$  – связанные с этими потоками силы и удельная диссипативная функция.

Примером этого процесса является переход организма к новому уровню теплопродукции и дыхания при изменении внешней среды (температуры, газового и солевого обмена, давления и т.д.) или при длительных изменениях внутренних параметров системы (патологических, гормональных, нервных и т.д.). В наиболее общей форме можно выделить четыре типа явлений, определяющих удельную диссипативную функцию живых систем: индуцибельно импульсные, и индуцибельно адаптивные, конститутивные процессы и основной обмен. Другими словами, в самом общем виде уравнение для диссипативной функции, которое включает в себя все основные процессы жизни организма, должно иметь вид:

$$\Psi = \Psi_{(0)} + \Psi_{(i)} + \Psi_{(a)} + \Psi_{(k)} \quad (85)$$

В этом уравнении фактически представлена вся термодинамика жизненных процессов, так как оно включает в себя реакции организма на внешние воздействие, адаптацию организма к меняющимся внешним и внутренним условиям, патологические процессы, а также процессы развития, роста и старения.

Эволюция системы к стационарному состоянию определяется:

$$\frac{d\Psi}{dt} \leq 0 \quad (81)$$

Функция внешней диссипации системы не равна удельной диссипативной функции, не константна, но минимальна:

$$\Psi_d \neq \Psi; \Psi_d \neq \text{Const}; \Psi_d^- = \min$$

Эволюция системы к стационарному состоянию определяется выражением

$$\frac{d\bar{\psi}_d}{dt} \leq 0, \text{ где } \bar{\psi}_d(t) = \frac{1}{t} \int_0^t \bar{\psi}_d[\chi_{(t)}] dt \quad (86)$$

средняя величина функции внешней диссипации.

Качественная феноменологическая теория развития организмов базируется на критерии эволюции (86). В основе ее лежит положение, вытекающее из статистической интерпретации функции внешней диссипации и критерия эволюции, согласно которому развитие, рост и старение организмов представляет собой процесс перехода живой системы из менее вероятного состояния к более вероятному. Эта теория имеет чрезвычайно важные следствия основных явлений биологии развития, включая проблему восстановления органов и тканей, злокачественного роста, старения и омоложения.

Существуют различные попытки построить термодинамику нелинейных необратимых процессов. Наиболее обоснованной является попытка (группа Пригожина), в основу которой положен принцип локального равновесия. Однако этот принцип резко ограничивает область применимости локальной теории необратимых процессов, так как допущение локального равновесия возможно только для систем, не слишком далеко уклонившихся от равновесия. Следовательно, локальная теория не способна описывать системы, далекие от равновесия, когда интенсивность необратимых процессов, протекающих в системе, настолько велика, что говорить о локальном равновесии невозможно.

Живые организмы являются системами, далекими от равновесия, поэтому локальная теория не может служить базой для построения термодинамики биологических процессов. Здесь нужна другая термодинамическая теория. Первый вариант такой теории под названием «глобальная теория нелинейных необратимых процессов» представлен в статье Преснова. Она опирается на принцип наименьшей внешней диссипации энергии. Можно надеяться, что на базе глобальной теории в ближайшем

будущем будет построена количественная феноменологическая теория процессов развития, роста и старения организмов, как и феноменологическая теория многих других биологических явлений.

Основной недостаток термодинамического метода, который делает его мало эффективным при анализе проблем биогенеза, заключается в «бесструктурности» термодинамики. Континуальная природа этой науки в ее классической форме выражается в полном пренебрежении вопросами структурообразования, столь важными для биолога. Гленсдорф П. и Пригожин Н\* заметили, что «...классическая термодинамика есть в сущности теория разрушения структур, а производство энтропии можно рассматривать как меру скорости этого разрушения...»

---

\* Гленсдорф П. и Пригожин Н. Термодинамическая теория структур, устойчивости и флуктуации. – М., 1973.

## **7 Информация, термодинамика и конструкция биологических систем**

### **Что такое информация? Информация и энтропия. Сколько стоит биологическая упорядоченность? Смысл биологической упорядоченности**

«Из колоды, содержащей 32 карты, я наугад выбрал одну, и она оказалась дамой пик». «Я взвесил образец на весах с точностью  $\pm 10$  грамм. Вес оказался равным 100 грамм. Я повторил взвешивание на весах с точностью  $\pm 1$  грамм, и вес оказался равным 99 грамм». В каком из этих случаев я получил больше информации? Во всех этих примерах речь идет о получении сообщения, ограничивающего возможность выбора вариантов значения некоторой величины. В этом смысле любое измерение ничем не отличается от получения сообщения по любым каналам связи.

Для упрощенной ситуации: когда может произойти  $1/p$  событий с одинаковыми вероятностями  $P \leq 1$  для каждого из них, количество информации  $I$  определяется формулой

$$I = \log_2 \frac{P_1}{P}, \quad (87)$$

где  $P$  – априорная вероятность некоторого события (то есть вероятность до получения сообщения),

$P_1$  – вероятность после получения сообщения. Если сообщение достоверны и однозначны, то  $P_1=1$  и

$$I = - \log_2 P \quad (88)$$

В качестве единицы информации  $I$  принимают количество информации в достоверном сообщении о событии, априорная вероятность которого равна  $1/2$ . Эта единица получила название «бит» (от английского binary digits).

В первом примере  $I = - \log_2 \left( \frac{1}{32} \right) = 5$  бит. Во втором примере повышение точности измерения в 10 раз приводит к десятикратному сужению

интервала возможных значений измеряемой величины и, следовательно, к уменьшению в 10 раз вероятности получения измеренного значения:

$$I = -\log_2\left(\frac{1}{10}\right) = 3,33 \text{ бит}$$

Пусть задано макроскопическое состояние некоторой системы, то есть с определенной степенью точности указаны значения таких параметров, как объем, давление, температура, химический состав и т.п. Каждому макросостоянию системы соответствует набор микросостояний. В микросостоянии прецизирваны (точно заданы) состояния всех частиц, входящих в систему. Для любой макросистемы при температуре выше абсолютного нуля число микросостояний  $W$ , соответствующее данному макросостоянию, огромно.  $W$  называется статистическим весом или термодинамической вероятностью данного микросостояния. Согласно основному постулату статистической физики, все  $W$  микросостояний, соответствующие одному макросостоянию, имеют одинаковую априорную вероятность. Величина  $W$  непосредственно связана с энтропией. По формуле Планка-Больцмана

$$S = K \ln W, \quad (63)$$

где размерная постоянная Больцмана  $K = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град или  $3,31 \cdot 10^{-24}$  эе (энтропийная единица, 1 эе = 1 кал/град). Рассчитаем, какое количество информации надо получить о системе, находящейся в данном микросостоянии, чтобы однозначно определить ее микросостояние. Иначе говоря, какого количества информации недостает для полного описания системы в заданном макросостоянии?

Пусть микросостояние определено путем измерений или расчетов (на самом деле сделать это нельзя). До определения вероятность того, что макроскопическая система находилась именно в этом микросостоянии, была равна  $1/W$ , а после определения стала равной единице. Полученное количество информации

$$I = -\log_2 \frac{1}{W} = \log_2 W \quad (89)$$

Формулы (63) и (89) совпадают с точностью до постоянного размерного множителя. Величины  $I$  и  $S$  существенно идентичны. Ситуация здесь та же, что и для соотношения между массой и энергией:  $E = mc^2$ , где роль размерного множителя играет  $c^2$ . аналогична ситуация и в случае соотношения между частотой и энергией кванта света, где размерным множителем является постоянная Планка:  $E = \hbar\omega$ . Энтропия системы в данном макросостоянии есть количество информации, недостающее до ее полного описания. Чтобы перейти от количества информации в битах к энтропии в энтропийных единицах, необходимо перейти от логарифма при основании 2 к натуральному логарифму и умножить на  $K$ :

$$S_{(se)} = 2,3 \cdot 10^{-24} I \text{ бит}$$

Почти во всякой книге, посвященной теоретической биологии и биофизике, можно встретить слова об удивительной упорядоченности биологических структур на всех уровнях от макромолекул до человека. Рассуждения об антиэнтропийных тенденциях живого, об антиэнтропийном характере биологической эволюции стали общим местом не только у биологов и философов, но и у физиков. Для утверждения, что упорядоченность одной системы выше, чем другой, нужно эти упорядоченности измерить. Измеримая, выражаемая числом упорядоченность может относиться лишь к макросостоянию системы. Оценим поэтому измерения энтропии, связанные с возникновением биологической организации.

