

The background is a complex, abstract composition of glowing orange and red lines and particles. It features a central vertical structure that resembles a molecular or atomic model, with a bright yellow-orange core. Surrounding this are numerous thin, curved lines and larger, more diffuse structures, all set against a dark, almost black background. The overall effect is one of dynamic energy and scientific complexity.

Химическая термодинамика

Химическая термодинамика
рассматривает энергетические
аспекты различных процессов и
определяет условия их
самопроизвольного протекания.

Основные термодинамические понятия



Окружающая среда – это все, что находится в прямом или косвенном контакте с системой.

Система – это отдельное тело или группу тел, фактически или мысленно отделенных от окружающей среды.

Классификация систем

- по однородности: *гомогенные* и *гетерогенные*;
- в зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы:



- по состоянию: *равновесные*, *стационарные* и *переходные*.

- **Т/д равновесное состояние -**
const всех свойств во времени и отсутствие потока вещества и энергии в системе
- **Стационарное состояние -**
const свойств во времени и непрерывный обмен веществом и энергией между системой и окружающей средой
- **Переходное состояние -**
изменение свойств системы во времени

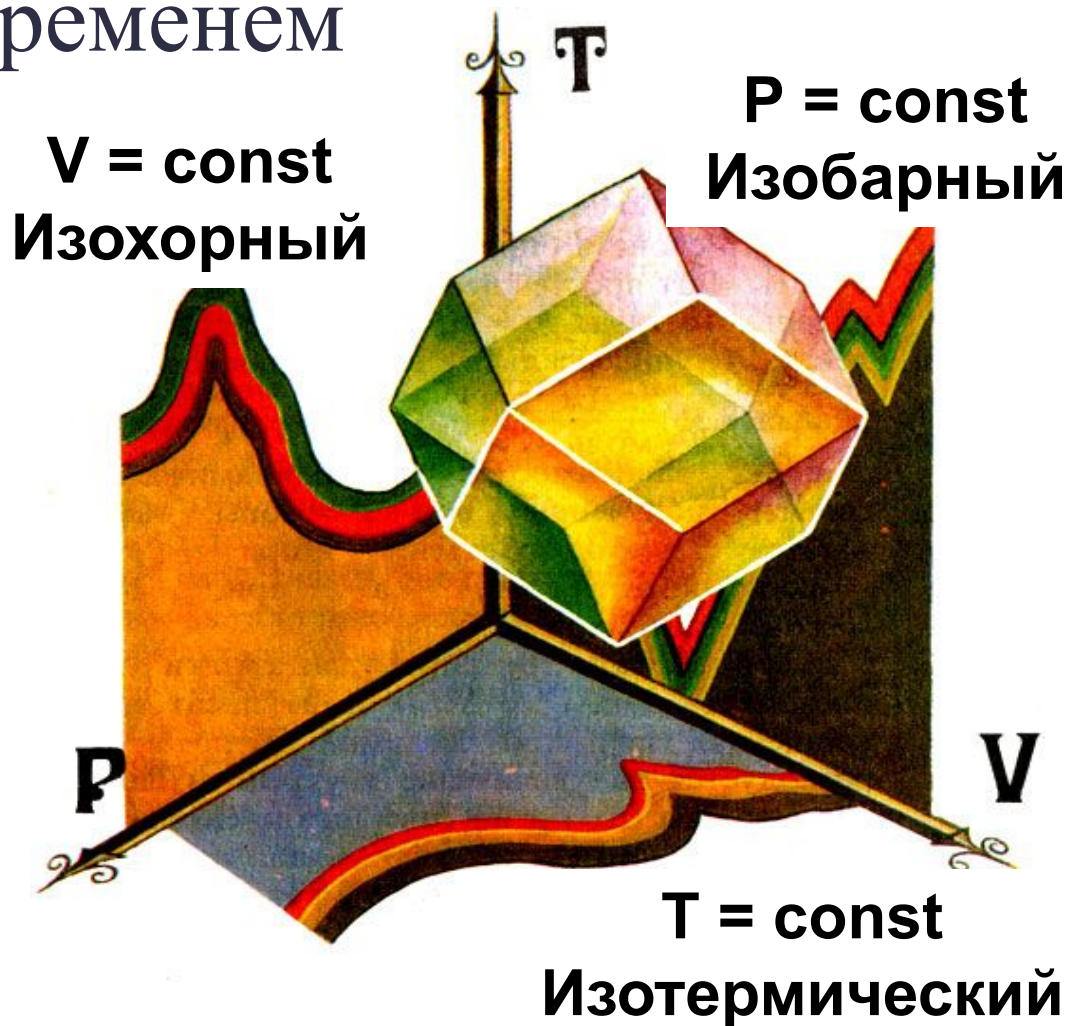
Совокупность всех физических и химических свойств системы называют **состоянием системы**.

