

Лекция 3

Термодинамика химического
равновесия

План лекции

- Понятие о химическом равновесии
- Кинетический вывод константы равновесия
- Понятие о химическом потенциале
- Термодинамический вывод константы равновесия
- Уравнение изотермы химической реакции
- Уравнения изобары и изохоры химической реакции

Направление и предел самопроизвольного протекания процесса в термодинамических системах

- В общем случае направление и предел самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяет принцип минимума свободной энергии: **«самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения»**

- Для закрытых систем, находящихся в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях под свободной энергией понимают энергии Гиббса и энергии Гельмгольца, соответственно.
- Протекание самопроизвольного процесса в закрытой системе сопровождается уменьшением свободной энергии системы ($dG < 0$; $dF < 0$).
- Очевидно, что рано или поздно система достигнет минимума свободной энергии. Таким образом, минимальное значение энергии Гиббса или энергии Гельмгольца является условием термодинамического равновесия в закрытой системе:
 - T и $p = \text{const}$: $\Delta G = 0$; $dG = 0$
 - V и $T = \text{const}$: $\Delta F = 0$; $dF = 0$

- Состояние системы с минимальной свободной энергией есть состояние термодинамического равновесия.
- Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причём, эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.
- Учение о равновесных состояниях – один из разделов термодинамики. Мы будем рассматривать частный случай термодинамического равновесия – химическое равновесие.

- Известно, что многие химические реакции являются обратимыми, т.е. могут одновременно протекать в обоих направлениях – прямом и обратном.
- Если проводить обратимую реакцию в закрытой системе, то через некоторое время система придёт в состояние химического равновесия – концентрации всех реагирующих веществ перестанут изменяться во времени.
- Необходимо отметить, что достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса, химическое равновесие является **динамическим**, то есть, соответствует одновременному протеканию процессов в противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Химическое равновесие является **подвижным** – всякое бесконечно малое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает бесконечно малое изменение состояния системы; после прекращения внешнего воздействия система возвращается в равновесное состояние.

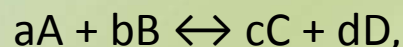
- Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая может быть выражена через равновесные концентрации C_i или парциальное давление P_i реагирующих веществ.
- Для некоторой реакции:
- $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
- Соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:
- $K_C = (C_C^c \cdot C_D^d) / (C_A^a \cdot C_B^b) \quad (1),$
- $K_P = (P_C^c \cdot P_D^d) / (P_A^a \cdot P_B^b) \quad (2).$

- Следует отметить, что в уравнениях (1) и (2) фигурируют не просто концентрации и давления, а отношения истинной концентрации или истинного давления к концентрации или к давлению в стандартном состоянии (в нашем случае, к концентрации 1 моль / дм³ или к давлению $1,013 \cdot 10^5$ Па). Именно поэтому константа равновесия является безразмерной величиной.
- Константа равновесия есть характерная величина для каждой обратимой химической реакции; величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

- Уравнение (1) и (2) являются выражением закона действующих масс (закон Гульдберга-Вааге):
- *«В состоянии равновесия отношение произведения равновесных концентраций (парциальных давлений) продуктов реакции к произведению равновесных концентраций (парциальных давлений) исходных веществ есть величина постоянная при данной температуре»*

Кинетический вывод закона действующих масс

Экспериментально установлено, что во многих случаях скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Если между веществами А и В происходит обратимая реакция и при этом образуются вещества С и D.



то скорость прямой реакции можно определить из следующего соотношения:

$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (1),$$

где k_1 – константа скорости реакции; C_A^a и C_B^b – концентрации веществ А и В в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, в данный момент времени.

По мере развития химической реакции концентрации веществ А и В уменьшаются, а веществ С и D – увеличиваются. При этом скорость обратной реакции возрастает и определяется по уравнению

$$v_{\text{обр}} = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d \quad (2),$$

где k_2 – константа скорости обратной реакции; C_C^c и C_D^d – концентрации веществ С и D в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, в данный момент времени.

- До наступления равновесия суммарная скорость реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций. Равновесие наступает в тот момент, когда

- $k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d$ (3)

- или

- $k_1/k_2 = (C_C^c \cdot C_D^d) / (C_A^a \cdot C_B^b) = K_C$ (4),

- где K_C – константа равновесия реакции, зависящая от природы веществ и температуры и не зависящая от концентрации реагирующих веществ.

- Концентрации газообразных веществ можно заменить соответствующими парциальными давлениями, при этом константа равновесия обозначается K_p :
- $K_p = (P_C^c \cdot P_D^d) / (P_A^a \cdot P_B^b)$ (5)
- Константы K_C и K_p для одной и той же реакции численно не равны, между ними существует следующая зависимость:
- $K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$ (6)
- Или
- $K_C = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$, (7)
- где Δn – приращение числа молей газообразных веществ.

Взаимосвязь между K_C и K_p

Из газового закона: $pV = nRT$

Концентрация: $C = n/V$

Тогда: $C = p/(RT)$

Выразим концентрацию через давление и температуру в уравнении для вычисления K_C :

$$K_C = (C_C^c \cdot C_D^d) / (C_A^a \cdot C_B^b)$$

$$K_C = (p_C^c \cdot p_D^d) / (p_A^a \cdot p_B^b) \cdot ([RT]^{a+b}) / ([RT]^{c+d})$$

$$K_C = K_p \cdot [RT]^{a+b-c-d}$$

Для простой реакции степени равны коэффициентам.

Тогда:

$$K_C = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$$

и

$$K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Если количество газообразных веществ возрастает, K_p больше, чем K_C .

- Из уравнений (6) и (7) видно, что в общем случае $K_C \neq K_p$.
- При $\Delta n > 0$, $K_p > K_C$.
- при $\Delta n < 0$, $K_C > K_p$.
- На основании закона действующих масс можно установить значения констант равновесия *только для идеальных газов и идеальных растворов*. Для реальных газов и растворов при расчёте констант равновесия вводят поправочные коэффициенты, называемые активностями и летучестями, соответственно (K_a , K_f).