Тело человека содержит примерно  $10^{13}$  клеток. Допустим, что среди них нет ни одной пары одинаковых и что ни одну пару нельзя поменять местами без нарушения функционирования организма. Это значит, что относительное расположение клеток в теле человека однозначно. Количество информации, необходимой для построения такой единственной структуры из  $10^{13}!$  возможных

$$I = \log_2(10^{13}!) = 10^{13} \log_2 10^{13} = 4 \cdot 10^{14} \text{ бит} \quad (90)$$

Отсюда следует, что понижение энтропии при построении организма человека из клеток составит

$$\Delta S = 2 \cdot 10^{-24} \cdot 4 \cdot 10^{14} \approx 10^{-9} \text{ эе} \quad (91)$$

При испарении одного грамма воды энтропия повышается примерно на 1 эе. Таким образом, понижение энтропии при переходе от хаотически расположенных клеток к организму человека численно равно повышению энтропии при испарении  $10^9$  грамм воды. Принятые постулаты об отсутствии одинаковых клеток и о невозможности их перестановок лишь увеличили рассчитанное по формуле (90) количество требуемой информации, так что  $\Delta S$  на самом деле гораздо меньше.

Количество молекул биополимеров (белков, нуклеиновых кислот, полиуглеводов и др.) в одной клетке составляет в среднем  $10^8$ . Допустим снова, что все молекулы различны, а их относительное расположение уникально. Количество информации, необходимой для построения одной клетки из готовых биополимеров,

$$I = 10^8 \log_2 10^8 = 2,6 \cdot 10^9 \text{ бит}, \quad (92)$$

а для всех клеток в организме человека  $2,6 \cdot 10^{22}$  бит, что соответствует понижению энтропии примерно на  $6 \cdot 10^{-2}$  эе.

Организм взрослого человека содержит около 7 кг белков и 150 г ДНК, что соответствует  $\approx 3 \cdot 10^{25}$  аминокислотных и  $\approx 3 \cdot 10^{23}$  нуклеотидных остатков. Для создания единственной последовательности из  $20^3 \cdot 10^{25}$  возможных, для белка необходимо  $\approx 10^{26}$  бит. Для ДНК необходимо  $\approx 6 \cdot 10^{23}$  бит. В пересчете на энтропию получаем для белков и ДНК 300 и 1,4 эе соответственно.

Таким образом, упорядоченность биологической организации человеческого тела «стоит» 301,5 эе и подавляющий вклад вносит упорядоченное распределение аминокислотных остатков в белках. Понижение энтропии при возникновении такой биологической организации с легкостью компенсируется тривиальными химическими и физическими процессами. Повышение энтропии на 300 эе обеспечивается испарением 170 г воды.

Эти оценки показывают, что возникновение и усложнение биологической организации происходит практически «бесплатно». Все

разговоры об антиэнтропийных тенденциях биологической эволюции основаны на недоразумении. Согласно физическим критериям, любая биологическая система упорядочена не больше, чем кусок горной породы того же веса.

Хотя эти оценки не могут быть оспорены, они вызывают чувство неудовлетворенности. Ведь без всяких расчетов поразительная упорядоченность биологических структур и процессов совершенно очевидны. Интуитивно чувствуется, что биоструктуры обладают особой упорядоченностью, измерять которую в энтропийных единицах, конечно, можно, но многого для понимания особенностей живой материи при этом не стоит ожидать.

В основе ощущения особой упорядоченности биологических структур лежит то обстоятельство, что она имеет смысл.

Осмысленно то, что имеет цель.

Исследуя природу, естествоиспытатель задает ей вопросы. При изучении мертвой материи возможны только два принципиальных вопроса: как и почему? Ответ на первый вопрос дают описания строения исследуемых объектов, последовательности событий, с ними происходящих (например, в ходе химических превращений, при прохождении света через различные среды и т.п.). Ответы на второй вопрос дают физические и химические законы. Почему кристалл поваренной соли имеет кубическую структуру с данным расположением ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  друг относительно друга? Ответ: потому что расчет с использованием законов физики показывают, что такая структура соответствует минимуму свободной энергии системы, то есть наиболее стабильна. Кстати, требование минимума свободной энергии значит, что структура кристалла не может быть идеально правильной. Вхождение в уравнение для свободной энергии  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$  члена  $T\Delta S$  приводит к появлению равновесной концентрации дефектов кристаллической решетки.

При исследовании объектов живой природы можно задать третий вопрос: для чего? Возможность задать такой вопрос свидетельствует о том, что живая материя, ее компоненты имеют смысл. Нельзя спросить: для чего



кристалл NaCl имеет кубическую симметрию? Однако можно спросить: для чего молекула гаммаглобулина построена так, а не иначе? И получить ответ: для того чтобы осуществить функции иммунной защиты и предотвращать гибель организма.

Попробуем разобраться в том, что такое «смысл» биологической упорядоченности и какими свойствами должны обладать системы, упорядоченность которых имеет смысл.

Пусть имеется сейф с замком. Есть набор цифр от 0 до 9 и устройство случайного выбора, позволяющее выбрать тройку цифр. Выберем три цифры и введем их в качестве кода в замок сейфа. До этого любые мысленные последовательности из трех цифр ничем друг от друга не отличались. Все они не имели смысла. Введение случайно отобранной тройки цифр в замок сейфа сделало ее осмысленной. Смысл ее заключается в том, что она открывает сейф, а другие нет.

Другой пример возникновения осмысленной упорядоченности. Пусть в обширном водном резервуаре растворено большое количество нуклеотидов – мономеров, из которых построена ДНК. Присутствуют четыре сорта нуклеотидов: на основе аденина (А), гуанина (Г), цитозина (Ц) и тамина (Т). Между нуклеотидами могут идти реакции конденсации с образованием ди-, три- и т.д. полинуклеотидов.

Например,



Скорость распада ди-, три-, ... полинуклеотидов значительно больше скорости их образования, и равновесие в этих реакциях будет сдвинуто в сторону мономеров. Концентрации полинуклеотидов будут невелики и тем меньше, чем длиннее цепочка. Небольшое число полимерных нитей разной длины, которые всегда будут присутствовать в растворе в динамическом равновесии с огромным избытком мономеров, должно иметь совершенно случайные последовательности нуклеотидов (скорости реакций распада и

синтеза для всех нуклеотидов практически одинаковы), и априорные вероятности всех последовательностей будут одинаковы.

Однако благодаря особым химическим свойствам нуклеотидов (возможность образования водородных связей между ними), помимо перечисленных выше реакций образования однонитевых цепочек, могут идти реакции присоединения цепочки других нуклеотидов и образований новой цепочки, связанной с первой. Этот процесс называется матричным синтезом. Последовательность нуклеотидов в новой цепочке полностью определяется последовательностью в исходной цепочке: против А всегда стоит Т, а против Г – Ц:

АТТГЦТАЦГГА...

ТААЦГАТГЦЦТ...

Матричный синтез

Возникающая в результате матричного синтеза молекула двунитевого полимера гораздо стабильнее молекулы однонитевого. По достижении достаточной длины она образует двойную спираль, практически не распадается и может «редублицироваться».

