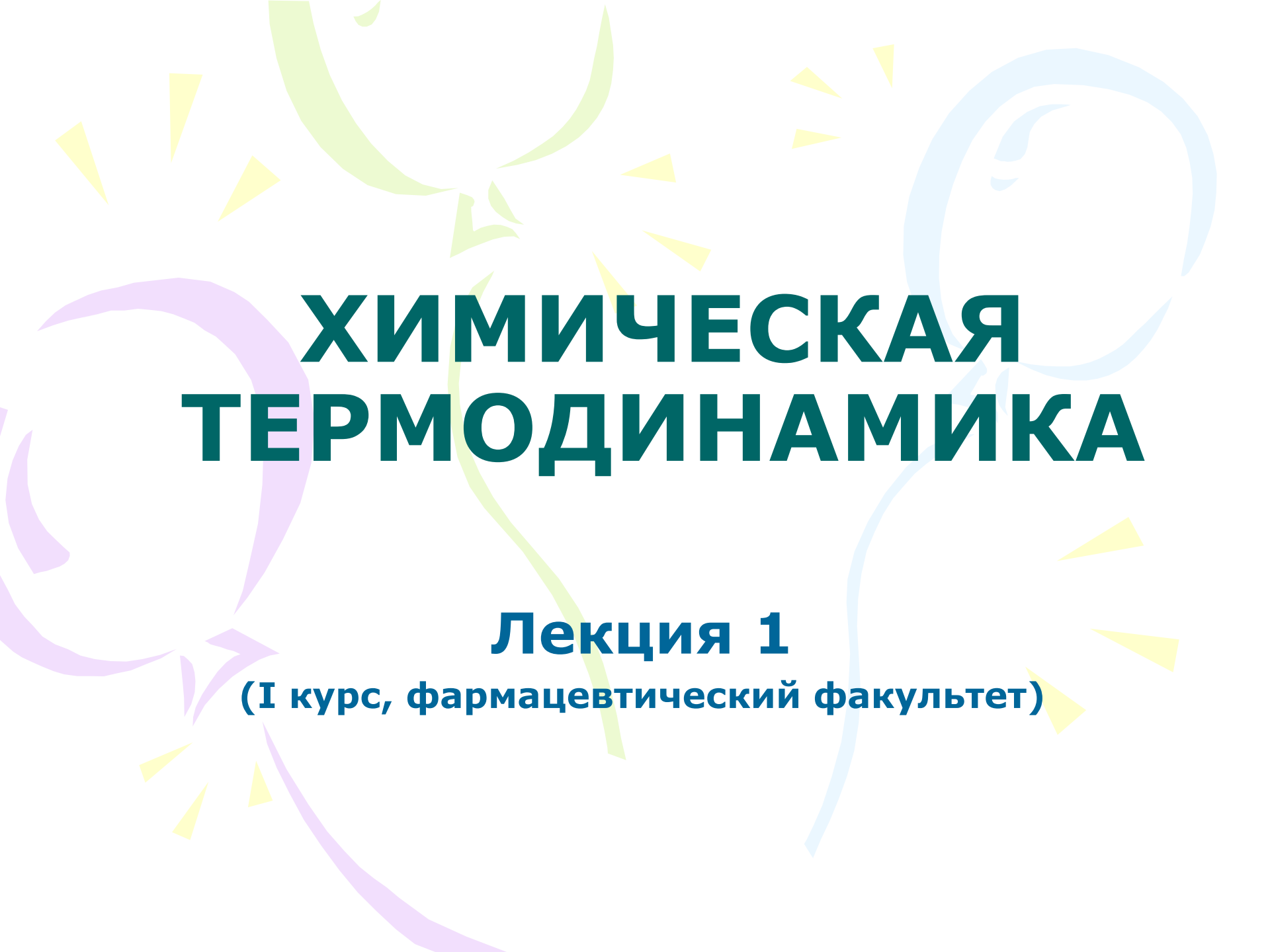


The background features several large, flowing, abstract shapes in light green, light blue, and light purple. Scattered throughout are numerous small, yellow, triangular shapes, some pointing upwards and others downwards, creating a dynamic and celebratory feel.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Лекция 1

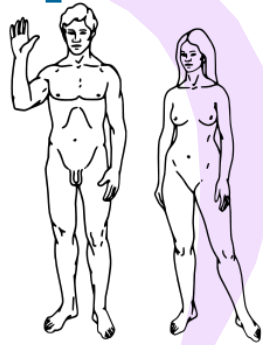
(I курс, фармацевтический факультет)

