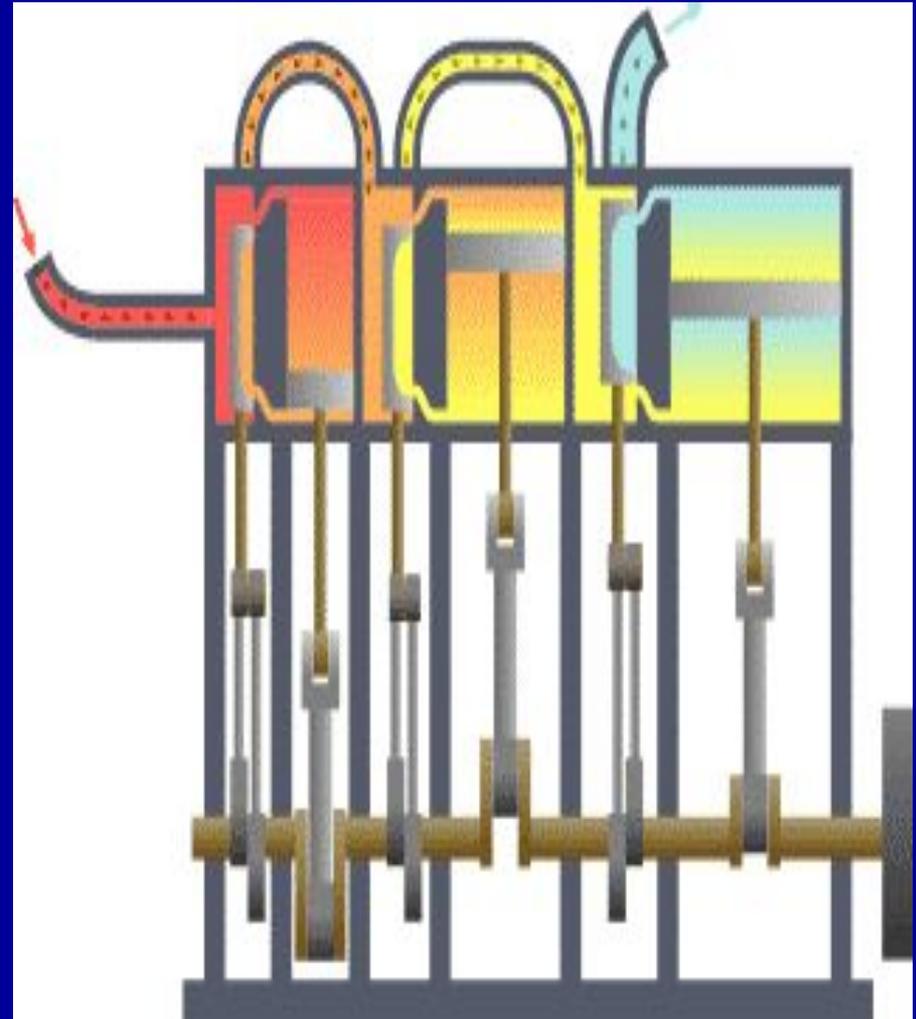


Термодинамика

(от Греческого θερμη- «теплота» , и δυναμις- «сила»)

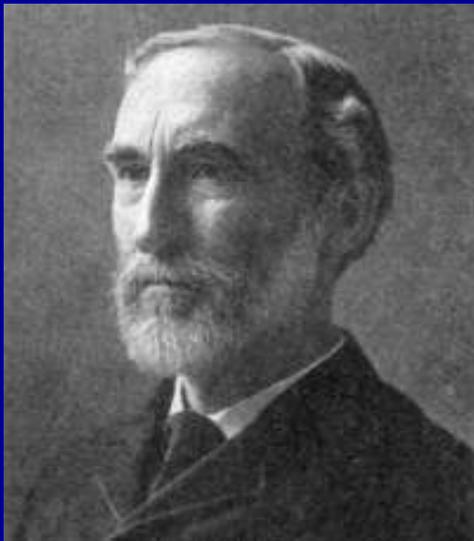
Термодинамика изучает любые термодинамические системы, изменения состояния которых связаны с передачей энергии в форме теплоты и работы

Первоначально, основной задачей термодинамических исследований было увеличение эффективности первых паровых двигателей.