Его характеризуют термодинамическими параметрами, которые бывают:

- **Интенсивные** — которые не зависят от массы (температура, давление, плотность, концентрация).
- **Экстенсивные** - зависящие от массы (объём, масса, внутренняя энергия, энтальпия и др.).

Термодинамический процесс -

изменение термодинамических параметров системы со временем



ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Кинетическая энергия
движущихся молекул

Потенциальная энергия
взаимодействия молекул

Измерить U нельзя, поскольку невозможно лишить материю движения. Можно оценить лишь изменение внутренней энергии (ΔU): $\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$

Внутренняя энергия – функция состояния, т.е. не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния.

Экстенсивная величина [Дж/моль].

Теплота и работа

Теплота (Q) - хаотический вид передачи энергии

Работа (W) – направленный вид передачи энергии

Экстенсивные параметры [Дж/моль].

Работа и теплота являются функциями процесса, зависят от пути процесса.



Первое начало термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

Формулировки

1. Энергия не возникает **из ничего** и не исчезает, она **превращается** из одного вида в другой в строго эквивалентных количествах.



2. Энергия изолированной системы постоянна.

3. Вечный двигатель I рода невозможен, т.е. машина, производящая работу без затраты энергии.

Математический вид:

$$Q = \Delta U + W = \Delta U + p\Delta V$$

Количество теплоты, подведенное к системе, идет на изменение внутренней энергии и на совершение работы.

Первый закон термодинамики в применении к некоторым процессам

$$Q = \Delta U + W = \Delta U + p\Delta V$$

Изотермические процессы ($T = \text{const}$): $U = \text{const}$, то $\Delta U = 0$.
 $Q_T = W$

Изохорные процессы ($V = \text{const}$): $V = \text{const}$, то $\Delta V = 0$.
 $Q_V = \Delta U$

Изобарные процессы ($p = \text{const}$):

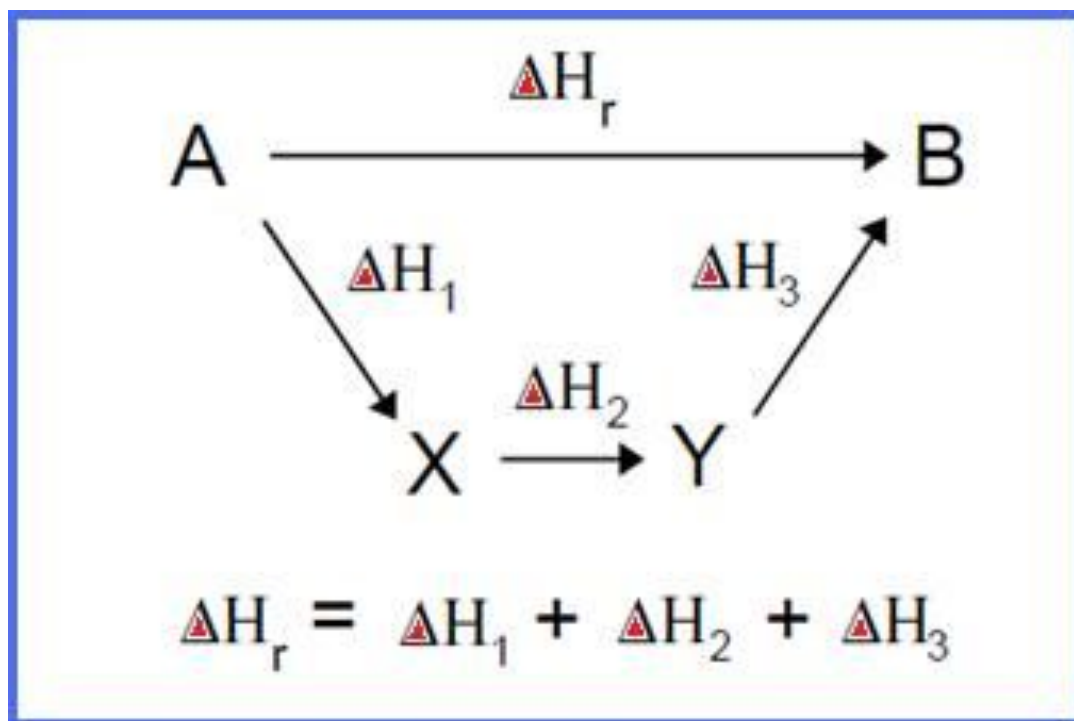
$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$$