Термодинамика изучает:

1. Переходы энергии
2. Энергетические эффекты
3. Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов

СИСТЕМА

открытая



закрытая



Изолированна



И

гомогенные



гетерогенные

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует её ***термодинамическое состояние.***

Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство системы – ***параметры состояния.***

- **Интенсивные**
- не зависящие от массы системы
- температура, давление
- **Экстенсивные**
- пропорциональные массе системы
- масса, объем, количество вещества



Энергия

-мера способности системы
совершать работу

**Формы перехода энергии от
одной системы к другой**

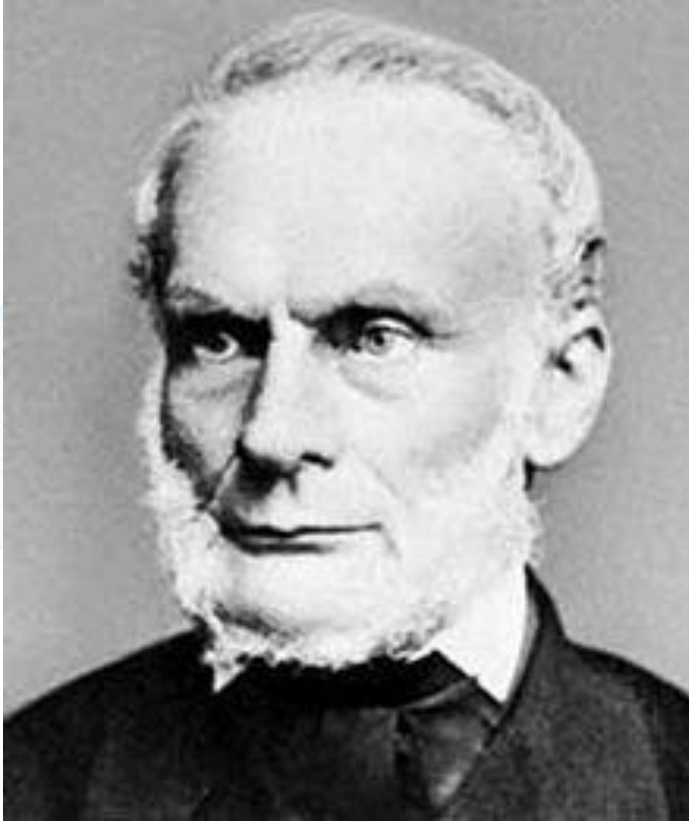


Теплота



Работа

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТД



**СИСТЕМА ОБЛАДАЕТ
ОСОБЫМ СВОЙСТВОМ,
ИЗМЕНЕНИЕ
КОТОРОГО – СУММА
ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ**

**Рудольф Юлиус Эммануель
Клаузиус, имя при рожд. —
Рудольф Готтлиб (1822 — 1888)**

- **Энергия не исчезает и не возникает вновь, а лишь переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях.**
- **Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).**
- **Сообщенная системе теплота расходуется на приращение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил:**

$$Q \mp A = \Delta U \pm p \Delta V.$$

математическое выражение первого начала термодинамики

- **Изохорно-изотермические условия**
 $V, T = \text{const}$

$$A = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot 0 = 0$$

$$Q_V = \Delta U$$

- **Изобарно-изотермические условия**
 $p, T = \text{const}$

$$Q_p = \Delta U + A = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) =$$

$$\Delta H = (U_2 - pV_2) - (U_1 - pV_1) = H_2 - H_1 =$$

Химические реакции подразделяются на **экзотермические** и **эндотермические**

- **Экзотермические процессы** сопровождаются выделением энергии из системы в окружающую среду. В результате таких процессов энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$, $Q > 0$).
- **Эндотермические процессы** сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды, следовательно, энтальпия системы повышается ($\Delta H > 0$, $Q < 0$).

$$\Delta H_{298}^0$$

Стандартные условия:

давление – 760 мм рт. ст. = 101325 Па

температура – 298 К $\approx$ 25°C

внешняя среда



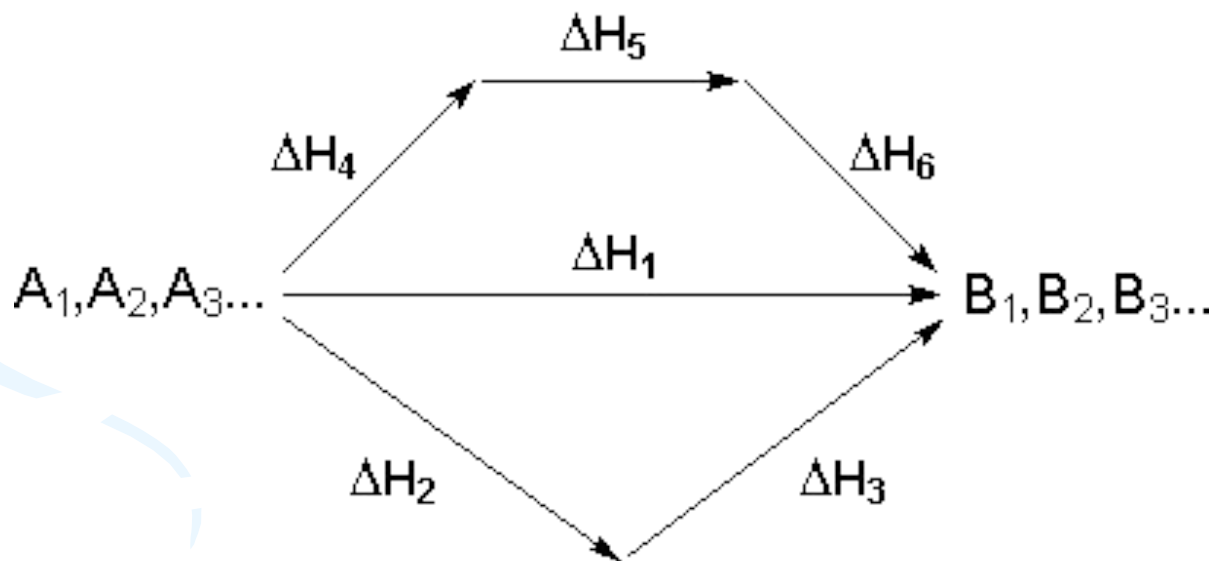
ЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ



ЭНДОТЕРМИЧЕСКАЯ

Закон Гесса

Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов реакции и не зависит от пути реализации процесса, т.е. от пути перехода от начального состояния к конечному



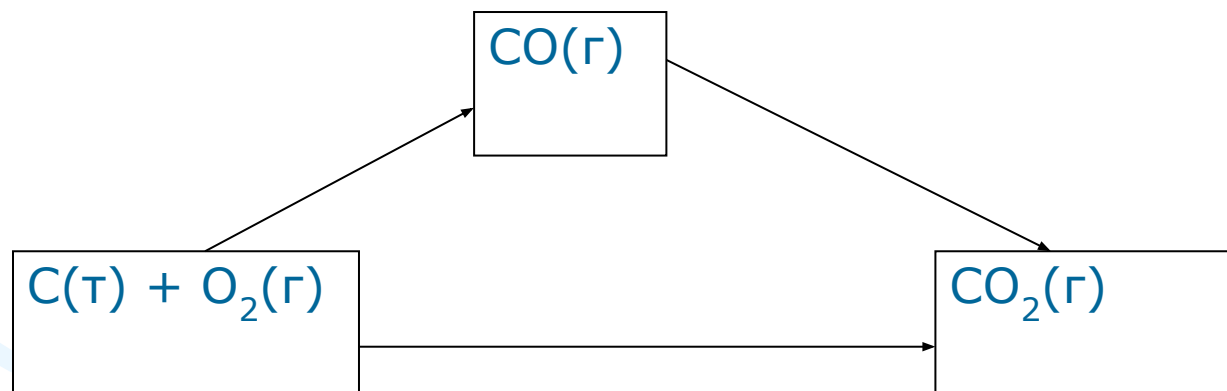
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Получение CO из углерода и кислорода



$$\Delta H_1^\circ = -110.5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_2^\circ = -283 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H^\circ = -393.5 \text{ кДж/моль}$$

Следствия из закона Гесса

- Энтальпия реакции равна разности алгебраической суммы энтальпий образования всех продуктов реакции и алгебраической суммы энтальпий образования всех исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = \sum \nu \cdot \Delta H_{f, \text{продукт}}^0 - \sum \nu \cdot \Delta H_{f, \text{реагент}}^0$$