Химическая термодинамика

Один из основоположников Хим. термодинамики, американский физик



Джозайи Уилларда Гиббса

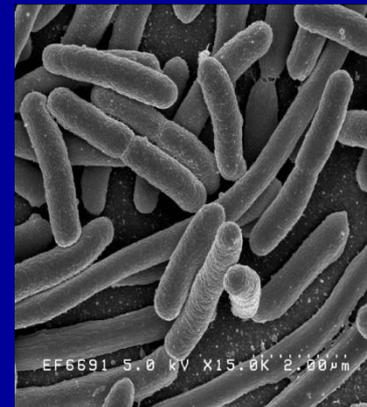
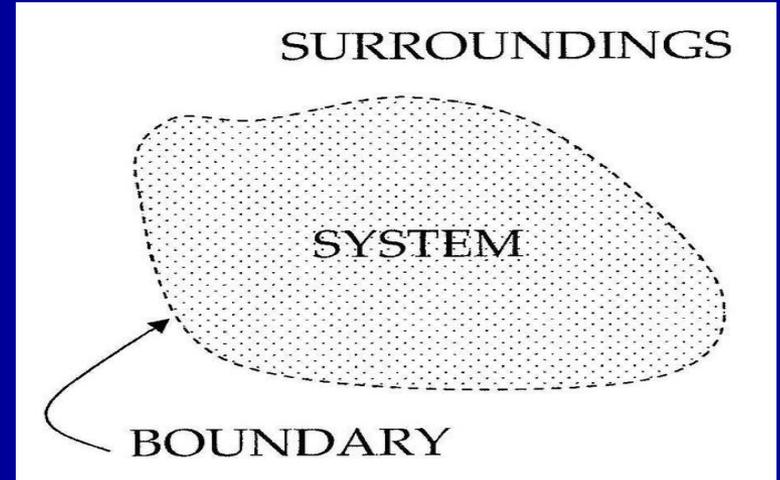
Исследовал зависимость термодинамических процессов от энергии, энтропии, объема, температуры и давления системы. Так же способность процессов протекать спонтанно.

- ❖ **Может предсказывать:**
возможность протекания химической реакции .
- ❖ **Используется:**
для расчета энергии, необходимой для осуществления реакции или выделяющейся в результате реакции
- ❖ **Может предсказывать:**
степень завершенности реакции к моменту наступления химического равновесия

“Термодинамическая система”

❖ Система- это любая совокупность веществ, отделённая от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела (биологическая клетка, пробирка, организм, наша планета...).

❖ Возможен обмен энергией (теплотой, работой) и веществом между системой и окружающей средой через поверхность раздела



Примеры систем :

‘микроорганизмы’

“планеты”

ТИПЫ СИСТЕМ

❖ Полностью изолированные

Отсутствует обмен энергией и веществом с окружающей средой, (примером может служить вселенная).

❖ Закрытые системы

Обмениваются с окружающей средой только энергией (теплотой и работой), но не веществом, (например теплица).

❖ Открытые системы

Обмениваются с окружающей средой и энергией и веществом. В данном случае граница раздела является проницаемой. (Океан или наш организм является примером).

СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

стационарное

Для открытых систем: все живые организмы, для которых характерно постоянство параметров pH , t^0 , $p_{osm}...$ Это состояние поддерживается при постоянной скорости обмена веществом и энергией

равновесное

только для изолированных систем

Обе системы во времени характеризуются постоянством всех свойств

Состояние системы характеризуется ОСНОВНЫМИ параметрами или функциями состояния : уже известными: T, P, V и новыми:

U (внутренняя энергия)

H (энтальпия)

S (энтропия)

G (свободная энергия Гиббса).

Изменение любой функции состояния системы в результате перехода системы из одного состояния в другое равно разности конечного и начального значений и не зависит от пути прохождения процесса: $\Delta U = U_2 - U_1$; $\Delta T = T_2 - T_1$...