- Приведенный вывод выражения для константы равновесия, однако, исходит из ложной в общем случае посылки, что скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Как известно, в общем случае, показатель степени при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении реакции не совпадает со стехиометрическими коэффициентами.

Термодинамический вывод выражения для константы равновесия

- Для термодинамического вывода выражения константы равновесия необходимо ввести понятие «*химический потенциал*».
- До сих пор мы рассматривали случаи, в которых *изменение энергии системы* было следствием сообщения или отнятия теплоты или результатом совершения работы. В *открытых* же системах масса и состав могут изменяться. *В закрытых системах за счёт химической реакции* изменяется состав, но не масса. Ясно, что появление в системе некоторого количества вещества или удаление его из системы должно сказаться на запасе энергии системы. Поэтому энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, энтальпия и внутренняя энергия являются также функцией количества образующих данную систему индивидуальных компонентов.

- Рассмотрим это на примере энергии Гиббса:
- $G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$,
- где n_1, n_2, \dots, n_k – это число молей 1, 2, ... k-го компонента.
- Поэтому полный дифференциал энергии Гиббса dG будет складываться не только из изменения энергии Гиббса в результате изменения давления и температуры (на dp и dT , соответственно), но и из изменения энергии Гиббса в результате изменения числа молей каждого компонента (1-го на dn_1 , 2-го на dn_2 , k-го на dn_k).

- $dG = (\partial G/\partial p)_{T,n_1,n_2,\dots,n_k} \cdot dp + (\partial G/\partial T)_{p,n_1,n_2,\dots,n_k} \cdot dT$
 $+ (\partial G/\partial n_1)_{T,p,n_2,\dots,n_k} \cdot dn_1 + (\partial G/\partial n_2)_{T,p,n_1,n_3,\dots,n_k} \cdot dn_2 +$
 $(\partial G/\partial n_k)_{T,p,n_1,n_2,\dots,n_{(k-1)}} \cdot dn_k,$

либо

- $dG = (\partial G/\partial p)_{T,n_1,n_2,\dots,n_k} \cdot dp + (\partial G/\partial T)_{p,n_1,n_2,\dots,n_k} \cdot dT$
 $+ \sum (\partial G/\partial n_i)_{T,p,j \neq i} \cdot dn_i$

(индекс $j \neq i$ – постоянное количество всех dn_j компонентов, кроме n_i)

Обозначим частную производную энергии Гиббса по количеству i -го вещества при постоянных давлении, температуре и количествах всех остальных веществ

$$(\partial G/\partial n_i)_{T,p,j \neq i} = \mu_i$$

и назовем химическим потенциалом i -го компонента в системе данного состава

- Величина μ_i представляет собой бесконечно малое изменение энергии Гиббса, которое происходит в результате изменения количества молей данного i -го компонента на бесконечно малую величину dn_i при постоянных давлении, температуре и числах молей всех других компонентов, кроме i -го. Но, поскольку dn_i бесконечно мало, а числа молей всех других компонентов, кроме i -го, не меняются, то можно считать, что i -ый компонент добавляется в систему при **постоянном составе системы**. Часто химический потенциал μ_i относят к 1 молю добавляемого компонента, отсюда можно сформулировать физический смысл химического потенциала.

Физический смысл химического потенциала

- Это изменение энергии Гиббса однородной многокомпонентной системы при добавлении к ней 1 моля данного компонента при постоянных давлении, температуре и составе системы (то есть, добавление должно происходить при бесконечно больших количествах всех компонентов, чтобы состав системы не изменился).

- Идентифицируем частные производные по давлению и температуре, проведя некоторые преобразования основных определений G , H , U и S для системы постоянного состава (все n_i постоянны, т.е. $dn_i = 0$).
- Во-первых, $G = H - TS$ (по определению) (1),
- так что $dG = dH - TdS - SdT$ (2).
- Поскольку $H = U + pV$ (по определению), (3)
- $dH = dU + pdV + Vdp$ (4)
- и, следовательно, $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$ (5).
- Для обратимого процесса $dS = \delta Q/T$ (по определению) (6)
- и $\delta Q = dU + pdV$, или $dU = \delta Q - pdV$ (7),
- так что $dG = \delta Q - pdV + pdV + Vdp - T(\delta Q/T) - SdT$ (8)
- или просто
- $dG = Vdp - SdT$ (9)

- Из уравнения (9) можно легко найти искомые частные производные:

- $(\partial G/\partial p)_{T,n_1,n_2,\dots,n_k} = V$ (10)

- $(\partial G/\partial T)_{p,n_1,n_2,\dots,n_k} = -S$ (11)

- Теперь уравнение

- $dG = (\partial G/\partial p)_{T,n_1,n_2,\dots,n_k} \cdot dp + (\partial G/\partial T)_{p,n_1,n_2,\dots,n_k} \cdot dT + \sum (\partial G/\partial n_i)_{T,p,j \neq i} \cdot dn_i$

- запишем в более краткой форме:

- $dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i \cdot dn_i$ (12)

- Из уравнения (12) следует, что при $p = \text{const}$ ($dp = 0$) и $T = \text{const}$ ($dT = 0$)

- $dG = \sum \mu_i \cdot dn_i$ (13)

- и, следовательно,

- $G = \sum n_i \cdot \mu_i$ (14)

Химический потенциал

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C$$

Изотермическое увеличение давления

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = Vdp \quad \text{и} \quad \Delta G = \int_{p^0}^p Vdp$$

$$\Delta G = RT \int_{p^0}^p dp/p = RT \cdot \ln(p/p^0)$$

$$\text{Так как } p = CRT, \quad \Delta G = RT \cdot \ln(CRT/C^0RT) = RT \cdot \ln(C/C^0)$$