- Энтальпия реакции равна разности алгебраической суммы теплот сгорания исходных веществ и алгебраической суммы теплот сгорания конечных продуктов реакции:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = \sum \nu \cdot \Delta H_{\text{сгор}, \text{реагент}}^0 - \sum \nu \cdot \Delta H_{\text{сгор}, \text{продукт}}^0$$

- Энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но противоположна по знаку.

$$|\Delta H_{\rightarrow}| = |\Delta H_{\leftarrow}|$$

Калорийность

Белки



4.0 – 4.1 ккал/г

16,5 – 17,2 кДж/г

Жиры



9,0 – 9,5 ккал/г

37,7-39,8 кДж/г

Углеводы



4,0 – 4,1 ккал/г

16,5 – 17,2 кДж/г

Суточная норма потребления:



- **ЖИРЫ**

60 - 70 г

- **БЕЛКИ**

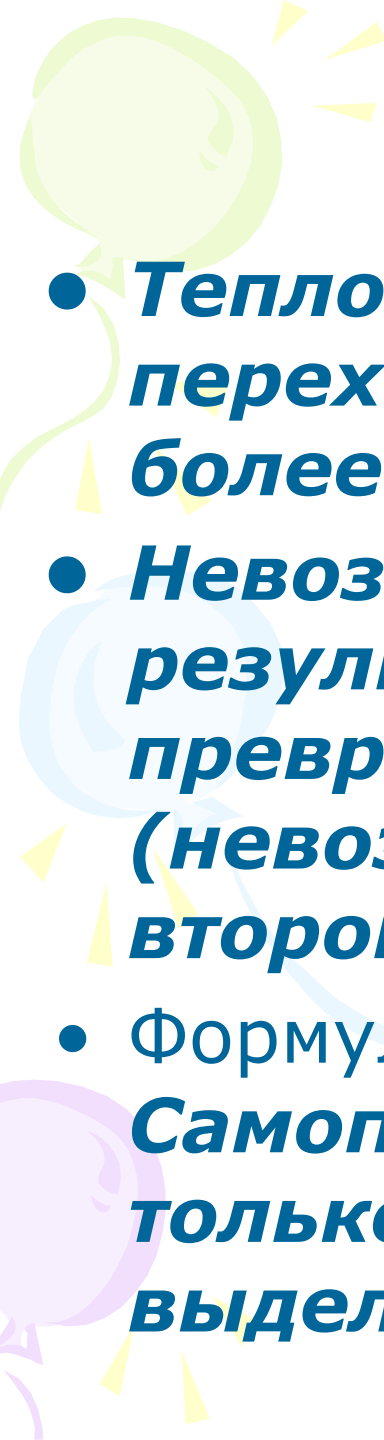
80 – 100 г (130 – 140 г)

- **УГЛЕВОДЫ** в 4-5 раз больше, чем белков



Суточный расход энергии у людей, занимающихся различными видами труда.

Учащиеся и рабочие специальности	Суточный расход	
	в ккал	в кДж
Школьники 14–15 лет	~ 2400 - 2500	10100 - 10500
Студенты	~ 2800 - 3200	11800 - 13400
работники преимущественно умственного труда	~ 1800 - 2300	7500 - 9600
люди, занятые легким физическим трудом	~ 2100 - 2800	8800 - 11700
работники среднего по тяжести труда	~ 2500 - 3300	10500 - 13800
работники тяжелого физического труда	~ 2850 - 3850	11900 - 16100
работники, занятые особо тяжелым трудом	~ 3750 - 4200	15700 - 17600



Второй закон ТД

- **Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому.**
- **Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу (невозможен вечный двигатель второго рода).**
- **Формулировка М. Бертло (1878 г): Самопроизвольно могут протекать только процессы, идущие с выделением тепла.**

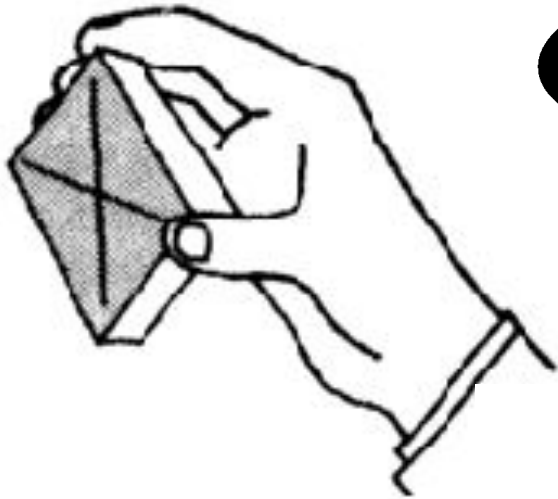
Энтропия – мера беспорядка системы

Уравнение Больцмана
(1844-1906)