Первая двунитевая молекула образуется в результате случайного и весьма маловероятного процесса: на одной из однонитевых полимерных молекул успевает до ее распада пройти матричный синтез. Последовательность нуклеотидов в однонитевой молекуле могла быть любой. Однако после того, как двунитевая структура образовалась ситуация резко изменилась. Последовательность, реализованная в таком долгоживущем двунитевом полимере, приобрела смысл. Этот смысл состоит в том, что эта последовательность в стабильной и способной к редубликации молекуле существует, а другие возможные последовательности – нет. В системе будет быстро возрастать концентрация полимеров именно с такой, теперь уже особой, последовательностью. Случайные отклонения («ошибки») от «правильной» последовательности будут также воспроизводиться и дадут начало самостоятельным системам, конкурирующим с исходной за наличные запасы

мономеров. Таким образом, благодаря запоминанию случайного выбора возникла упорядоченность, имеющая смысл, возникла система, способная создавать осмысленную информацию.

Системы, создающие осмысленную упорядоченность, обладают одним общим свойством: они содержат компоненты, конструкции, продолжительность жизни которых превышает время одного цикла работы системы. Для системы нуклеиновых кислот это значит, что двунитевой полимер не распадается до редупликации, а для другого примера – что замок сейфа не разрушится до того, как будет испытана хотя бы одна тройка цифр. Требование наличия долгоживущих, медленно релаксирующих конструкций обязательно для живой материи. Нельзя построить живое на основе газовой фазы.

Таким образом, понятие конструкции становится весьма важным при анализе функционирования живых систем и их компонентов.

Термодинамика биологических процессов должна охватить с единой точки зрения все основные биологические явления. Только в этом случае она могла бы послужить надежным фундаментом для теоретической биологии. На данном этапе развития науки основная трудность заключается в отсутствии общепринятой теории нелинейных необратимых процессов. Но даже после завершения термодинамики нелинейных необратимых процессов, начнется начальная фаза построения термодинамики жизненных процессов (Николаев), требующая быстрого развития наук, изучающая процессы регуляции и управления в живых системах и в автоматических устройствах, таких, как теория информации, автоматического регулирования, оптимального управления и т.д. Смыкание этих теорий с термодинамикой даст в конце концов основу для построения общей феноменологической теории, которая явится базой для термодинамики биологических процессов. В настоящее время термодинамику биологических процессов следует рассматривать скорее всего как заявку на будущее.

## **8 Химическая кинетика**

### **Основные понятия химической кинетики.**

### **Химический процесс и его стадии. Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость химической реакции**

Химическая кинетика – учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях развития во времени.

Все химические процессы, наблюдаемые в природе и осуществляемые человеком в его практической деятельности, протекают во времени с определенными скоростями. Часто в химической системе, содержащей исходные химические вещества, могут протекать химические реакции с образованием различных конечных продуктов. Например, из смеси углерода и водорода при определенных условиях (P, T, катализатор) могут быть получены альдегиды, органические кислоты, спирты и различные углеводороды. При осуществлении химического процесса стремятся проводить его так, чтобы выход какого-нибудь продукта был максимальным. Для этого надо создать такие условия, при которых скорость образования необходимого продукта будет значительно больше скоростей всех других возможных реакций.

Направление и глубина химической реакции определяется законами термодинамики. Скорость ее определяется законами химической кинетики.

В последнее десятилетие в значительной мере расширились возможности экспериментального исследования кинетики химических процессов в связи с развитием ряда физических методов (спектроскопических, радиоспектроскопических, позволяющих непосредственно, без проведения сложных химических анализов, наблюдать и регистрировать ход химического превращения). Стали доступны количественному исследованию быстро протекающие химические процессы, заканчивающиеся за малые доли секунды,

вплоть до пикосекундных реакций. Уникальные возможности для исследования сложных химических превращений в многокомпонентных системах открыли газо-жидкостная хроматография и жидкостная хроматография под высоким давлением. Огромное значение для современной химической кинетики имеет интенсивное развитие вычислительной техники, появление быстродействующих электронно-вычислительных машин. Благодаря им ведется статистическая обработка больших массивов экспериментальных данных по кинетике химических превращений, рассчитывается протекание процессов, описываемых системами большого числа дифференциальных и алгебраических уравнений, появилась возможность математического моделирования реакторов.

Наиболее общим кинетическим критериям реакционной способности химической системы является скорость реакции. Она является основным понятием химической кинетики – производная от концентрации (C) по времени  $\frac{dC}{dt}$ .

Химическая реакция (химический процесс) осуществляется не просто путем прямого перехода молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции, а состоит из нескольких стадий. Совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция, называется механизмом или схемой ее.

Количественные характеристики и закономерности протекания химической реакции во времени неразрывно связаны с их механизмом. В этом состоит важнейшее отличие временных (кинетических) характеристик химической реакции от термодинамических характеристик –  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  – не зависящих от пути, по которому протекает химическая реакция. Характерной особенностью большого числа сложных химических реакций, состоящих из нескольких стадий, является образование на некоторых стадиях частиц, расходующихся затем в других стадиях. Это промежуточные частицы. Они могут быть реакционноспособными валентнонасыщенными молекулами

( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ионами ( $\text{HO}_2^-$ ), свободными радикалами ( $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$ ), ионами радикалами ( $\text{O}_2^-$ ).

Различают лабильные промежуточные частицы, количество которых в реакционной смеси на протяжении всей реакции не несколько порядков ниже, чем количество исходных веществ и продуктов реакции, и стабильные промежуточные частицы, содержание которых на некоторых этапах реакции может составлять проценты и даже десятки процентов от взятого количества исходных веществ. Если стабильные промежуточные частицы могут существовать в виде индивидуального химического вещества, то говорят об образовании промежуточного вещества. Например, при окислении  $\text{CH}_4$  наряду с конечными продуктами  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  в системе накапливается формальдегид примерно несколько процентов от  $\text{CH}_4$ . В этой реакции  $\text{HCHO}$  – стабильное промежуточное вещество.

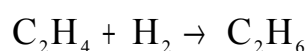
Лабильные промежуточные частицы вследствие малого количества не оказывают влияние на количественную взаимосвязь между расходами исходных веществ и накоплением продуктов реакции. Поэтому удобно объединить несколько стадий в одну, исключая лабильные промежуточные частицы. Если такая частица образуется в одной стадии и расходуется в другой, то уравнения этих стадий можно сложить, получив уравнение исходного процесса.

Процесс, протекающий по нескольким маршрутам, не может быть в принципе описан единым стехиометрическим уравнением с независимыми от условий реакции целочисленными стехиометрическими коэффициентами. Для полного качественного и количественного описания химического процесса наряду со схемой процесса нужно иметь сведения о той системе, в которой протекает изучаемый процесс.

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы называется гомогенной, протекающая на границе раздела фаз, называется гетерогенной. Сложная химическая реакция, в которой одни стадии являются гомогенными, а

другие гетерогенными называется гомогенно-гетерогенной. Примером гомогенной реакции может служить любая реакция в растворе, примером гетерогенной реакции, любая реакция идущая на поверхности твердого катализатора, примерами гомогенно-гетерогенных реакций – некоторые реакции между газами, отдельные стадии которых протекают на стенках реакционного сосуда.

В гетерогенном процессе исходные вещества и продукты реакции могут находиться в одной фазе. Так гидрирование этилена в присутствии металлического никеля



идет на поверхности металла, но оба исходных и продукт образует одну фазу.