Если изначальная концентрация равна 1 моль/л, то

$$\Delta G = RT \cdot \ln C$$

А теперь представим, что увеличение давления газа произошло не по причине сжатия контейнера, а по причине увеличения его количества в том же объёме:

$$\Delta G = \mu_i - \mu_i^0$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C$$

Химический потенциал

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C$$

Смешение двух идеальных газов

$$\Delta S = R \ln(V_2/V_1)$$

Из газового закона: $V = (RT)/p$

$$\Delta S = R \ln(p_1/p_2)$$

Поскольку $p = CRT$,

$$\Delta S = R \ln(C_1/C_2) = -R \ln(C_2/C_1)$$

Если начальная концентрация была равна 1 моль/л,
то ΔS смешения газа до новой концентрации (C) составит: $-R \ln C$.

$$\Delta G_{\text{смешения}} = \Delta H_{\text{смешения}} - T \cdot \Delta S_{\text{смешения}} = -T \cdot \Delta S_{\text{смешения}} = RT \ln C$$

Таким образом, второе слагаемое в уравнении для вычисления химического потенциала – это $\Delta S_{\text{смешения}}$, умноженная на абсолютную температуру.

Чем больше концентрация, тем выше химический потенциал.

Система же стремится к минимуму свободной энергии.

- Общая свободная энергия системы представляет собой сумму числа молей каждого компонента, умноженных на свободную энергию моля компонента (т.е. химический потенциал) при указанной концентрации.
- Легко можно установить зависимость μ_i от концентрации i -го компонента:
- $$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (15)$$
- Где C_i – молярная концентрация i -го компонента, μ_i^0 соответствует химическому потенциалу растворенного вещества, который должен был бы наблюдаться в растворах с единичной концентрацией i -го компонента.
- Для равновесной обратимой химической реакции
- $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$
- Можно утверждать, что в состоянии равновесия (p и $T = \text{const}$) суммарная энергия Гиббса продуктов реакции равна суммарной энергии Гиббса реагентов, поскольку в противном случае равновесие сдвигается в ту или иную сторону:
- $$G_A + G_B = G_C + G_D \quad (16)$$
- Подставляя уравнение (14) в уравнение (16) находим, что
- $$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D \quad (17)$$

- а после подстановки уравнения (15) в уравнение (17) получаем
- $a[\mu^0_A + RT\ln C_A] + b[\mu^0_B + RT\ln C_B] =$
 $= c[\mu^0_C + RT\ln C_C] + d[\mu^0_D + RT\ln C_D],$
- или
- $c\mu^0_C + d\mu^0_D - a\mu^0_A - b\mu^0_B =$
 $= RT[-c\ln C_C - d\ln C_D + a\ln C_A + b\ln C_B]$
- $(G^0_C + G^0_D) - (G^0_A + G^0_B) =$
 $= -RT[\ln C_C^c + \ln C_D^d - \ln C_A^a - \ln C_B^b]$
- $G^0_{\text{продукты}} - G^0_{\text{реагенты}} =$
 $= \Delta G^0 = -RT\ln[(C_C^c \cdot C_D^d)/(C_A^a \cdot C_B^b)] \quad (18)$

- Основной смысл уравнения (18) состоит в том, что поскольку левая часть уравнения постоянна (то есть, не зависит от концентрации), то и правая часть должна также не зависеть от общих концентраций всех веществ, участвующих в реакции.
- Следовательно, для обозначения выражения в скобках в уравнении (18) можно ввести новую величину – константу равновесия:
- $K_{\text{равн}} = (C_C^c \cdot C_D^d) / (C_A^a \cdot C_B^b)$, (p и T = const)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}$$

