

Химическая термодинамика и биоэнергетика

Первый закон
термодинамики

План лекции

- Общие понятия
- Классификация термодинамических систем
- Первый закон термодинамики
- Энтальпия
- Тепловой эффект химической реакции
- Закон Гесса

Виды энергетических эффектов

Практически любая реакция сопровождается энергетическим эффектом:

- Выделением или поглощением тепла
- Света
- Электричества
- Совершением работы

Предмет химической термодинамики

Изучает законы, которые управляют энергетическими эффектами химических и биохимических реакций

- Переход энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой
- Возможность и направление протекания самопроизвольных процессов

Особенности химической термодинамики

- Имеет дело только с макроскопическими объектами
- Не использует в своих законах понятие времени
- Не изучает скорость процессов, изучает различные состояния системы

Термодинамическая система

- Произвольно выбранная часть пространства, заполненная одним или совокупностью нескольких веществ и отделенная от окружающей среды реальной или гипотетической (мысленной) поверхностью раздела

Например, раствор веществ в колбе – система, а воздух, отделенный поверхностью раздела и стеклом – внешняя среда

Термодинамические параметры системы

- Объем системы
- Масса системы
- Масса или концентрация
компонентов
- Температура
- Давление

Функции состояния системы

- Энергетические характеристики, которые зависят от термодинамических параметров, характеризующих состояние, и не зависят от способа достижения данного состояния системы (внутренняя энергия E , энтальпия H)

Классификация систем

- **Изолированная** – система не обменивается с внешней средой ни энергией, ни веществом
- **Закрытая** – система обменивается с внешней средой энергией, но не обменивается массой
- **Открытая** – система обменивается с внешней средой и энергией и массой

- **Гомогенная** – система, которая включает в себя один или несколько компонентов в одном агрегатном состоянии, не имеющих поверхности раздела
- **Гетерогенная** – система, которая включает в себя несколько компонентов в различном агрегатном состоянии, имеющих поверхность раздела

Физически гомогенная часть системы, которую можно отделить механическим путем – фаза

Первый закон термодинамики

Это частное выражение более общего закона природы о сохранении материи и ее движения

- Разные формы энергии не исчезают и не возникают из ничего, а переходят друг в друга в строго эквивалентном соотношении

Математическое выражение

- Для изолированной системы общий запас внутренней энергии остается постоянным

$$\Delta E = 0$$

- Для закрытой системы энергия, полученная системой в форме теплоты расходуется на увеличение внутренней энергии и на совершение работы

$$Q = \Delta E + A$$

Полная энергия системы

- Кинетическая – энергия движения системы как целого
- Потенциальная – энергия, обусловленная положением системы в каком-либо внешнем поле
- Внутренняя - энергия, которой обладают атомы и молекулы и освобождающаяся при химических или физических процессах

Внутренняя энергия (E)

- Кинетическая энергия поступательного, вращательного и колебательного движения частиц в системе
- Потенциальная энергия взаимодействия между частицами (притяжения и отталкивания)
- Потенциальная энергия, обусловленная силами межмолекулярной (межатомной) химической связи и конфигурации молекул