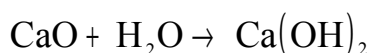
Возможны и такие случаи, когда реагирующие вещества находятся в разных фазах, но реакция между ними является гомогенной. Например, окисление углеводородов в жидкой фазе молекулярным кислородом. Исходные вещества – углеводород и кислород – находятся в разных фазах, но реакция между ними является гомогенной, так как в химическую реакцию вступает растворенный в углеводороде кислород. Гетерогенной является не химическая реакция, а предшествующая ей нехимическая стадия растворения кислорода.

Химические процессы могут быть гомофазными и гетерофазными в зависимости от того, одну или несколько фаз образуют исходные вещества и продукты реакции.

Гомофазным называют процесс, в котором исходные вещества, стабильные промежуточные вещества и продукты реакции находятся в пределе одной фазы.

Гетерофазным называют процесс, в котором исходные вещества, стабильные промежуточные вещества и продукты реакции образуют более чем одну фазу. Понятие гомо- и гетерофазности совершенно независимы от понятия гомо- и гетерогенности. Так нейтрализуя кислоты щелочью является гомогенным гомофазным процессом, гидрирование этилена – гомофазным гетерогенным процессом. Окисление углеводорода в жидкой фазе

молекулярным кислородом представляет собой гомогенный гетерофазный процесс. Наконец гашение извести



Все три компонента образуют отдельные фазы и процесс идет на границе раздела воды и CaO, является гетерогенным гетерофазным процессом.

Важнейшей количественной характеристикой протекания химической реакции во времени является скорость реакции. Понятие скорости реакции должно характеризовать количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени. В сложных реакциях между расходом исходных веществ, накоплением промежуточных веществ и продуктов реакции может не существовать простых стехиометрических соотношений, в общем случае следует говорить не о скорости химического процесса в целом, а о скорости по некоторому определенному компоненту.

В замкнутой системе, где изменение количества вещества происходит только в результате химической реакции, это изменение может быть определено как  $\frac{dn}{dt}$ , где  $n$  – число молей рассматриваемого вещества в момент времени  $t$ . Численное значение этой производной зависит от природы процесса, условий его протекания и от взятого количества исходных веществ.

Влияние последнего фактора на скорость процесса можно исключить, если производную  $\frac{dn}{dt}$  относить к какой-либо величине, характеризующей начальные количества реагентов. Для гомофазных процессов в качестве такой величины обычно используют объем системы ( $V$ ). Таким образом, в замкнутой системе скоростью гомофазного химического процесса по некоторому компоненту называется изменение количества этого компонента в единицу времени в единице объема:

$$W = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (93)$$



Если процесс гомогенен, то изменение в несколько раз объема системы при сохранении всех условий протекания реакции, включая концентрацию реагентов, приведет к пропорциональному изменению актов химического превращения. Число актов химического превращения в единице объема и, тем самым, скорость реакции не изменяется. Следовательно, скорость гомогенного гомофазного химического процесса не зависит от объема реакционной смеси.

В случае гетерогенного гомофазного процесса, идущего на поверхности раздела фаз, изменение объема реагентов само по себе не изменяет числа актов химического превращения. В этом случае скорость реакции обратнопропорциональна объему системы. В то же время увеличение поверхности раздела фаз ( $S$ ) должно привести к увеличению числа актов химического превращения, т.е. к увеличению скорости реакции. Если в системе обеспечено достаточно интенсивное перемешивание и не создается градиента концентрации в пределах реактора, то скорость должна быть пропорциональна  $S$ . В такой системе  $W \sim S/V$ . Скорость может оказаться и не пропорциональной  $S/V$  если в системе возникает градиент концентрации реагентов или продуктов реакции. Поэтому строго можно утверждать лишь, что скорость гетерогенного гомофазного процесса зависит от отношения поверхности фаз, на которой происходит химическое превращение, к объему реакционной смеси.

Если гомофазный процесс протекает при постоянном объеме, то величина  $V$  может быть внесена под знак дифференциала

$$W = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{d}{dt} \cdot \left( \frac{n}{V} \right) = \frac{dC}{dt}, \quad (95)$$

где  $C$  – концентрация вещества.

Таким образом, для гомофазного химического процесса, идущего при постоянном объеме, скоростью процесса по некоторому компоненту называют изменение концентрации этого компонента в единицу времени. Это определение, широко распространенное в научной литературе, не может служить в качестве общего определения понятия скорости. Действительно, если величина  $V$  изменяется по ходу процесса, то

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \cdot \frac{dV}{dt} \neq \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (96)$$

Величина  $\frac{dC}{dt}$  оказывается связанной в этом случае не только с числом актов химического превращения, но и с тем, по какому закону изменяется объем системы.

Размерность скорости реакции есть размерность концентрации, деленной на время. Количество вещества можно представить либо числом частиц, либо числом молей (кмоль). В первом случае единицей измерения концентрации является число частиц (молекул) в  $1\text{ м}^3$  или просто  $\text{м}^{-3}$ , во втором случае единицей измерения концентрации является  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ , что эквивалентно (моль/л), т.е. молярности.

На скорость реакции, прежде всего, влияет концентрация реагирующих веществ. Во многих случаях скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ  $C_i$ , возведенных в соответствующие степени  $n_i$  (это число не следует отождествлять с количеством вещества)

$$W = K \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots, \quad (97)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности – константа скорости реакции; она не зависит от концентрации реагирующих веществ и времени.

Показатели степени  $n_1, n_2, \dots$  определяются по опытным данным. Уравнение (97) называют дифференциальным уравнением скорости химической реакции. Из уравнения вытекает, что при  $C_1=C_2=C_i=1$  скорость реакции численно равна константе скорости (ее называют иногда удельной скоростью).

Сумма  $\sum n_i = n$  называется общим порядком реакции. Показатели степеней  $n_i$ , в которые возводятся концентрации реагирующих веществ в дифференциальном уравнении скорости реакции, определяют порядок реакции по  $i$ -му реагенту. В простых реакциях, протекающих в одну стадию,  $n_i$  – целое, положительное число равное 1, 2, редко 3. В сложных химических процессах  $n_i$  могут быть равны 0, иметь как целочисленные, так и дробные, положительные

и отрицательные значения. Наблюдаемая на опыте скорость химической реакции является совокупностью множества протекающих за единицу времени элементарных химических актов. Элементарным химическим актом называют акт взаимодействия частиц (молекул, ионов, атомов, радикалов и др.), в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений. Число молекул, участвующих в элементарном химическом акте, называют молекулярностью реакции. Молекулярность реакции всегда целое положительное число: 1, 2, реже 3. Элементарных химических актов с одновременным участием 4-х молекул не бывает (очень мала вероятность столкновения 4-х частиц). В простых реакциях, элементарный химический акт в которых протекает в одну стадию, молекулярность совпадает с порядком реакции. В большинстве случаев молекулярность и порядок реакции не совпадают. Совпадение порядка и молекулярности обычно носит случайный характер и ему не следует придавать какого-либо физического смысла. Судить о молекулярности по стехиометрическому уравнению нельзя, между ними нет никакой связи.

С повышением температуры скорость реакции возрастет. Согласно правилу Вант-Гоффа при повышении температуры процесса на  $10^\circ$  скорость реакции в области умеренных температур увеличивается в 2-4 раза.

Аррениус показал, что зависимость константы скорости от температуры может быть выражена уравнением

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (98)$$

где  $E_a$  – энергия активации реакции.

Приняв положение о независимости  $E_a$  от  $T$  и проинтегрировав, получим

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (99)$$

где  $A$  – постоянная интегрирования, предэкспоненциальный множитель.

Определив константы скоростей при нескольких температурах, можно рассчитать  $A$  и  $E_a$ . Из (99) получаем

$$2,3 \lg \frac{K_1}{K_2} = - \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (100)$$

$$E_a = 2,3R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{K_1}{K_2} \quad (101)$$

Определив  $E_a$  по уравнению (101) найдем  $A$ . Уравнение (99) можно записать в линейной форме

$$\lg K = - \frac{E_a}{2,3RT} + \lg A \quad (102)$$

Откладывая на оси абсцисс  $\frac{1}{T}$ , на оси ординат –  $\lg K$  получим прямую.