Закон Гесса

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а зависит только начальным и конечным состоянием системы



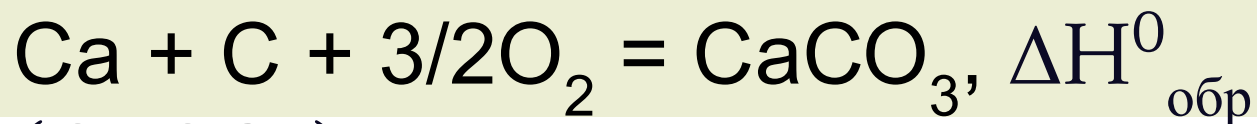
Г.И. Гесс
(1802 – 1850)



Следствия из закона Гесса

$$1. \Delta H_{\text{р-ии}} = \sum \nu \Delta H^{\circ}_{\text{обр(прод)}} - \sum \nu \Delta H^{\circ}_{\text{обр(исх)}}$$

Стандартной энтальпией образования ($\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$) - тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ в стандартных условиях.



Стандартные энтальпии образования простых веществ в устойчивом агрегатном состоянии равны нулю.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{N}_2) = 0; \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{O}_2) = 0; \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{O}_3) \neq 0$$

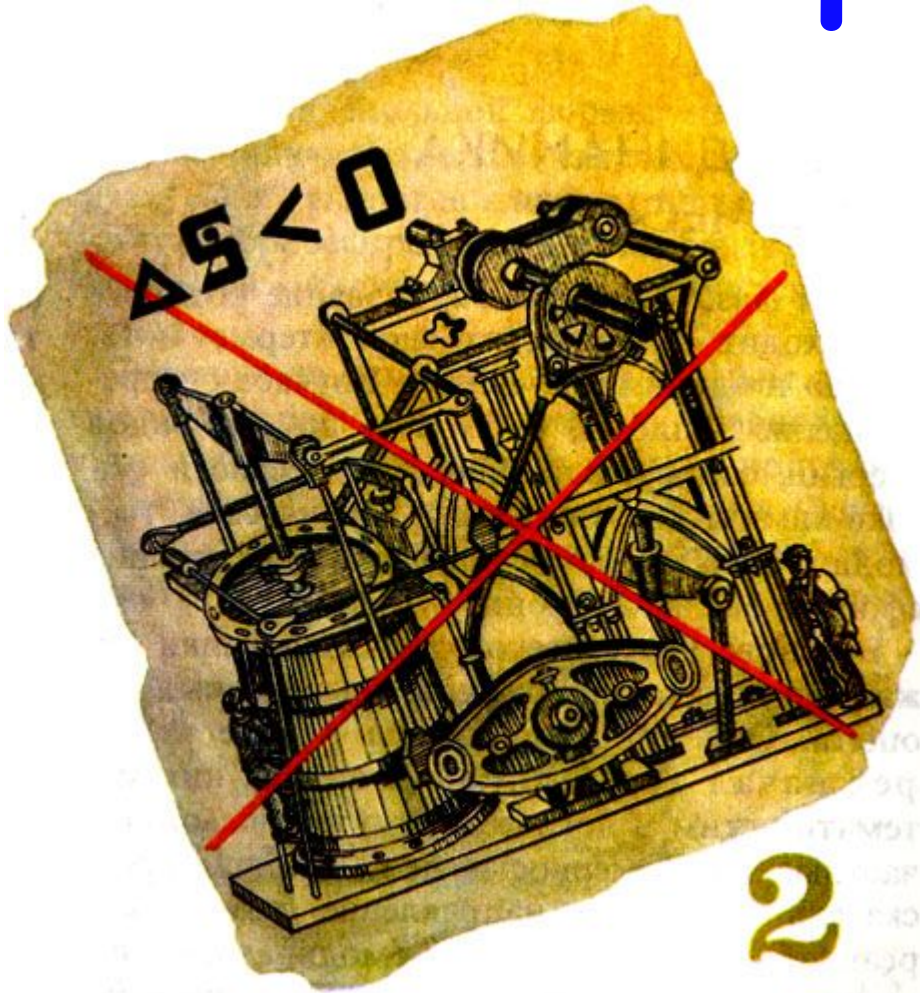
$$2. \Delta H_{p-ии} = \sum \nu \Delta H^0_{\text{сгор(исх)}} - \sum \nu \Delta H^0_{\text{сгор(прод)}}$$