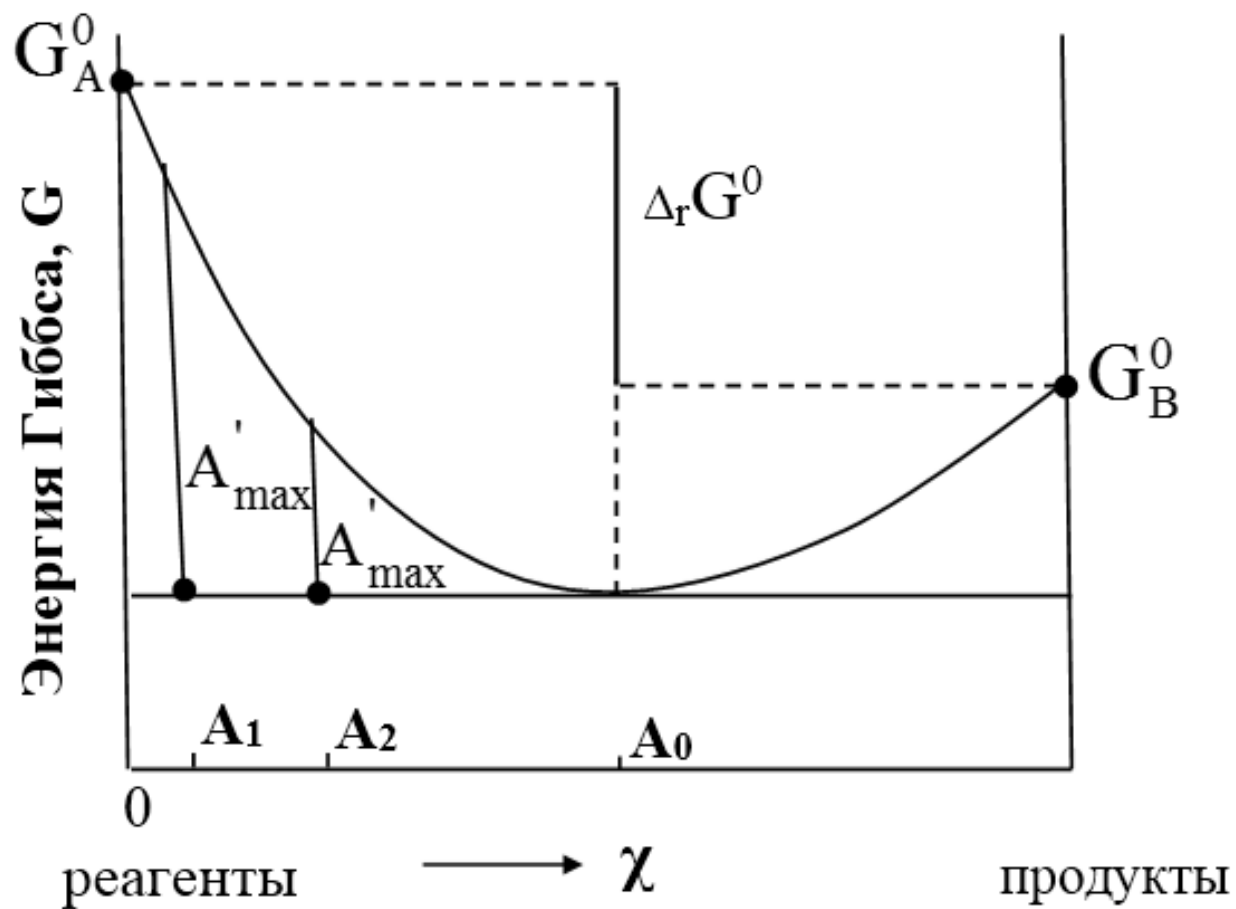
Уравнение изотермы химической реакции

- Это уравнение легко получить используя следующее соотношение:
- $\Delta G = \sum \mu_i \cdot n_i$ - сумма энергий Гиббса n_i молей i -ых компонентов.
- $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$ - химический потенциал i -ого компонента с концентрацией C_i , где C_i – начальная концентрация i -ого компонента.
- Рассмотрим реакцию:
- $aA + bB \leftrightarrow dD + eE$
- $\Delta G = \sum n_i \mu_i^0 + \sum n_i RT \ln C_i = \sum n_i \mu_i^0 + RT \ln C_i^{n_i} =$
- $= \sum n_i \mu_i^0 + RT \ln (C_E^e \cdot C_D^d) / (C_A^a \cdot C_B^b)$
- Но $\Delta G^0 = \sum \mu_i \cdot n_i$,
- Поэтому,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (C_E^e \cdot C_D^d) / (C_A^a \cdot C_B^b)$$

- В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, тогда
- $\Delta G^0 = -RT \ln K_C$
- Здесь ΔG – изменение энергии Гиббса при протекании одного пробега реакции при заданных температуре, давлении и определенном составе системе; ΔG^0 – стандартное изменение энергии Гиббса на пути от системы, состоящей из реагентов, до установления химического равновесия.
- $\Delta G = RT(\ln[(C^e_E \cdot C^d_D)/(C^a_A \cdot C^b_B)] - \ln K_C)$

Уравнение изотермы химической реакции



Химический потенциал –
величина, без которой
невозможно объяснить с точки
зрения термодинамики, почему
реакция не идёт до конца,
несмотря на $\Delta G_r^0 < 0$

Ключевой момент для понимания – величина
энтропии *смеси* (реагентов и продуктов)

Почему процесс с $\Delta G^0_r < 0$ не идёт до конца?

В простом расчёте ΔG^0_r химической реакции все вещества берутся в количествах, равных стехиометрическим коэффициентам.

При увеличении концентрации продуктов реакции возрастают их химические потенциалы ($\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C$).

Энтропия в системе из продуктов и реагентов, как правило, выше, чем в системе, состоящей только из продуктов.

Анализ уравнения изотермы

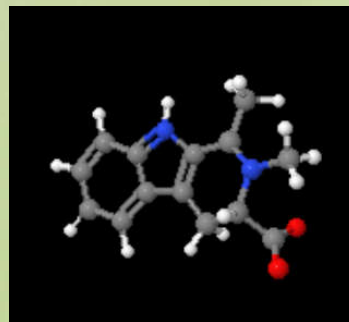
$$\Delta G = RT(\ln[(C_E^e \cdot C_D^d)/(C_A^a \cdot C_B^b)] - \ln K_C)$$

- 1) $\ln[(C_E^e \cdot C_D^d)/(C_A^a \cdot C_B^b)] < \ln K$.
- Следовательно, $\Delta G < 0$. В системе термодинамически возможно самопроизвольное протекание прямой реакции при указанных выше условиях.
- 2) $\ln[(C_E^e \cdot C_D^d)/(C_A^a \cdot C_B^b)] > \ln K$.
- Следовательно, $\Delta G > 0$. В этом случае в системе термодинамически возможно самопроизвольное протекание обратной реакции при указанных выше условиях.
- 3) $\ln[(C_E^e \cdot C_D^d)/(C_A^a \cdot C_B^b)] = \ln K$.
- Следовательно, $\Delta G = 0$. Данная система будет находиться в состоянии химического равновесия.
- Из анализа уравнения изотермы химической реакции видно, что меняя начальные концентрации (парциальные давления) веществ, в принципе, можно менять и направление протекания реакции.