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Переход системы из одного состояния в другое называется процессом. В зависимости от условий процессы бывают:

- ❖ **изобарические** $P = \text{const}$
- ❖ **изохорические** $V = \text{const}$
- ❖ **изотермические** $T = \text{const}$
- ❖ **адиабатические** (при отсутствии теплового обмена)
 $Q = \text{const}$

Термодинамические процессы после которых система может возвратить в начальное состояние называются **обратимыми**

Внутренняя энергия системы

❖ Энергия – это способность совершать работу (кДж/моль)

Внутренняя энергия равна сумме потенциальной и кинетической энергии всех частиц системы, абсолютное значение которых определить невозможно, поэтому определяют изменение внутренней энергии

❖ $\Delta U = U_{\text{prod}} - U_{\text{reactants}}$

если $\Delta U < 0$ – система понижает свою энергию и наоборот

❖ Известны две формы передачи энергии от одной системе другой. Упорядоченную форму называют работой, а неупорядоченную называют теплотой

Теплота (Q) и работа (W) не являются функциями состояния и зависят от пути процесса

Первый закон термодинамики (Ю.Р.МАЙЕР 1842)

энергия может превращаться из одного вида в другой, но не может возникать и исчезать

“Теплота, подведённая к системе используется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил”

$$Q = \Delta U + A \quad \text{или} \quad \Delta U = Q - A$$

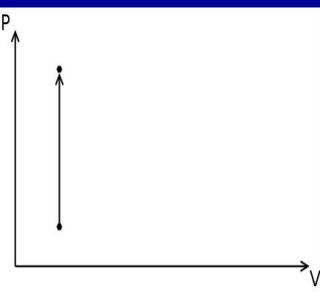
Примем: $A = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$ - работа расширения.

для **изохорного** процесса

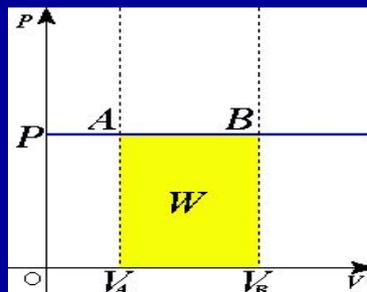
$$(V = \text{const}, \Delta V = 0)$$

$$Q_v = \Delta U$$

$V = \text{const}$



$P = \text{const}$



Для **изобарного** процесса:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Примем $U + pV = H$ как

энтальпию - функцию состояния.

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

Тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии

термохимия изучает **энергетические эффекты химических и физико-химических процессов.**

Тепловой эффект реакции – это количество энергии, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции.

Величина теплового зависит от агрегатного состояния исходных и конечных веществ. Например:



Существует две формы записи термохимических уравнений.

Первая:



Если $Q > 0$ процесс экзотермический

$Q < 0$ процесс эндотермический

Вторая:



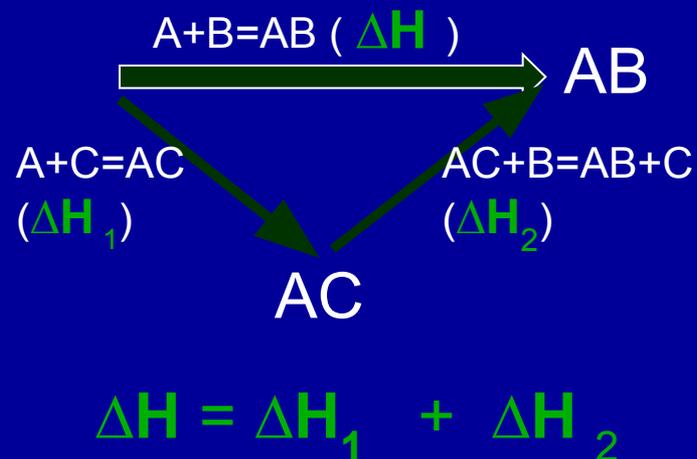
Если $\Delta H > 0$ процесс эндотермический, энергия увеличивается

Если $\Delta H < 0$ процесс экзотермический, энергия уменьшается

Таким образом, $Q = - \Delta H$

Расчеты в термохимии. Закон Гесса (1836).

❖ “Тепловой эффект (энтальпия) реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути по которому протекает реакция.”



Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H^0_{\text{обр}}$) – тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях ($T=298 \text{ K}$, $p=1 \text{ атм}$). Стандартная энтальпия образования простых веществ равна нулю.

Стандартная энтальпия сгорания вещества ($\Delta H^0_{\text{сг}}$) – тепловой эффект реакции сгорания 1 моль сложного вещества с образованием высших оксидов. $\Delta H^0_{\text{сг}}$ высших оксидов и кислорода равна нулю.

Следствия из закона Гесса :

1. Энтальпия образования вещества равна энтальпии разложения вещества, но противоположна по знаку:

$$\Delta H_{\text{обр}} = - \Delta H_{\text{разл}}$$

2. Тепловой эффект реакции равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции минус сумма стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^0_{\text{реак}} = \sum \Delta H^0_{\text{обр. прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{обр. исх. в-в}}$$

3. Тепловой эффект реакции равен сумме стандартных энтальпий сгорания исходных веществ минус сумма стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^0_{\text{реак}} = \sum \Delta H^0_{\text{ст. исх}} - \sum \Delta H^0_{\text{ст. прод}}$$

Типовая задача. Рассчитать тепловой эффект реакции окисления 1 моль глюкозы:



$$\Delta H^0_{\text{обр}} [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(m)}] = -1260 \text{ кДж/ моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}} [\text{CO}_2_{(g)}] = -393,5 \text{ кДж/ моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}} [\text{H}_2\text{O}_{(ж)}] = -285,8 \text{ кДж/ моль}$$

Решение

$$\Delta H^0_{\text{реак}} = (6\Delta H^0_{\text{обр}} [\text{H}_2\text{O}_{(ж)}] + 6\Delta H^0_{\text{обр}} [\text{CO}_2_{(g)}]) - \Delta H^0_{\text{обр}} [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(m)}] = (6(-285,8) + 6(-393,5)) - (-1260) = -2815,8 \text{ кДж}$$

Движущие силы реакции

Энтальпийный фактор

экзотермический процесс :
 $\Delta H < 0$

эндотермический :
 $\Delta H > 0$

Самопроизвольно любая система стремится **понизить** свою внутреннюю энергию

Наиболее **благоприятны** экзотермические процессы: $\Delta H < 0$,

ΔH НАЗЫВАЕТСЯ
ЭНТАЛЬПИЙНЫЙ ФАКТОР
реакции

Энтропийный фактор

Самопроизвольно система стремится увеличить степень беспорядка или **энтропию S** (J/mol K)

Если беспорядок растёт- $\Delta S > 0$ процесс **может протекать спонтанно**

О знаке ΔS можно судить по знаку изменения объёма системы:



энтропийный фактор
выражается как $T\Delta S$.

Второй закон термодинамики

“ В изолированных системах ($\Delta H = 0$), спонтанно могут протекать только процессы с увеличением энтропии “

(первый вариант)

Две противоположные тенденции протекания хим. реакций

тенденция частиц
объединяться, понижая U
and H ($\Delta H < 0$)

тенденция частиц
распадаться, увеличивая
беспорядок или энтропию
системы ($\Delta S > 0$)

Обе тенденции отражены в уравнении Гиббса :

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

Знак “-“ обозначает их противоположное направление

Второй вариант второго закона термодинамики :

“Самопроизвольно могут протекать только такие процессы для которых изменение энергии Гиббса отрицательно”

(в изобарно-изотермических условиях)

Влияние температуры на направление реакции

(по уравнению Гиббса: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)

Четыре возможных случая:

- ❖ Оба фактора благоприятны: $\Delta H < 0$ and $T\Delta S > 0$ – при любой температуре $\Delta G < 0$ и реакция протекает самопроизвольно.
- ❖ Благоприятен только энтальпийный фактор: $\Delta H < 0$ and $T\Delta S < 0$ – процесс возможен, если $\Delta G < 0$ или $|\Delta H| > |T\Delta S|$, что выполнимо только при низких температурах когда доминирует благоприятны энтальпийный фактор
- ❖ Обратный случай: благоприятен только энтропийный фактор: $\Delta H > 0$ and $T\Delta S > 0$ – процесс возможен, если $|T\Delta S| > |\Delta H|$ это выполнимо при высоких температурах когда доминирует энтропийный фактор.
- ❖ Оба фактора неблагоприятны: $\Delta H > 0$ and $T\Delta S < 0$ – при любых температурах $\Delta G > 0$ – данный процесс термодинамически невозможен

пример:



Мы можем рассчитать при 25⁰С:

$$\Delta H_{298}^0 = -178 \text{ кДж/М} \quad \Delta S_{298}^0 = -160 \text{ Дж/М К}$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -178000 - 298 \cdot (-160) = -130,32 \text{ кДж}$$

Обратная реакция :



возможна только при высоких температурах -

$$\Delta H_{298}^0 = 178 \text{ кДж/mol} ; \quad \Delta S_{298}^0 = 160 \text{ Дж/mol К}$$

при $t = 1500^0\text{К}$ эта реакция возможна :

$$\Delta G = 178000 - 1500 \cdot 160 = -62 \text{ кДж}$$

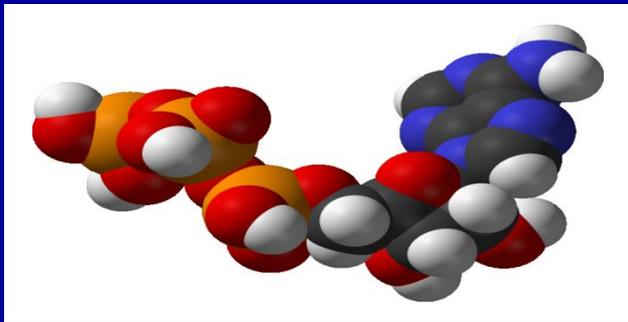
Возможность самопроизвольного протекания реакций

Изменение энтальпии	Изменение энтропии	Р-я самопроизвольная или нет?
$(dH < 0)$	$(dS > 0)$	Да, $dG < 0$
$(dH < 0)$	$(dS < 0)$	При низк. темп.: $ T dS < dH $
$(dH > 0)$	$(dS > 0)$	При высоких темп: $ T dS > dH$
$(dH > 0)$	$(dS < 0)$	Нет, $dG > 0$

Термодинамическая вероятность биологических процессов

Метаболизм – это совокупность химических реакций, протекающих в живых клетках

Ключевую роль в метаболизме играют ферменты (энзимы), которые способствуют протеканию необходимых для организма, но термодинамически неблагоприятных реакций (эндергонических : $\Delta G_0 > 0$) за счёт благоприятных (экзергонических : $\Delta G_0 < 0$), выделяющих необходимую энергию.



АТФ

Структура аденозинтрифосфата, центрального интермедиата в энергетическом метаболизме

Пример сопряжённой реакции: процесс гликолиза



Этот эндергонический процесс может протекать в организме только как сопряжённый с экзергоническим, отрицательное значение энергии Гиббса которого выше:

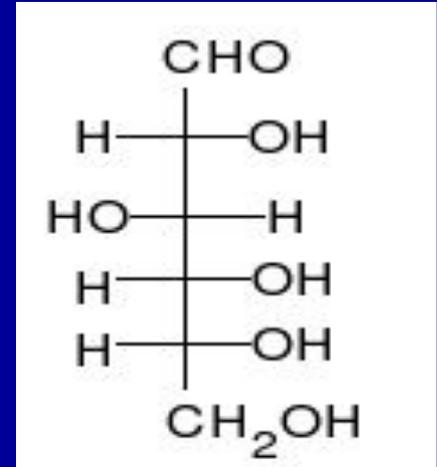


АТФ является универсальной энергетической «валютой» клеток.

Основные источники энергии в организме:

❖ **Углеводы** : биологическое топливо организма (крахмал, гликоген).

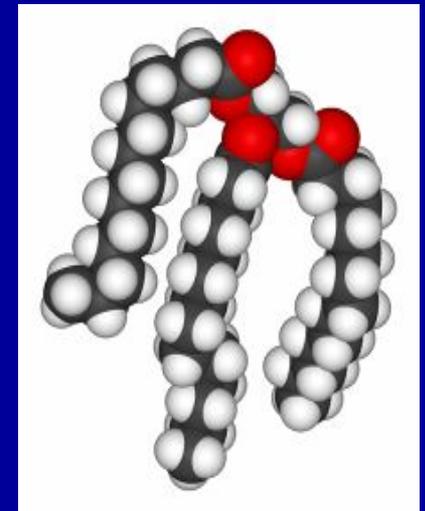
Средняя калорийность: $-16,8 \text{ kJ/Mol}$



Глюкоза

❖ **Жиры**: резервное топливо, используемое в экстремальных случаях.

Средняя калорийность: $-37,8 \text{ kJ/Mol}$



Триглицериды - жиры