Стандартная энтальпия сгорания ($\Delta H^0_{\text{сгор}}$) - тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции сгорания в атмосфере кислорода 1 моля вещества до высших оксидов.

Стандартные энтальпии сгорания высших оксидов равны нулю.

$$\Delta H^0_{\text{сгор}}(\text{CO}_2) = 0; \Delta H^0_{\text{сгор}}(\text{CO}) \neq 0$$

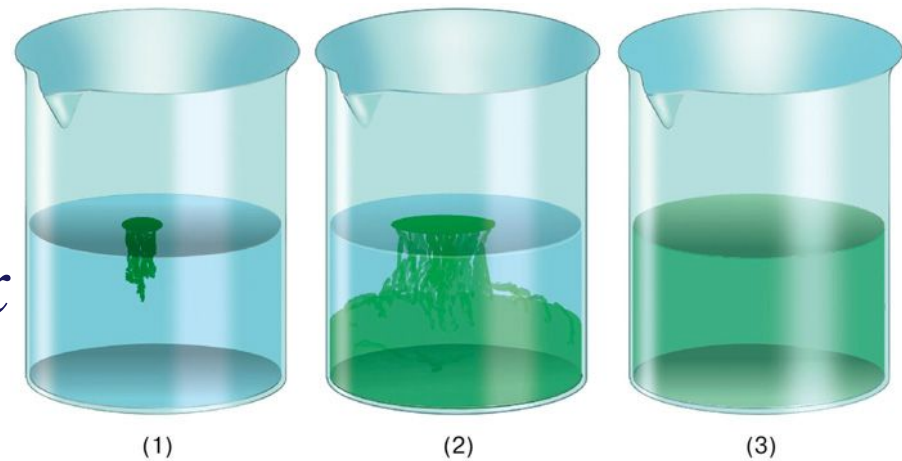
Второе начало термодинамики



I закон термодинамики дает данные лишь о тепловыделении и говорит о превращении одной формы энергии в другую.

II закон термодинамики дает возможность определить направление самопроизвольного процесса и пределы его протекания.

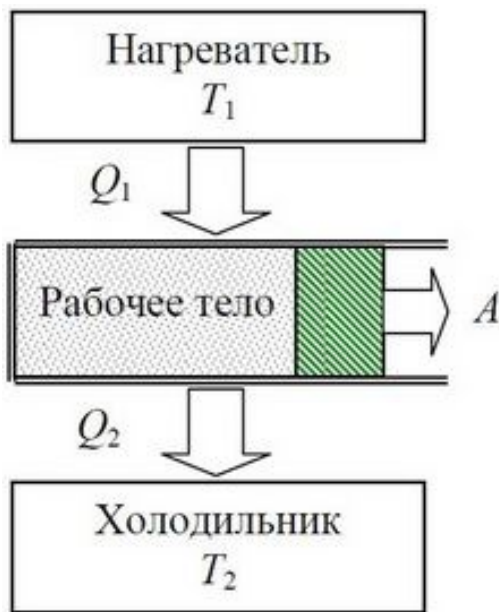
Самопроизвольный – процесс, который совершается без внешних воздействий на систему.