Молекулярный докинг



+



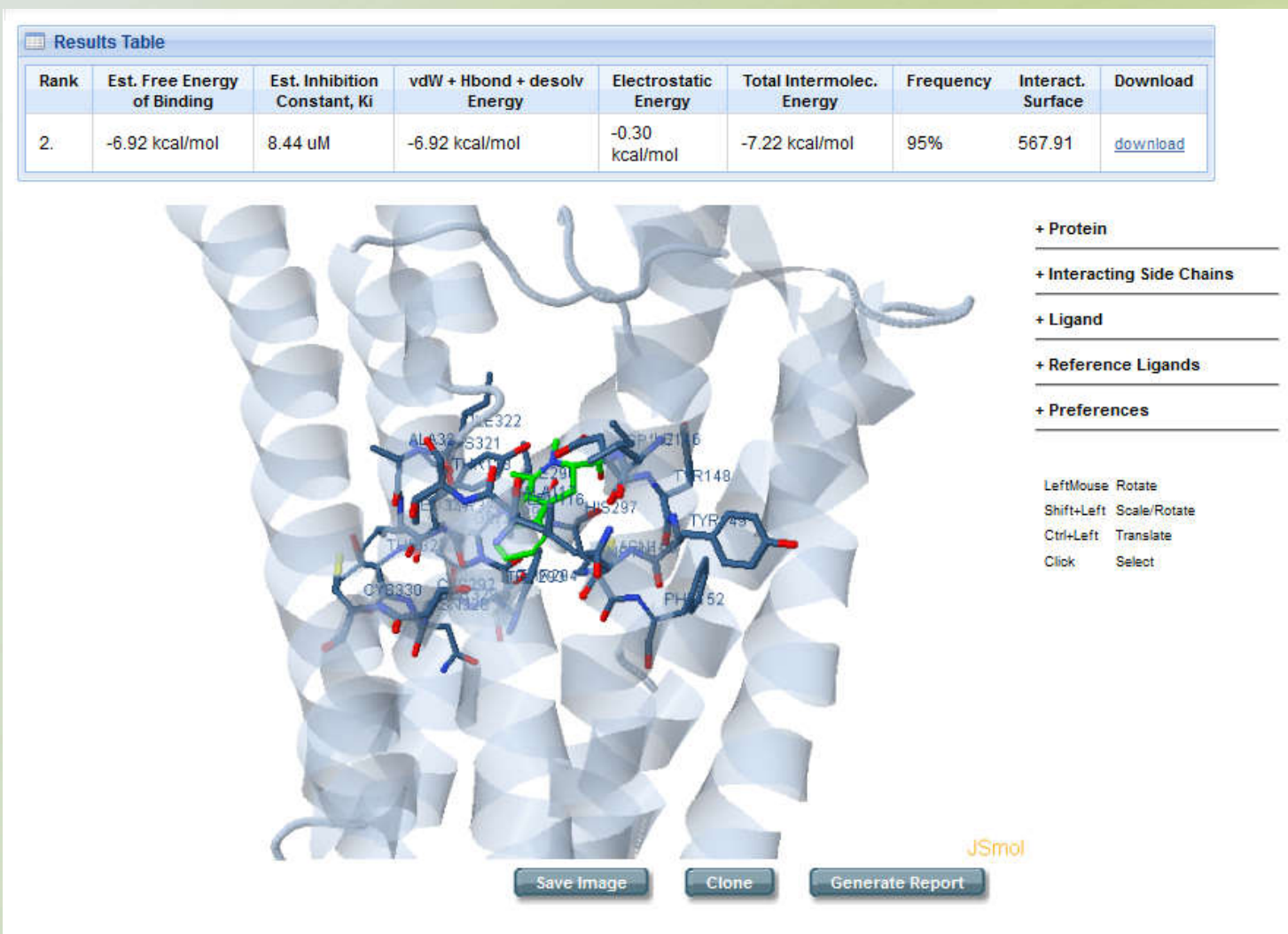
= ???

Расчёт константы связывания

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

- $\ln(K_{\text{равн}}) = - \Delta G^0 / (RT)$
- $K_{\text{равн}} = e^{-\Delta G^0 / (RT)}$
- $K_{\text{равн}} = C_{\text{комп}} / (C_{\text{лиг}} \cdot C_{\text{рец}})$
- Если 1 моль рецепторов связал лиганд,
а 1 моль не связал, то:
- $C_{\text{лиг}} = 1 / K_{\text{равн}}$
- Так рассчитывают константу ингибирования

Результаты молекулярного докинга



Уравнения изобары и изохоры химической реакции

- Уравнения изобары и изохоры химической реакции определяют зависимость константы равновесия от температуры при $p=\text{const}$ или $V=\text{const}$, соответственно.
- Найдём $(\partial \ln K_p / \partial T)_p$. С этой целью продифференцируем по температуре уравнение $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$

Изобара химической реакции

Энергия Гиббса: $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$

$$d\Delta G^0 = -R \ln K_p dT - RT d \ln K_p$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p = -\Delta S^0 \text{ и } \Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

$$-\Delta S^0 = \Delta G^0/T - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p$$

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \Delta G^0 + T\Delta S^0 = \Delta H^0$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \Delta H^0 / (RT^2)$$

Изохора химической реакции

Энергия Гельмгольца: $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_V$$

$$d\Delta F^0 = -R \ln K_V dT - RT d \ln K_V$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F^0}{\partial T}\right)_V = -R \ln K_V - RT \left(\frac{\partial \ln K_V}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F^0}{\partial T}\right)_V = -\Delta S^0 \text{ и } \Delta F^0 = -RT \ln K_V$$

$$-\Delta S^0 = \Delta F^0/T - RT \left(\frac{\partial \ln K_V}{\partial T}\right)_V$$

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_V}{\partial T}\right)_V = \Delta F^0 + T\Delta S = \Delta U$$