$$E = ? \quad \Delta E = E_2 - E_1$$

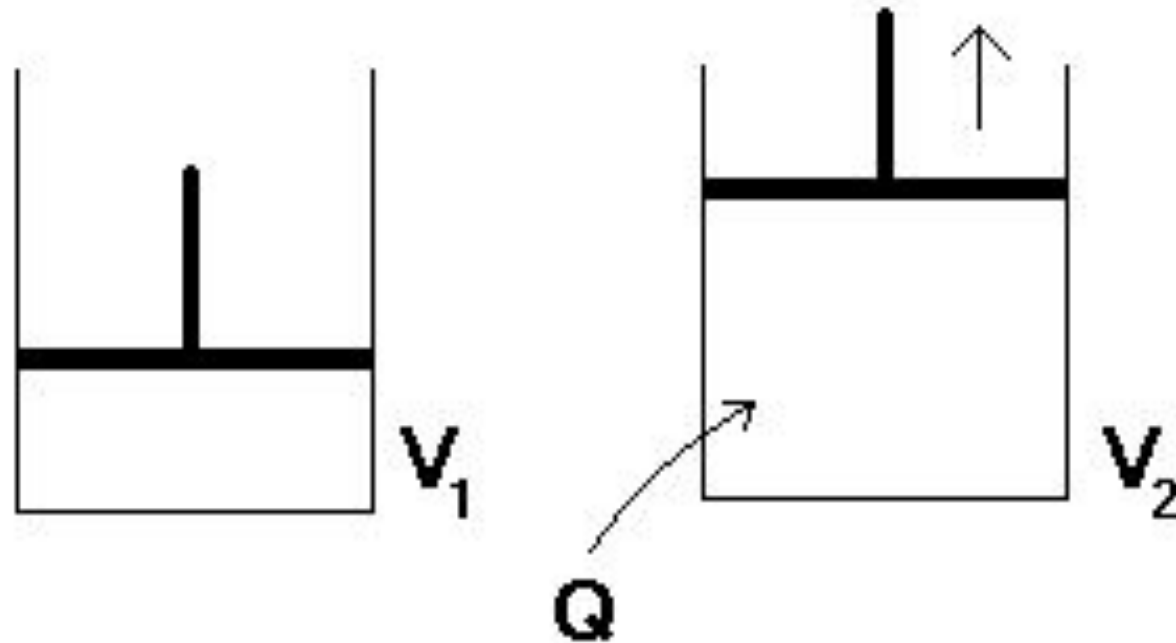
Измеряется в Дж/моль или в кДж/моль

Формы обмена энергией

- Работа – упорядоченная форма передачи энергии, сопровождающаяся переносом частиц вещества в определенном направлении (работа расширения)
- Теплообмен – неупорядоченная форма передачи энергии; происходит в результате хаотического теплового движения молекул и не сопровождается переносом вещества

Работа

- В химических процессах наиболее часто встречается механическая работа, связанная с преодолением внешнего давления, действующего на систему, в которой протекает химическая реакция с изменением объема реагирующих веществ



$$A = p\Delta V$$

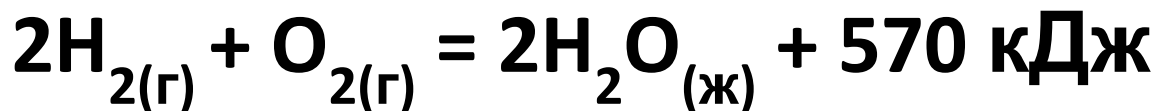
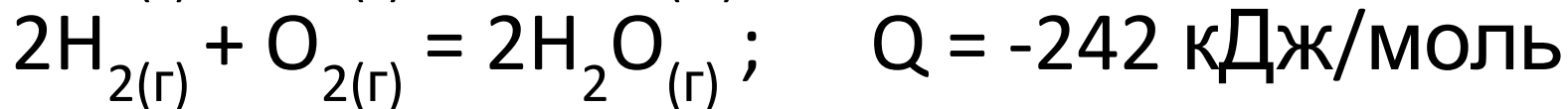
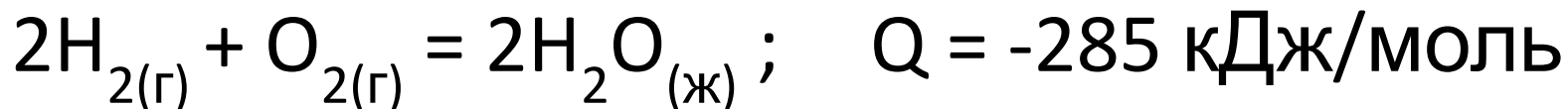
$$\Delta V = V_2 - V_1$$

Тепловой эффект химической реакции

- Относятся к 1 молю вещества и к определенному агрегатному состоянию

Реакция эндотермическая: +Q

Реакция экзотермическая: -Q



Примеры тепловых эффектов

Значение тепловых эффектов химических реакций колеблется от 4 до 4000 кДж/моль

Процесс	Тепловой эффект
Жидкость – пар	40 – 250 кДж/моль
Твердое тело – жидкость	4 – 20 кДж/моль
Аморфное состояние – кристалл	4 – 20 кДж/моль
Растворение	20 – 40 кДж/моль
Нейтрализация	57,3 кДж/моль

Энтальпия (теплосодержание)

Н

Химические реакции могут протекать:

- При постоянном давлении – изобарные процессы
- При постоянном объеме – изохорные
- При постоянной температуре – изотермические
- Система не обменивается теплотой с окружающей средой – адиабатические