Чернила постепенно окрашивают воду в сосуде.
Обратный переход из состояния (3) в состояние (1) или (2) невозможен

Формулировки второго закона термодинамики

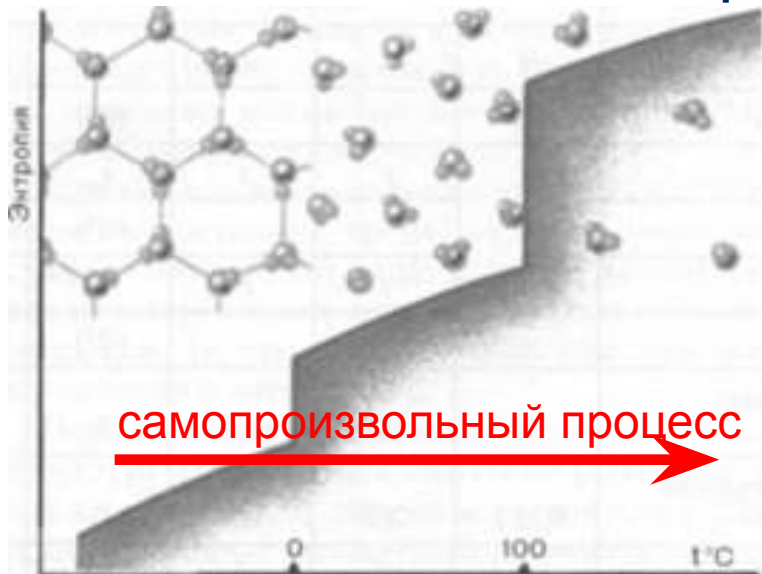
Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему (Клаузиус).



Вечный двигатель II рода невозможен, т.е. нельзя изобрести тепловую машину, превращающую всю теплоту в работу, без передачи части ее холодильнику (В. Оствальд).

Энтропия (S)

$$S_{\text{льда}} < S_{\text{жид-ти}} < S_{\text{пара}}$$



- 1) мера беспорядка системы
- 2) критерий направленности процессов в изолированной системе

Самопроизвольные процессы происходят в направлении увеличения энтропии системы:

$$S > 0$$

- 3) функция состояния

$$\Delta S^0_{\text{р-ии}} = \sum \nu S^0_{\text{(прод)}} - \sum \nu S^0_{\text{(исх)}}$$

Термодинамические потенциалы

критерии направленности процессов **в открытой**

и закрытой системах:

энергия Гиббса ($\Delta G_{P,T}^0 < 0$)

энергия Гельмгольца ($\Delta A_{V,T}^0 < 0$)

Расчет энергии Гиббса:

1)

$$\Delta G_{p-цмш}^0 = \sum \nu \Delta G_{прод}^0 - \sum \nu \Delta G_{исх}^0$$

2) По уравнению Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G_{p-цмш}^0 = \Delta H_{p-цмш}^0 - T \cdot \Delta S_{p-цмш}^0$$

3) По уравнению изотермы:

$$\Delta G_{p-цмш}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, называются **экзергоническими** реакциями.

Биохимические реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, называются **эндергоническими**, и они не возможны без внешнего подвода энергии.

В живых организмах эндергонические реакции происходят за счет их сопряжения с экзергоническими реакциями.

Сопряжение эндергонических процессов с экзергоническими



Катаболические пути освобождают свободную энергию в виде АТФ, НАДН, НАДФН и ФАДН₂.

Эта энергия может быть использована в анаболических путях для превращения малых молекул в клеточные макромолекулы.