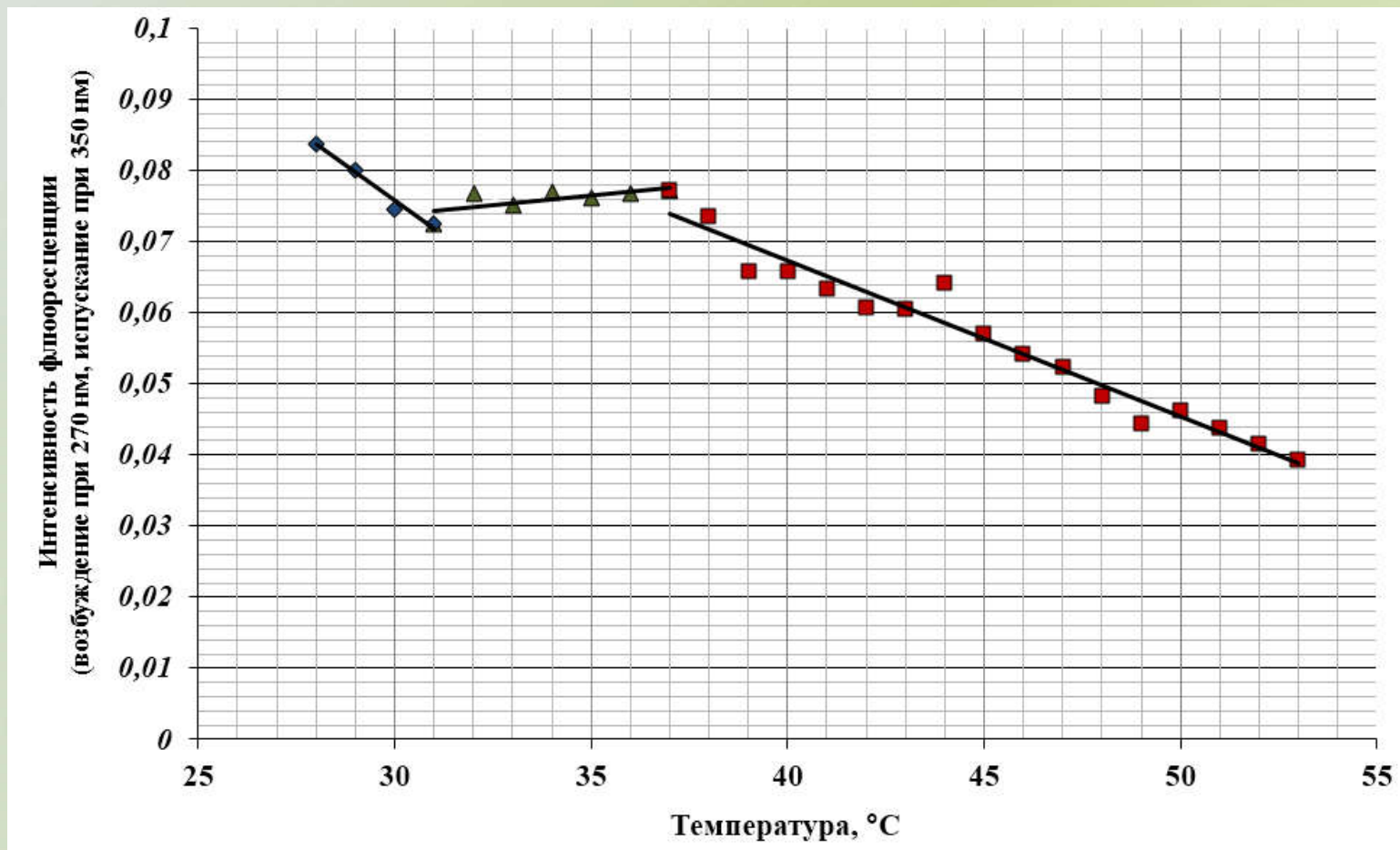
$$\left(\frac{\partial \ln K_V}{\partial T}\right)_V = \Delta U^0 / (RT^2)$$

Анализ уравнения изобары

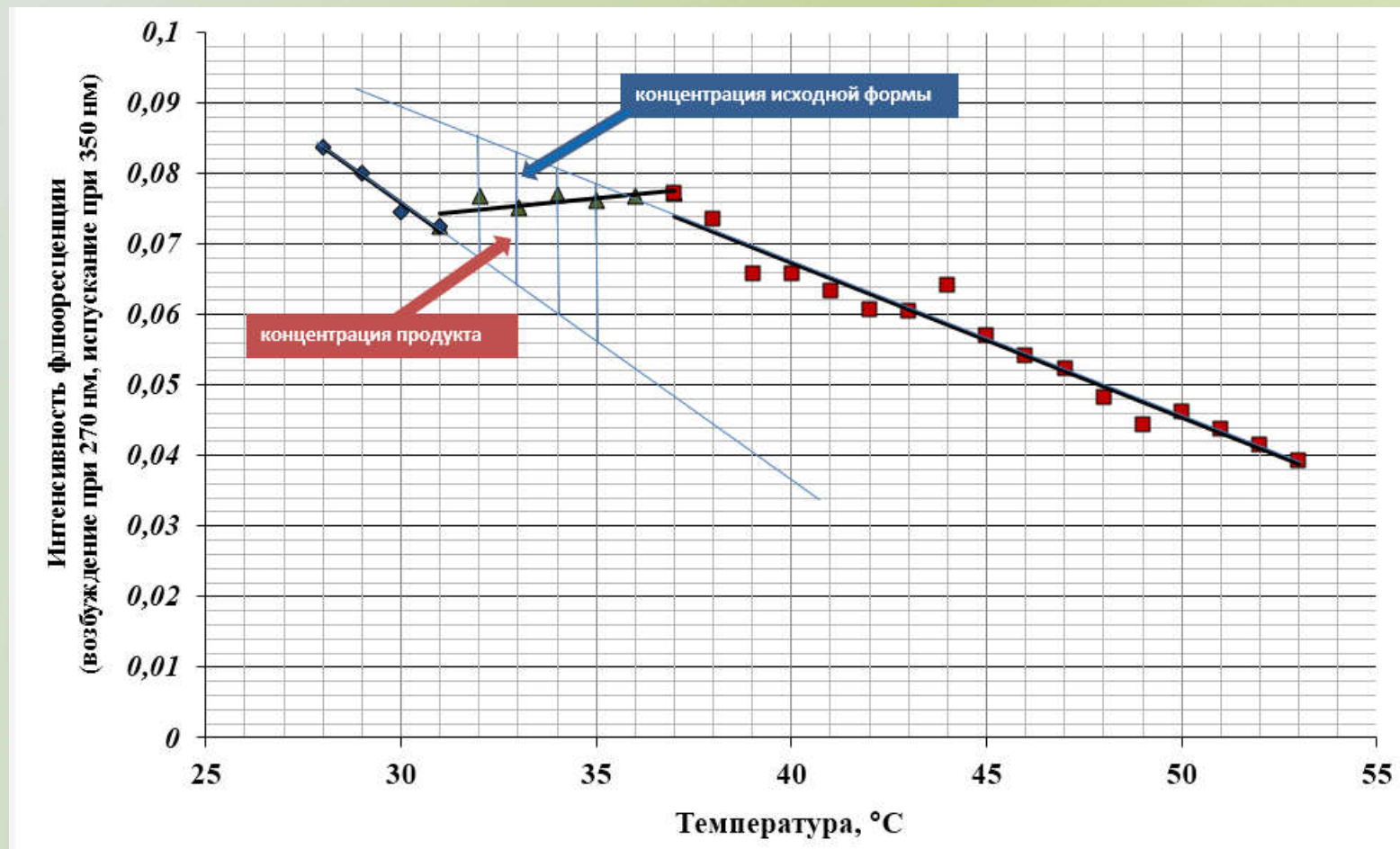
- Рассмотрим случай, когда реакция проводится при $p=1$ атм. Тогда уравнение $(\partial \ln K_p / \partial T)_p = \Delta H / RT^2$ примет следующий вид:
- $d \ln K_p / dT = \Delta H^0 / RT^2$
- 1) $\Delta H^0 > 0$, следовательно, $\Delta H^0 / RT^2 > 0$, то есть, при увеличении температуры ($dT > 0$) величина $\ln K_p$, а следовательно, и K_p возрастает, а при уменьшении температуры K_p уменьшается.
- 2) $\Delta H^0 < 0$, следовательно, $d \ln K_p / dT < 0$, то есть, с ростом аргумента T величина $\ln K_p$, а, значит, и K_p уменьшается.
- 3) $\Delta H^0 = 0$; $d \ln K_p / dT = 0$. Функция $\ln K_p$, а также и K_p , не зависит от температуры, то есть, $K_p = \text{const}$ при $T \neq \text{const}$.

- Проведенный анализ является частным случаем применения принципа Ле-Шателье, когда внешним, воздействующим на систему, фактором является температура (то есть, как влияет изменение температуры на смещение равновесия в случае эндо- и экзотермических реакций).
- В интегральной форме уравнение изобары химической реакции имеет следующий вид:
- $\ln(K_2/K_1) = (\Delta H^0/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$
- Таким образом, зная значения константы равновесия K_1 и K_2 при двух температурах T_1 и T_2 , можно рассчитать величину теплового эффекта реакции ΔH^0 или же, зная величину ΔH^0 и значение константы равновесия при какой-либо температуре T_1 , можно определить и константу равновесия при другой температуре T_2 .

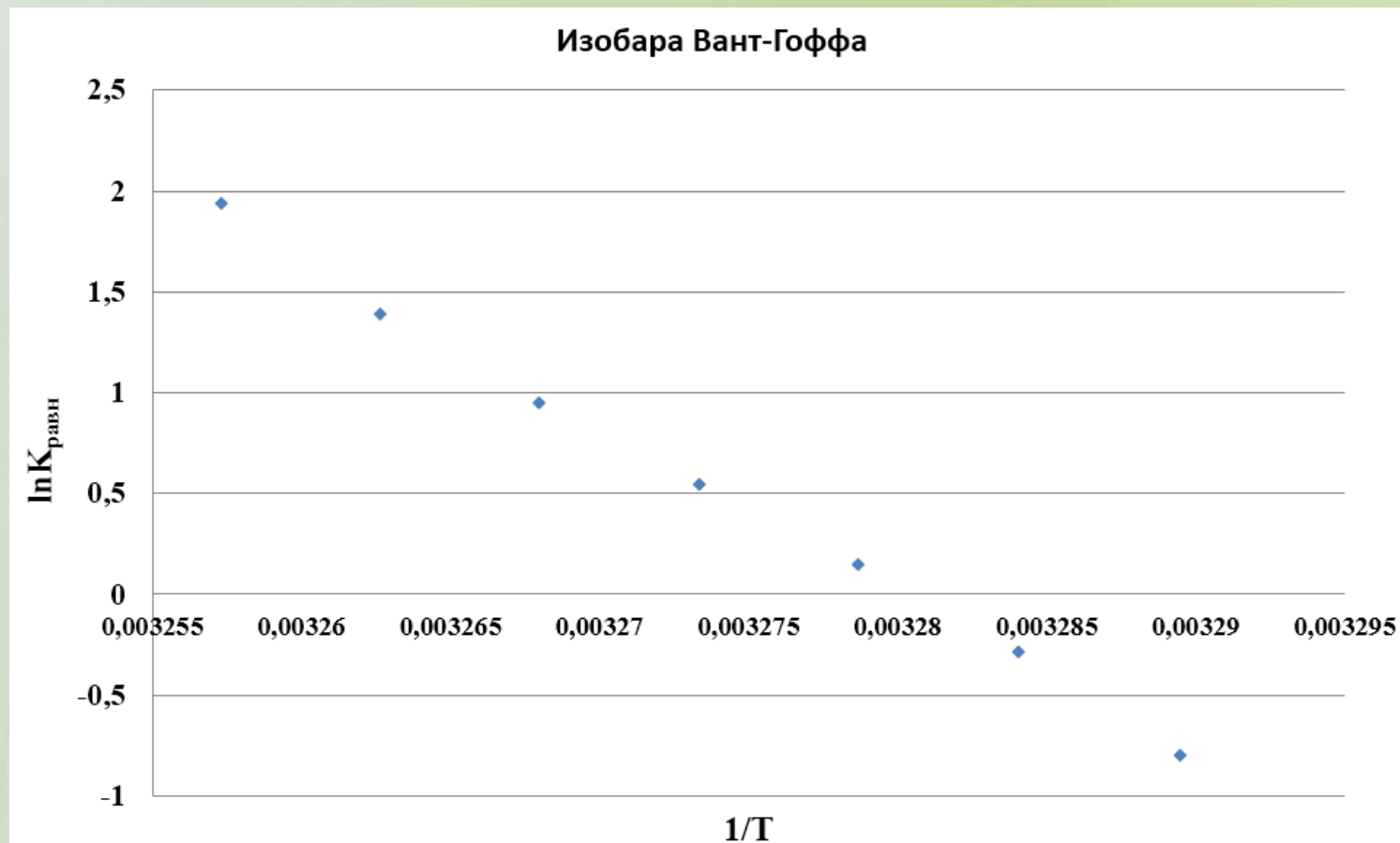
Флюоресценция остатка триптофана из пептида СС36 при разных температурах