Большинство реакций – изобарные. Для них:

$$Q = \Delta E + A; \quad A = p\Delta V$$

$$Q = \Delta E + p\Delta V$$

$$\Delta E = E_2 - E_1; \quad \Delta V = V_2 - V_1$$

$$Q = E_2 - E_1 + pV_2 - pV_1 = (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1)$$

$$E_1 + pV_1 = H_1; \quad E_2 + pV_2 = H_2$$

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Величина теплового эффекта для изобарного процесса равна изменению энтальпии, если единственным видом работы является работа расширения

Определение

- **Энтальпия** – функция состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе

Для термохимических расчетов необходимо, чтобы энтальпии реакции были отнесены к стандартным условиям, иначе значения ΔH будут несопоставимы:

$$P = 1 \text{ атм}; T = 298^\circ \text{К} (25^\circ \text{С})$$

Стандартная энтальпия образования вещества (ΔH°_{298})

- Для сложного вещества: изменение энтальпии системы ΔH , сопровождающееся образованием 1 моля вещества из простых веществ при стандартных условиях
- Для простого вещества: ΔH°_{298} в стандартном состоянии условно считают равной 0 (O_2)

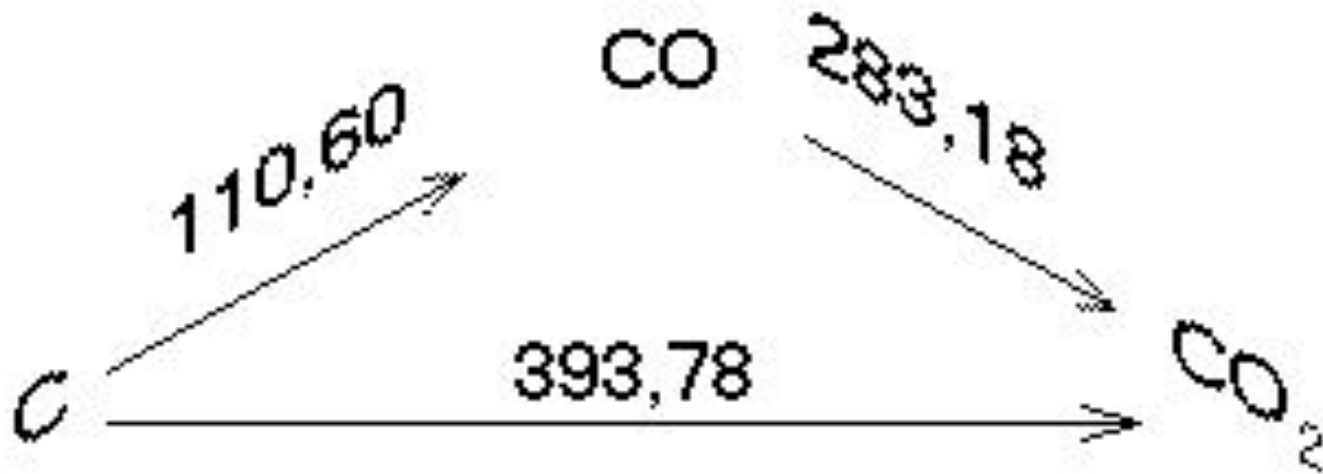
Для многих реакций изменение энтальпии можно рассчитать с помощью справочных таблиц стандартных энтальпий образования продуктов и

Стандартные теплоты образования некоторых соединений

Вещество	Теплота образования
Мочевина (т)	333 кДж/моль
Глицерин (ж)	668 кДж/моль
Уксусная кислота (ж)	488 кДж/моль
CO ₂ (г)	393 кДж/моль
H ₂ O (ж)	285 кДж/моль
H ₂ O (г)	242 кДж/моль
NaCl (т)	411 кДж/моль
HCl (г)	167 кДж/моль

Закон Гесса

Суммарный тепловой эффект реакции не



л

Следствия из закона Гесса

№1. Тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и сумм теплот образования исходных веществ с учетом количества всех молей, участвующих в реакции

$$\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ}_{298} = \sum_{\text{тепл. обр. продуктов}} H^{\circ}_{298} - \sum_{\text{тепл. обр. исходных}} H^{\circ}_{298}$$