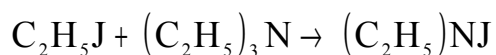
Тангенс угла наклона прямой будет равен

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \gamma &= - \frac{E_a}{2,3R} \\ E_a &= - 2,3R \operatorname{tg} \gamma \end{aligned} \quad (103)$$

Величины  $E_a$  и  $A$  в уравнении Аррениуса мало изменяются с температурной. В небольшом температурном интервале они практически постоянны. В подавляющем большинстве случаев  $E_a > 0$ , однако имеются реакции  $E_a \approx 0$  и даже меньше нуля.

Сильное влияние на скорость химической реакции оказывают некоторые вещества – катализаторы. Катализаторы, образуя с реагентами промежуточные продукты, повышают скорость химических процессов на много порядков, выделяясь в конце реакции в неизменном химическом состоянии. Ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$  и другие в очень незначительных количествах каталитически ускоряют некоторые окислительно-восстановительные реакции. На этом основаны кинетические методы анализа, позволяющие определить эти металлы в количестве  $10^{-12}$ – $10^{-14}$  г. Многотонажные производства ( $NH_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , полимерных материалов, нефти) протекают в присутствии катализаторов. Многие катализаторы обладают свойством селективности.

Большое влияние на скорость химических процессов оказывает среда, в которой протекает реакция. Например, скорость реакции



в нитробензоле почти в 3000 раз больше чем в гексане.

Имеется большая группа химических реакций – окисление молекулярным кислородом, хлорирование и бромирование органических соединений, полимеризация, которые начинаются при наличии инициаторов реакции и протекают по цепному радикальному механизму. Такие реакции называют цепными ( $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ). Под влиянием изучения УФ или видимого участка спектра протекают реакции, получившие название фотохимических реакций.

Итак, главнейшими факторами, определяющими скорость химических реакций является строение реагирующих молекул и их концентрация, температура, среда и катализатор. Для цепных и фотохимических реакций появляются дополнительные факторы – наличие инициатора, характер и интенсивность облучения.

## 9 Основные положения формальной кинетики химических реакций

### Закон действующих масс. Принцип независимости скоростей элементарных химических реакций. Обратимые и необратимые реакции

Метод нахождения уравнений, определяющих скорость химических реакций, в которые в качестве переменных входят только концентрации реагирующих веществ, основанный на использовании постулата химической кинетики, получил название формальной кинетики.

Для элементарной реакции



закон действующих масс в кинетике химических реакций записывается в форме

$$W = K C_1^{\nu_1} \cdot C_2^{\nu_2} \quad (104)$$

Скорость элементарной реакции равна произведению концентраций реагентов, участвующих в химическом акте, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам реакции. Уравнение (104) является основным законом кинетики. Коэффициенты  $\nu_1$  могут принимать только целые положительные значения, равные 1, 2, 3. Часто односторонние реакции могут протекать через стадии образования промежуточных соединений реагирующих молекул с молекулами растворителя или катализатора, с последующим превращением в продукты реакции. Тогда уравнение скорости химической реакции записывают в форме

$$W = K C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2}, \quad (105)$$

где показатели  $n_1$  и  $n_2$  находятся из опытных данных, они могут принимать целые, дробные положительные и отрицательные значения и значения равные нулю.

Уравнение (105), записанное в общем виде

$$W = k \prod C_i^{n_i}, \quad (106)$$

часто называют постулатом химической кинетики.

Физический смысл константы  $K$  можно найти, если задать все концентрации равными единице, то есть

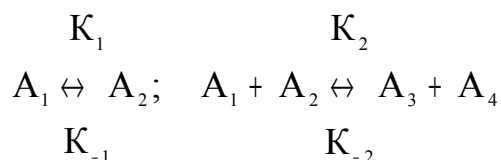
$$C_{A_1} = C_{A_2} = \dots = C_{A_i} = 1$$

При этом условии

$$W=K,$$

то есть константа скорости химической реакции есть скорость химической реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ постоянны и равны единице. Эту величину иногда называют удельной скоростью химической реакции.

Если в системе возможно несколько простых реакций, то каждая из них, независимо от других реакций, будет протекать со скоростью, определяющейся своим дифференциальным уравнением и своей константой скорости. Если в системе протекает несколько химических реакций, в результате которых появляется или исчезает какой-то реагент, то общая скорость реакции по этому реагенту будет равна алгебраической сумме скоростей отдельных реакций. Это положение справедливо для процессов, протекающих как в открытых, так и в закрытых системах. Положение о независимости скоростей химических реакций дает возможность написать для сложного химического процесса систему дифференциальных уравнений, описывающих скорость каждой из возможных простых реакций. Так, например, в двусторонних (обратимых) реакциях



скорость прямой и обратной реакций выражается по основному закону кинетики как скорости независимых реакций:

$$W_1 = K_1 \cdot C_1, \quad W_{-1} = K_{-1} \cdot C_2$$

и

$$W_2 = K_2 \cdot C_1 \cdot C_2, \quad W_{-2} = K_{-2} \cdot C_3 \cdot C_4$$

общая скорость процесса находится как разность скоростей прямой и обратной реакции:

$$W = W_1 - W_{-1} = K_1 C_1 - K_{-1} C_2$$

и

$$W = W_2 - W_{-2} = K_2 C_1 \cdot C_2 - K_{-2} C_3 \cdot C_4$$

Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно и независимо протекают в двух направлениях – прямом и обратном. Через некоторое время после их начала скорости прямой и обратной реакций становятся равными друг другу, и наступает состояние химического равновесия. Обратимая в кинетическом смысле реакция в термодинамическом смысле может протекать необратимо. Для того, чтобы реакцию можно было назвать необратимой в термодинамическом смысле, скорость прямого процесса должна мало отличаться от скорости обратного процесса и, следовательно, процесс в целом должен протекать бесконечно медленно.

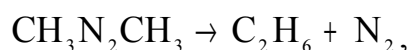
Все реакции обратимы. Однако при определенных условиях реакции могут протекать только в одном направлении до практически полного исчезновения исходных продуктов. Такие реакции называются необратимыми (односторонними). Обычно необратимыми бывают такие реакции, в которых хотя бы один продукт реакции выводится из сферы реакции (выпадает в осадок или выделяется в виде газа). В случае ионных реакций, реакция является практически необратимой, если в результате ее образуется очень мало растворимое или мало диссоциированное вещество.



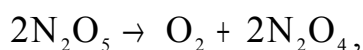
## 10 Кинетика химических реакций в закрытых системах Односторонние реакции первого, второго и n-го порядка. Обратимые реакции первого и второго порядка. Параллельные односторонние реакции

Примером реакций первого порядка могут являться следующие реакции:

разложение азометана



разложение пятиоксида азота



разложение диметилового эфира



В общем виде мономолекулярную одностороннюю (необратимую) реакцию можно записать следующим образом:



В случае мономолекулярного процесса исходные молекулы превращаются независимо от присутствия остальных, то есть превращение молекул А зависит только от их внутреннего состояния. Такой процесс превращения называется спонтанным.

Для реакций, протекающих в закрытой системе, приход А равен нулю. Расход А в системе будет определяться скоростью химической реакции.

Из условия материального баланса реагента А и определения скорости химической реакции при постоянном объеме следует

$$W = v_i^{-1} \frac{dC_i}{dt} = KC_i \text{ или } W = \frac{dx}{dt} = K(C_0 - \chi), \quad (107)$$

где  $\chi$  – количество вещества А, прореагировавшее в единице объема к моменту времени  $t$ , моль.