Флюоресценция остатка триптофана из пептида СС36 при разных температурах



После вычисления $K_{\text{равн}}$ при нескольких температурах:



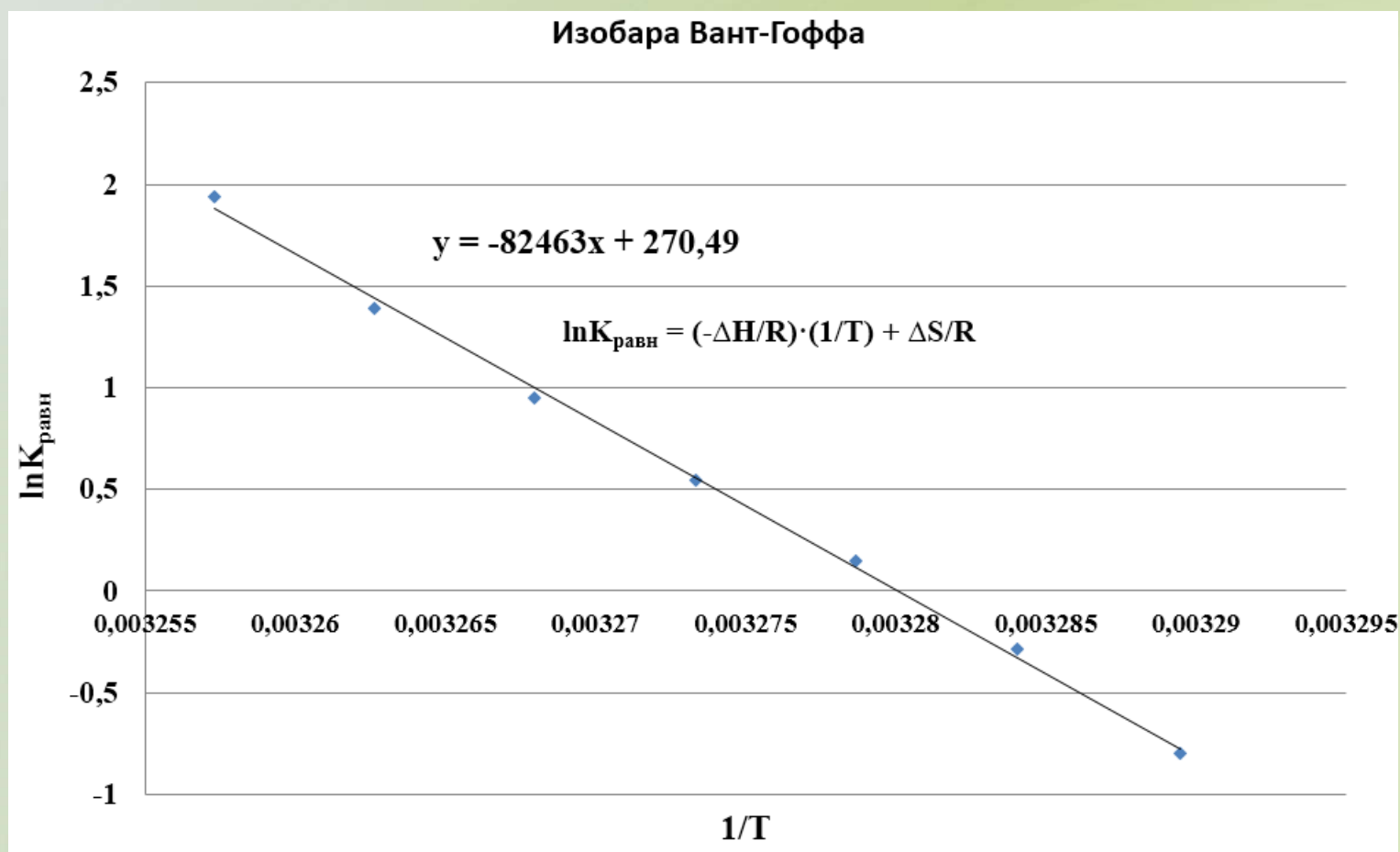
Зависимость $d\ln K_p$ от $1/T$:

- $d\ln K_p/dT = \Delta H^0/RT^2$
- $d\ln K_p/d(1/T) = -\Delta H^0/R$
- Тогда угол наклона зависимости $d\ln K_p$ от $1/T$, собственно, и есть $-\Delta H^0/R$
- Энтальпия равна произведению угла наклона на величину $-R$.

Ещё проще:

- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- $\Delta G = -RT\ln K_{\text{равн}}$
- $RT\ln K_{\text{равн}} = -\Delta H + T\Delta S$
- $\ln K_{\text{равн}} = -\Delta H/RT + \Delta S/R$
- $\ln K_{\text{равн}} = (-\Delta H/R) \cdot (1/T) + \Delta S/R$
- $y = kx + b$

Находим уравнение зависимости $\ln K_{\text{равн}}$ от $1/T$:



Находим ΔH и ΔS :

- $\Delta H = 685,266$ кДж/моль
- $\Delta S = 2,247$ кДж/моль
- Вывод: судя по высокому значению ΔH , пептид образует агрегаты при температуре ниже 31°C (за счёт большого количества связей между аминокислотными остатками разных цепей)

Спасибо за внимание!