ВВ

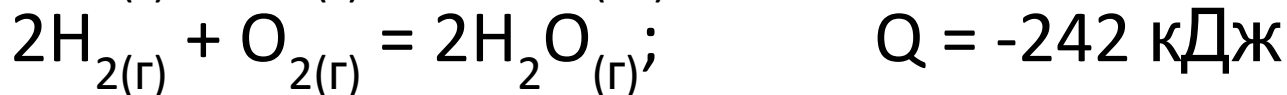
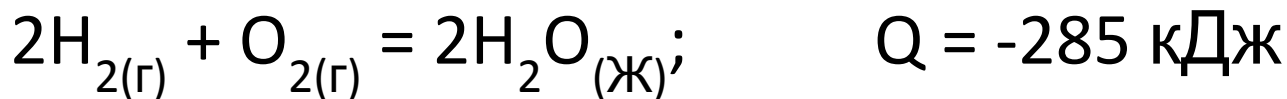
№2. Тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и сумм теплот сгорания продуктов реакции

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum_{\text{тепл. обр. продуктов}} H^{\circ}_{298} - \sum_{\text{тепл. обр. исходных}} H^{\circ}_{298}$$

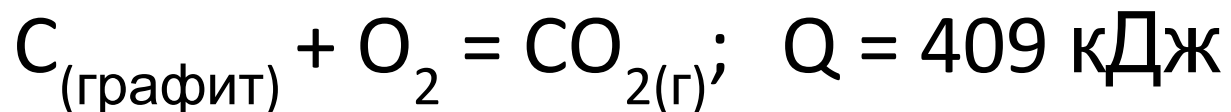
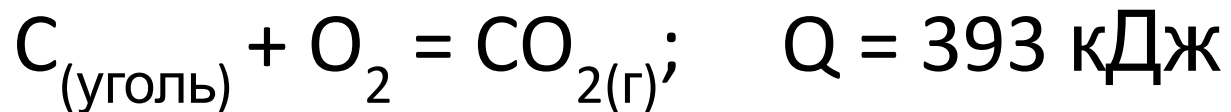
№3. Тепловой эффект образования вещества равен тепловому эффекту разложения с обратным знаком (частный закон Лавуазье-Лапласа)

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ образования} = - \Delta H_{298}^{\circ} \text{ разложения}$$

№4. Если протекают 2 реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к разным конечным состояниям, то разница тепловых эффектов этих реакций будет равна тепловому эффекту перехода одного конечного состояния в другое



№5. Если протекают 2 реакции, из разных начальных состояний приводящие к одинаковым конечным, то разница тепловых эффектов этих реакций будет равна тепловому переходу одного начального состояния в другое



Применение I закона термодинамики к ЖИВЫМ организмам

- Живой организм – открытая система
- Энергия не продуцируется организмом, а выделяется при окислении питательных веществ
- Энергия пищи накапливается в организме постепенно в виде химической энергии макроэргических связей (АТФ и др.), а не в виде теплоты
- По мере необходимости энергия макроэргических связей расходуется на совершение всех видов работ

Виды работ в организме

- Сокращение мышечных волокон
- Активный перенос веществ через клеточные мембраны
- Химическая работа по синтезу органических соединений, входящих в состав тканей организма

Теплота сгорания 1г пищевых веществ (в кДж)

Вещество	В организме	В кислороде
Углеводы	16,8 (4 ккал)	16,8
Белки	16,8 (4 ккал)	23,9
Жиры	38,9 (9 ккал)	38,9

В организме белки сгорают до продуктов неполного окисления, а в кислороде окисление полное

Изучение энергетического баланса организма

Калориметрия:

- Прямая – человека помещают в изолированную камеру, определяют количество теплоты, излучаемой живым организмом, выделяющегося CO_2 и др. продуктов метаболизма, расход O_2 и питательных веществ
- Непрямая – используют расчеты на основании дыхательных коэффициентов и калорического эквивалента кислорода

Дыхательный коэффициент

- Соотношение между объемом выделенного CO_2 и поглощенного O_2

Вещества	Дыхательный коэффициент
Углеводы	1,0
Белки	0,8
Жиры	0,7

Калорический эквивалент кислорода

- Количество теплоты, выделяющейся при утилизации 1л O₂

Вещества	Калорический эквивалент кислорода
Углеводы	21,2 кДж
Белки	20,09 кДж
Жиры	19,6 кДж

Применение законов и методов химической термодинамики

- Составление научно обоснованных норм потребления пищевых веществ для разных групп населения
- Изучение тепловых эффектов различных биохимических реакций *in vitro*
- Исследование физиологических процессов в клетке
- Изучение различных патологических явлений путем сравнения энергетики здоровых и больных клеток
- Разработка диагностики и методов лечения заболеваний
- Расчет энергетической ценности практически любых продуктов питания