Разделив переменные и проинтегрировав от  $t=0$  до  $t$ , помня, что  $K$  не зависит от  $t$  и  $C$  и  $\nu_1 = -1$ , получим

$$C = C_0 \cdot e^{-Kt}, \quad (108)$$

$$\chi = C_0 \cdot (1 - e^{-Kt}), \quad (109)$$

где  $C_0$  – концентрация  $A$  при  $t=0$ .

Основной задачей химической кинетики является расчет скоростей реакций и зависимости  $C=f(t)$ . Для этого надо знать константы скоростей реакций, которые определяют из опытных данных. Для реакций первого порядка значения  $K$  могут быть найдены из (105) по скорости химической реакции и концентрации реагирующего вещества в момент времени  $t$ :

$$K = \frac{W_i}{C_i} \quad (110)$$

Из-за трудностей точного установления скорости реакции в момент  $t$  этот метод определения  $K$  не всегда применим. Более удобным является следующий метод определения  $K$ . Из (108) находим

$$K = 2,3t^{-1} \lg \frac{C_0}{C} \quad (111)$$

или

$$K = 2,3 \cdot (t_2 - t_1)^{-1} \lg \left( \frac{C_1}{C_2} \right) \quad (112)$$

По (111) рассчитывают среднее значение  $K$  в интервале времени от  $t_1$  до  $t_2$ . Правильнее определить  $K$  по (112), так как при этом легче обнаружить отклонение констант  $K$  от постоянного значения, если процесс не описывается уравнениями первого порядка.

Уравнение (111) можно записать в форме

$$\lg C = \lg C_0 - Kt/2,3 \quad (113)$$

Откладывая на оси абсцисс  $\lg C$ , на оси ординат –  $t$ , получим прямую. Тангенс

наклона прямой равен  $-\frac{K}{2,3}$ . Из (111) вытекает размерность  $K$  для реакций

первого порядка. Хотя  $K$  не зависит от времени, числовое ее значение зависит от единиц, в которых выражается время ( $[K]=\text{время}^{-1}$ ), так  $K$  в секундах<sup>-1</sup> в 60 раз меньше, чем  $K$ , выраженная в минутах<sup>-1</sup>, и в 3600 раз меньше, чем  $K$ , выраженная в часах<sup>-1</sup> и т.д. Из (111) следует, что в реакциях первого порядка время не зависит от начальной концентрации:

$$t_{1/n} = \frac{2,3}{K} \lg n, \quad (114)$$

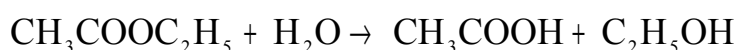
где  $n = C_0/C$

Часто для характеристики скорости реакции используется время половинного превращения  $t_{1/2}$ , называемое периодом полураспада:

$$t_{1/2} = 2,3K^{-1} \lg 2 = 0,693K^{-1} \quad (115)$$

Из (115) следует, что период полураспада в реакциях первого порядка не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества  $C_0$  и определяется только константой скорости реакции  $K$ .

Уравнение первого порядка описывает не только скорости мономолекулярных реакций. Многие простые и сложные реакции протекают по первому порядку. Так, например, скорости реакции гидролиза этилацетата в водной среде



Разложения хлористого финилдиазония в воде



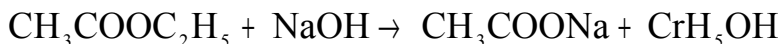
и многих других подобных реакций описываются уравнениями первого порядка. В приведенных примерах это обусловливается тем, что концентрация воды, находящейся в избытке, в ходе реакции остается практически постоянной, поэтому ее можно ввести в константу скорости реакции

$$W = K'(C_{O_1} - x)(C_{O_2} - x) = K \cdot (C_{O_1} - x),$$

где  $K = K'(C_{O_1} - x) = K'C_{O_2}$ ;  $C_{O_2}$  – концентрация воды.

Такие реакции называются псевдомономолекулярными реакциями. По первому порядку протекают многие реакции разложения и изомеризации.

Примером реакции второго порядка в растворе может служить омыление эфира щелочного:



Рассмотрим реакцию, протекающую по уравнению:



Допустим, что в исходный момент времени  $t=0$  в системе имеется  $a$  моль вещества  $A$  и  $b$  моль вещества  $B$ . Пусть к моменту времени  $t$  прореагирует  $x$  моль вещества  $A$ . Из уравнения реакции следует, что при этом прореагирует  $x$  моль вещества  $B$ , то есть к моменту времени  $t$  останутся непрореагировавшими  $(a-x)$  моль вещества  $A$  и  $(b-x)$  моль вещества  $B$ . Если объем системы обозначить через  $V$ , то скорость реакции может быть записана следующим образом:

$$-\frac{d(a-x)}{Vdt} = K \cdot \frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V} \quad (116)$$

Сокращая на  $V$  и дифференцируя, находим

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K'}{V}(a-x)(b-x) \quad (117)$$

Если объем системы постоянен, то  $V$  можно ввести в константу, то есть принять

$$\frac{K'}{V} = K$$

И тогда уравнение (117) запишется проще:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x) \quad (118)$$

Это есть дифференциальное уравнение скорости бимолекулярной необратимой реакции. Разделяя переменные, находим, что

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = Kdt \quad (119)$$

Интегрируя левую часть полученного выражения методом неопределенных коэффициентов, находим

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = Kt + C \quad (120)$$

Константу интегрирования находим из начальных условий, то есть  $t=0$ ,  $x=0$ . Подставляя эти значения в (120), находим

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} = C \quad (121)$$

Подставляя (121) в (120), собирая все логарифмы в один и решая относительно  $K$ , получаем

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{a(b-x)} \quad (122)$$

Из выражения (122) вытекает, что размерность  $K$  в уравнении скорости второго порядка отлична от размерности  $K$  в уравнении скорости реакции первого порядка:

$$[K] = \text{время}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}$$

Если же по условиям опыта  $a=b$ , то дифференциальное уравнение скорости запишется выражением

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2, \quad (123)$$

где  $K = \frac{K'}{V}$  ( $V$  – объем системы). Разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 до  $t$  и соответственно от 0 до  $\chi$ , получим

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (124)$$

Когда количество прореагировавшего вещества станет равно половине исходного, то есть  $\chi = \frac{a}{2}$ , тогда  $t = \tau$  – времени полураспада. Подставляя эти величины в (124), находим

$$\tau = \frac{1}{K \cdot a}, \quad (125)$$

то есть время половинного превращения (полураспада) в случае бимолекулярного процесса обратно пропорционально количеству исходного

вещества. Подставляя в (125) значение  $K$ , согласно выражению  $\left(\frac{K'}{V} = K\right)$ ,

$$\text{замечая, что } \frac{a}{V} = C_0, \text{ можно записать, что } \tau = \frac{1}{K' \cdot C_0} \quad (126)$$

Кинетическое уравнение второго порядка справедливо только для простейшей реакции  $A_1 + A_2 \rightarrow \text{продукты}$ .

Реакции типа, например,  $\partial_1 A_1 + \partial_2 A_2 \rightarrow \text{продукты}$  могут описываться кинетическим уравнением более сложным, чем (122), в том числе и уравнениями второго порядка. Порядок этих реакций не определяется стехиометрией реакции.

Реакции типа



могут протекать по  $n$ -ому порядку;  $n$  может быть целым или дробным числом. Скорость реакции  $n$ -го порядка, когда начальные концентрации реагирующих веществ равны, выражается уравнением

$$W = \partial_i^{-1} \frac{dC_i}{dt} = KC_i^n, \quad (127)$$

Или, полагая  $C_i = C_{0i} - x$  и  $\partial_i = -1$

$$\frac{dx}{dt} = K(C_0 - x)^n, \quad (128)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация любого из реагентов  $A_1, A_2, \dots, A_n$ . Интегрируя от  $t=0$  до  $t()$ , получаем

$$C = \frac{C_0}{[1 + C_0^{n-1}(n-1)Kt]^{\frac{1}{n-1}}}, \quad (129)$$

Из (129) находим

$$K = \frac{1}{(n-1)} \cdot \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{tC_0^{n-1} \cdot C^{n-1}} \quad (130)$$

Уравнение (130) можно записать в форме

$$C^{-(n-1)} = C_0^{-(n-1)} + K(n-1)t \quad (131)$$

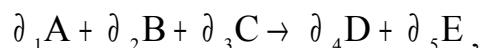
Откладывая на оси ординат значения  $C^{-(n-1)}$ , а на оси абсцисс – время  $t$ , получим прямую линию. Тангенс угла наклона прямой будет равен  $K(n-1)$ .

Для времени половинного превращения из (130) получим

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{K(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}} \quad (132)$$

Уравнения (129)-(132) являются справедливыми для реакций  $n$ -го порядка при любом значении  $n$ , как целом, так и дробном, больше и меньше 0.

Как мы уже отмечали, подавляющее большинство химических реакций протекает по стадиям, поэтому порядок реакции не может быть определен как сумма стехиометрических коэффициентов веществ, вступающих в химическую реакцию. Для определения порядка реакции необходимо сначала установить порядок реакции по каждому веществу, вступающему в реакцию. Сумма порядков реакции по каждому веществу и дает порядок реакции в целом. Чтобы определить порядок по данному веществу необходимо поставить реакцию в такие условия, чтобы изменилась концентрация только данного вещества. Этого можно достичь, взяв все остальные вещества в концентрациях настолько больших, что изменением их со временем можно пренебречь и, следовательно, эти концентрации можно ввести в константу скорости. Тогда для реакции



протекающей при постоянном объеме, можно записать

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A^{n_1},$$

где  $K_1 = K \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}$ , а  $n_1$  – степень, в которой входит в уравнение концентрация 1-го вещества, определяющая порядок реакции по этому веществу.

Порядок по данному веществу можно определить по времени полураспада. Для этого надо провести опыты, задавая в каждом опыте разную исходную концентрацию данного вещества и определить, как зависит время полураспада от количества исходного вещества. Порядок реакции обратно

пропорционален количеству или концентрации исходного вещества в степени, на единицу меньший, чем порядок реакции. Ставя таким образом опыты с каждым веществом, можно определить  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  и т.д. Суммарный порядок реакции будет равен  $n=n_1+n_2+\dots$

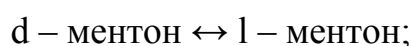
Этот метод особенно удобен для определения порядка реакций, протекающих в газовой фазе.

Иногда порядок реакции можно установить, проверив, какое из уравнений лучше описывает опытные данные. Для этого по опытным значениям концентраций в различные моменты времени рассчитывают константу скорости реакции по уравнению первого, второго и третьего порядка. Можно считать, что уравнение описывает процесс, если полученные по нему значения констант колеблются около какой-то средней величины, и отклонения от среднего значения лежат в пределах возможных ошибок определения.

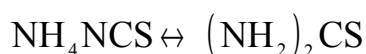
Зависимость концентрации от времени для реакций различных порядков может быть выражена прямой линией, если выбрать соответствующую систему координат. Так, для реакции первого порядка прямая получается в системе координат  $\lg C - t$ , для второго порядка при  $C_{0_1} = C_{0_2}$  в системе  $\frac{1}{C} - t$  и для третьего порядка в системе  $\frac{1}{C^2} - t$ . По тангенсу угла наклона прямых можно определить константу скорости реакции.

Существуют и другие методы.

В качестве примера обратимой реакции первого порядка могут служить реакции взаимного превращения изомеров, например,

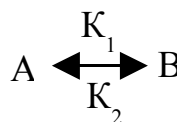


тиоцианата и тиомочевины:



В общем обратимую мономолекулярную реакцию можно записать следующим образом:





Так как реакция одновременно протекает в прямом и обратном направлениях, то ее скорость равна разности скоростей прямой и обратной реакций, каждая из которых является мономолекулярной, то есть

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = K_1(a-x) - K_2(b+x), \quad (133)$$

где  $a$  и  $b$  – исходные количества  $A$  и  $B$ , моль;

$x$  – количество вещества (моль)  $A$ , прореагировавшее к моменту времени  $t$ .

Дифференцируя (133), получаем

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) - K_2(b+x) \quad (134)$$

Раскрывая скобки и вынося за скобки  $K_1+K_2$  получим

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2) \left( \frac{K_1 a - K_2 b}{K_1 + K_2} - x \right) \quad (135)$$

Обозначая

$$\frac{K_1 a - K_2 b}{K_1 + K_2} = A \quad (136)$$

выражение (134) можно записать

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2)(A - x) \quad (137)$$

Разделяя переменные, получим

$$\frac{dx}{A-x} = (K_1 + K_2) dt \quad (138)$$

Интегрируя это выражение в пределах от 0 до  $x$  и соответственно от 0 до  $t$  и решая относительно  $K_1 + K_2$ , получим

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x} \quad (139)$$

Следовательно, для нахождения суммы констант скорости прямой и обратной реакции надо знать  $A$ . Чтобы найти  $A$ , разделим числитель и знаменатель в (136) на  $K_1$  и принимая во внимание, что

$$\frac{K_2}{K_1} = K, \quad (140)$$

где  $K$  – константа равновесия, получим

$$\frac{a - Kb}{1 + K} = A \quad (141)$$

Следовательно, для нахождения величины  $A$  необходимо знать константу равновесия данной реакции.

В момент равновесия скорость прямой и обратной реакции равны, поэтому

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad (142)$$

Подставляя (141) в (134) и отмечая количество вещества  $A$ , превратившееся к моменту достижения равновесия, индексом  $\infty$ , получаем

$$K_1(a - \chi_\infty) - K_2(b + \chi_\infty) = 0 \quad (143)$$

Откуда

$$K = \frac{K_2}{K_1} = \frac{a - \chi_\infty}{b + \chi_\infty} \quad (144)$$

Зная числовое значение  $A$ , можно по уравнению (139) рассчитать сумму констант скоростей  $K_1 + K_2$ ; зная числовое значение константы равновесия и учитывая, что она равна отношению констант скоростей, можно рассчитать каждую константу скорости порознь.

Как видно, расчет скорости реакции основан на принципе независимости прямой и обратной реакции. Скорость убывания концентрации вещества  $A$  равна разности скоростей прямой и обратной реакции, так как в результате прямой реакции концентрация вещества  $A$  убывает, а в результате обратной реакции – наоборот, возрастает. Этот принцип положенный в основу расчета скорости обратимой реакции, имеет более широкое значение. Его в

широком смысле можно сформулировать как принцип независимости различных реакций, протекающих в одной системе или, что то же, принцип сосуществования различных реакций. Согласно этому принципу, если в системе одновременно протекает несколько реакций, то скорость каждой из них прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, и независима от других реакций.

Иногда бывает удобным обратимую мономолекулярную реакцию рассматривать формально как необратимую. Это можно сделать следующим образом. Можно считать, что к концу реакции прореагирует количества исходного вещества, равное  $x_{\infty}$ . Тогда дифференциальное уравнение скорости реакции запишется так

$$\frac{dx}{dt} = K(x_{\infty} - x) \quad (145)$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 до  $x$  соответственно от 0 до  $t$ , получим

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} \quad (146)$$

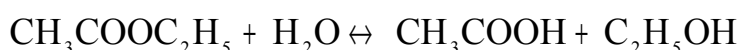
Так как по достижению равновесия  $\frac{dx}{dt} = 0$ , то из (137) вытекает, что

$$A = x_{\infty}, \quad (147)$$

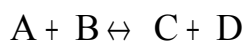
а из сопоставления равенств (145) и (137) с учетом (147) получаем

$$K = K_1 + K_2 \quad (148)$$

Типичным примером обратимой реакции второго порядка может являться реакция омыления сложного эфира или обратная ей реакция этерификации, например



В общем виде бимолекулярную обратимую реакцию можно записать



Скорость бимолекулярной обратимой реакции также будет равна разности прямой и обратной реакции, то есть

$$-\frac{d(a-x)}{Vdt} = K_1' \cdot C_A \cdot C_B - K_2' \cdot C_C \cdot C_D, \quad (149)$$

где  $a$  – исходное количество вещества  $A$ , моль;

$x$  – количество вещества  $A$ , прореагировавшее к моменту времени  $t$ ;

$V$  – объем системы;

$K_1'$  и  $K_2'$  – константы скоростей прямой и обратной реакции;

$C_i$  – концентрация реагирующих веществ к моменту времени  $t$ .

После дифференцирования выражение (149) запишется

$$\frac{dx}{Vdt} = K_1' C_A \cdot C_B - K_2' C_C \cdot C_D \quad (150)$$

Рассмотрим наиболее простой случай, когда число молей исходных веществ в начальный момент времени  $t=0$  ( $a$ ), а для конечных веществ равно нулю. Тогда выражение (150) запишется так:

$$\frac{dx}{Vdt} = K_1' \frac{(a-x)^2}{V^2} - K_2' \frac{x^2}{V^2} \quad (151)$$

или, после сокращения на  $V$ ,

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^2 - K_2 x^2, \quad (152)$$

где

$$K_1 = \frac{K_1'}{V} \text{ и } K_2 = \frac{K_2'}{V}$$

Раскрывая скобки и вынося за скобки  $K_1-K_2$ , получим

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 - K_2) \left\{ x^2 - 2 \frac{K_2 a}{K_1 - K_2} x + \frac{K_1 a^2}{K_1 - K_2} \right\} \quad (153)$$

Выражение в скобках можно представить как произведение двух двучленов

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 - K_2)(m_1 - x)(m_2 - x), \quad (154)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – корни квадратного уравнения, стоящего в фигурных скобках выражения (153); это уравнение может быть записано в форме

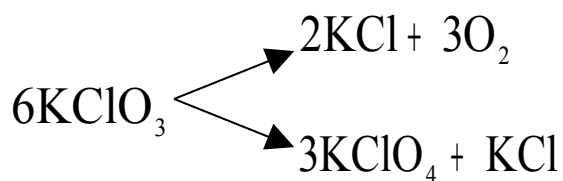
$$x^2 - \frac{2a}{1-K}x + \frac{a^2}{1-K} = 0, \quad (155)$$

где  $K = \frac{K_2}{K_1}$  – константа равновесия.

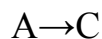
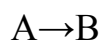
Эти корни будут равны

$$m_{1,2} = \frac{a(1 \pm \sqrt{K})}{1-K} \quad (157)$$

Иногда исходные вещества реагируют в нескольких направлениях. Например, при нитровании фенола сразу получаются три изомера – орто – мета – и пара – нитрофенолы; бертолетова соль при умеренном нагревании разлагается по двум направлениям



Такие реакции называются параллельными. Рассмотрим простейший случай двух параллельных необратимых мономолекулярных реакций



Скорость первой реакции будет

$$\frac{dx_1}{dt} = K_1(a - x), \quad (158)$$

а скорость второй

$$\frac{dx_2}{dt} = K_2(a - x), \quad (159)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – число молей B и C, образовавшихся к моменту времени t;

$x = x_1 + x_2$  – общее число молей A, превратившиеся к моменту времени t;

$K_1$  и  $K_2$  – константы скоростей первой и второй реакции.

Скорость превращения А по двум направлениям будет равна сумме скоростей по каждому направлению, то есть

$$\frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (160)$$

Пользуясь выражениями (158), (159) и (160), находим

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a - x) + K_2(a - x) \quad (161)$$

или

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2)(a - x) \quad (162)$$

Интегрирование уравнение (162) дает

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (163)$$

Сравнивая уравнение (163) с уравнением для мономолекулярной реакции (111), видим, что все различие между ними сводится к тому, что в уравнении (163) в левой части стоит сумма констант скоростей обеих последовательных реакций. В случае трех параллельных мономолекулярных реакций в левой части уравнения стояла бы сумма трех констант.

В случае двух параллельных необратимых биомолекулярных реакций получаем уравнение

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2)(a - x)(b - x) \quad (164)$$

Интегрирование которого дает

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{(a - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} \quad (165)$$

Уравнение (163) и (165) дают возможность определить сумму констант скоростей. Если же возникает необходимость рассчитать каждую константу, то нужно иметь еще одно уравнение, в которое вводили бы эти константы. Получение этого уравнения покажем на примере двух параллельных необратимых мономолекулярных реакций. Разделив (158) на (159), получим

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{K_1}{K_2} \quad (166)$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от 0 до  $x_1$ , и соответственно от 0 до  $x_2$  дает

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{K_1}{K_2} \quad (167)$$

Определив в какой-нибудь момент времени количества веществ В и С, равные  $x_1$  и  $x_2$ , мы получим отношение констант скоростей обеих последовательных реакций и, следовательно, решая (167) совместно с (163), получим возможность рассчитать каждую константу порознь.

## Список использованных источников

- 1 **Андреев, В. М.** Критические явления в открытых системах / В.М. Андреев // Физ. химии. – 1962. – №36. – С.42-52.
- 2 **Антонов, В. Ф.** Термодинамика биологических систем / В.Ф. Антонов // Биофизика: Сб. – М.: Высшая школа, 1968. – С.13-47.
- 3 **Бахарева, И. Ф.** Экстремальные свойства энтропии стационарного состояния линейных систем / И.Ф. Бахарева // Физическая химия. – 1974. – №48. – С.2727 – 2731.
- 4 **Бахарева, И. Ф.** Стохастическая интерпретация уравнений нелинейной неравновесной термодинамики / И.Ф. Бахарева, А.А. Бирков // Физическая химия. – 1974. – №48. – С.1959-1964.
- 5 **Беркинблит, М. Б.** О применении теоремы Пригожина к процессу эмбриогенеза и к эволюции / М.Б. Беркинблит // Биофизика. – 1965. – №10. – С.1103-1105.
- 6 **Бриллюен, Л.** Термодинамика, статистика и информация / Л. Бриллюен // Успехи физических наук. – 1962. – №77. – С.337-352.
- 7 **Зотин, А. И.,** Термодинамический подход к проблемам развития, роста и старения / А.И. Зотин. – М.: Наука, 1974.
- 8 **Зотин, А. И.,** Феноменологическая теория роста. / А.И. Зотин, Р.С. Зотина // Количественные аспекты роста организмов: сб. – М.: Наука, 1975. – С.57-68.
- 9 **Рубин, А. Б.** Термодинамика биологических процессов / А.Б. Рубин – М.: Изд-во МГУ, 1984. – 283 с.
- 10 **Волькенштейн, М. В.** Энтропия и информация / М.В. Волькенштейн – М.: Наука, 1986. – 192 с.
- 11 **Бриллюен, Л.** Наука и теория информации / Л. Бриллюен – М.: Физмат, 1998. – 190 с.
- 12 **Кастлер, Г.** Возникновение биологической организации / Г. Кастлер. – М.: Мир, 1967.



13 **Стромберг, А.Г.** Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко.  
– М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.

14 **Краснов, К. С.** Физическая химия / К. С. Краснов. – М.: Высшая  
школа, 1995. Кн. 1 – 512 с., кн. 2 – 319 с.

15 **Николаев, Л. А.** Физическая химия / Л. А. Николаев. – М.: Высшая  
школа, 1979. – 371 с.