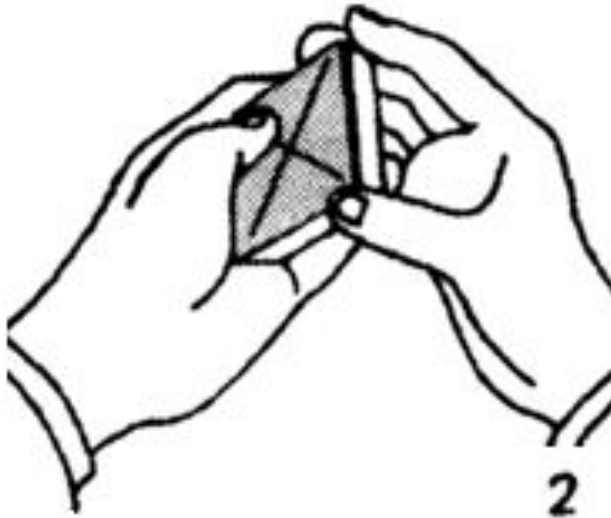
$$S = K_B \ln W = \frac{R}{N_A} \ln W$$



$$8.066 \cdot 10^{67}$$



W_1



W_2



$$\Delta S = S_2 - S_1 = K \cdot \ln W_2 - K \cdot \ln W_1$$

т.к. $\Delta S > 0$, и $W_2 > W_1$

Все процессы в изолированных системах происходят в направлении, увеличения беспорядка в системе, т. е. роста энтропии ($\Delta S > 0$)

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

Постулат Планка (Третий закон ТД)

- *энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле (0К) равна нулю*
- **Следствием Третьего начала является то что, невозможно охладить тело до абсолютного нуля (принцип недостижимости абсолютного нуля температуры).**



Макс Планк
(1858-1947)

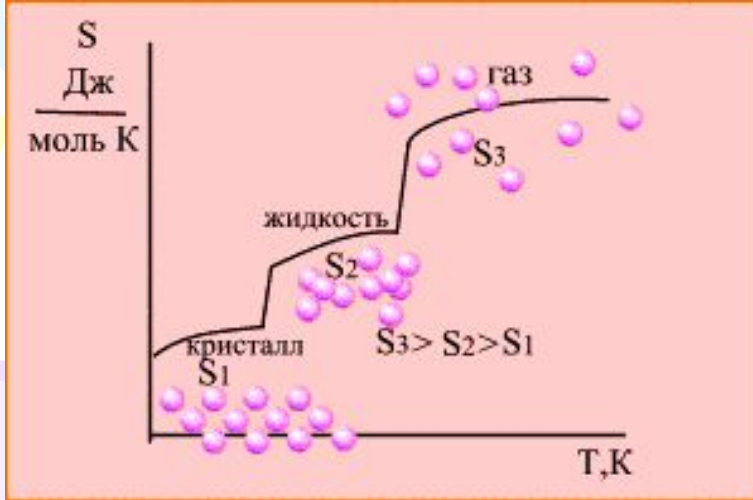
Факторы, определяющие энтропию

- **Природа вещества.**

$$S_{298}^0(CO) = 197 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

- **Агрегатное состояние.**

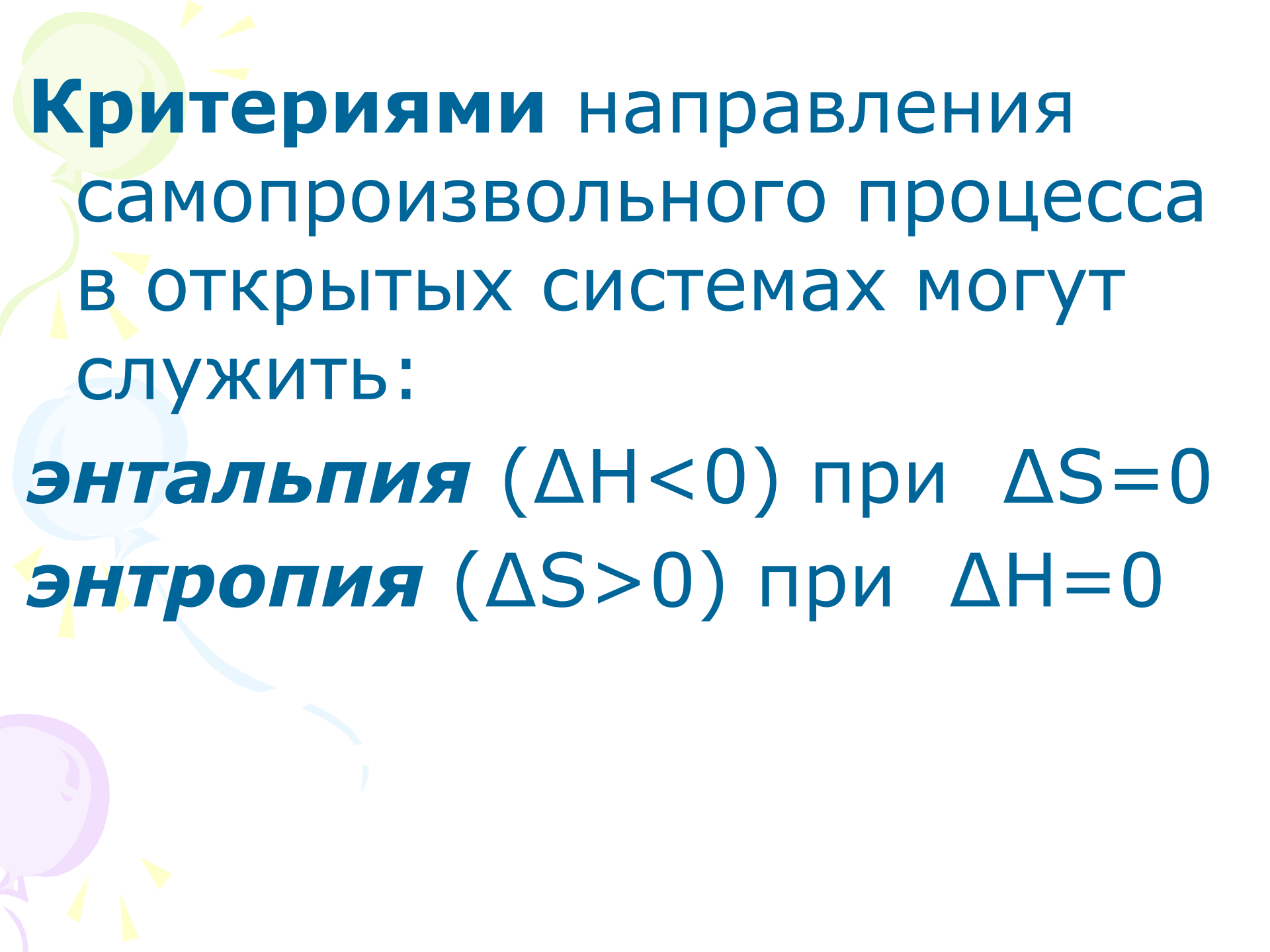
$$S_{298}^0(CO_2) = 214 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$



$$S_{298}^0(H_2O_{\text{ж}}) = 70 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$S_{298}^0(H_2O_{\text{газ}}) = 190 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

- **Температура, давление.**

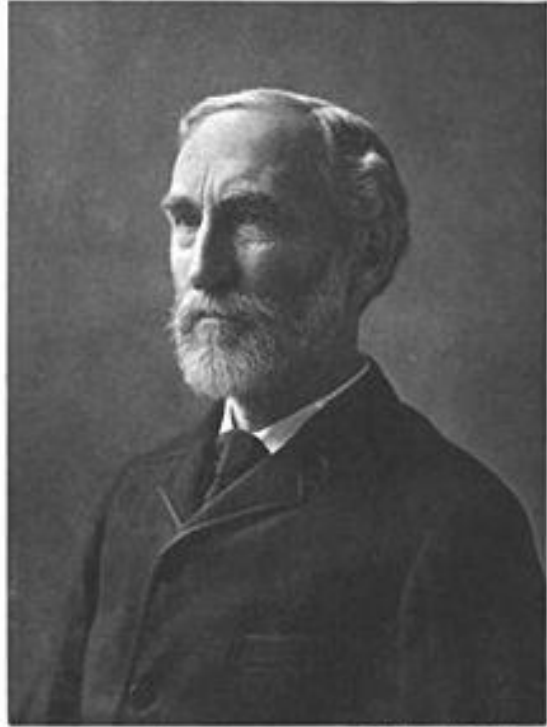


Критериями направления
самопроизвольного процесса
в открытых системах могут
служить:

энтальпия ($\Delta H < 0$) при $\Delta S = 0$

энтропия ($\Delta S > 0$) при $\Delta H = 0$

Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)



J. Willard Gibbs

Джозайя Уиллард
Гиббс

(1839(1839—1903))

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\mu = \frac{G}{n}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

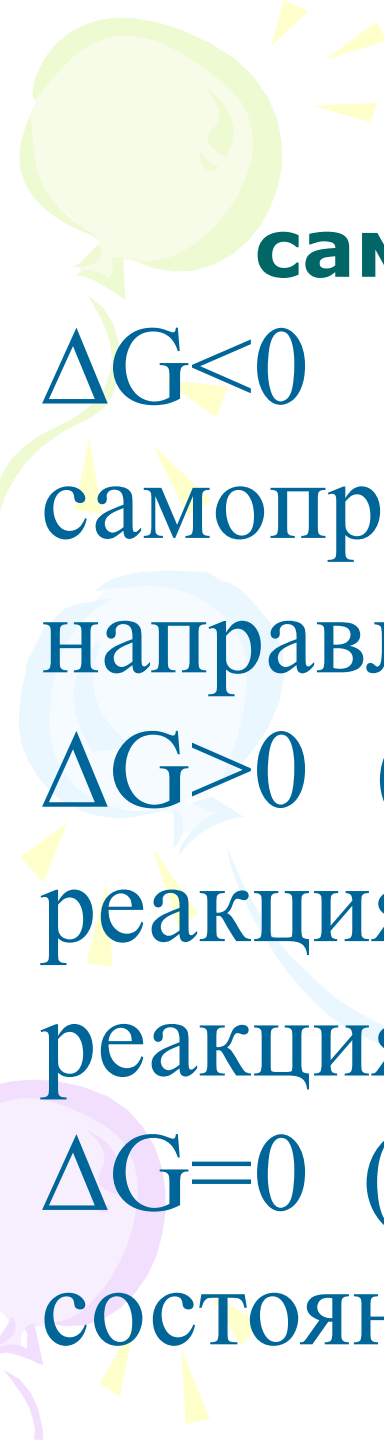

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

- **ΔH** – характеризует полное изменение энергии системы при $p, T = \text{const}$ и отражает стремление системы к минимуму энергии (**энтальпийный фактор**);
 - **$T \Delta S$** – характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности (**энтропийный фактор**)
- 



Знак ΔH	Знак ΔS	Знак ΔG	Самопроизвольность реакции	Пример
–	+	Всегда «–»	Самопроизвольна при любых температурах	$2\text{O}_3(\text{r}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{r})$
+	–	Всегда «+»	Несамостоятельна при любых температурах	$\text{O}_2(\text{r}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{r})$
–	–	«–» при низких температурах «+» при высоких температурах	Самопроизвольна при низких температурах, несамостоятельна при высоких температурах	$2\text{H}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
+	+	«+» при низких температурах, «–» при высоких температурах	Несамостоятельна при низких температурах, самостоятельна при высоких температурах	$2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$





Энергия Гиббса – критерий направления самопроизвольных процессов

$\Delta G < 0$ ($\Delta \mu < 0$) – реакция протекает
самопроизвольно в прямом
направлении;

$\Delta G > 0$ ($\Delta \mu > 0$) – несамопроизвольная
реакция (самопроизвольна обратная
реакция);

$\Delta G = 0$ ($\Delta \mu = 0$) – реакция находится в
состоянии равновесия.



БИОХИМИЯ

**$\Delta G^0 > 0$ ЭНДЕРГОНИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ**



**$\Delta G^0 < 0$ ЭКЗЕРГОНИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ**



Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал)



**Герман Людвиг
Фердинанд Гельмгольц
(1821-1894)**

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = \Delta F - p \cdot \Delta V$$

СООТНОШЕНИЕ между важнейшими ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ

