



Запорожский государственный медицинский университет
Кафедра физколлоидной химии

Термодинамика

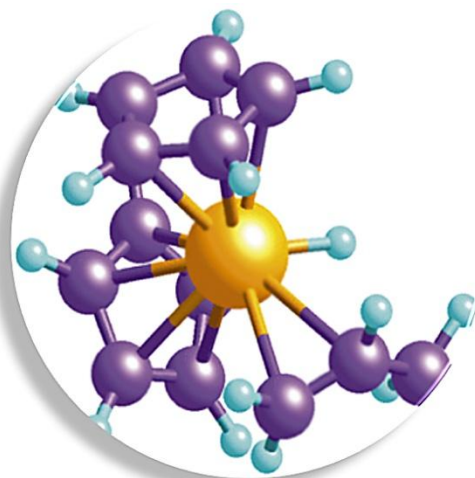
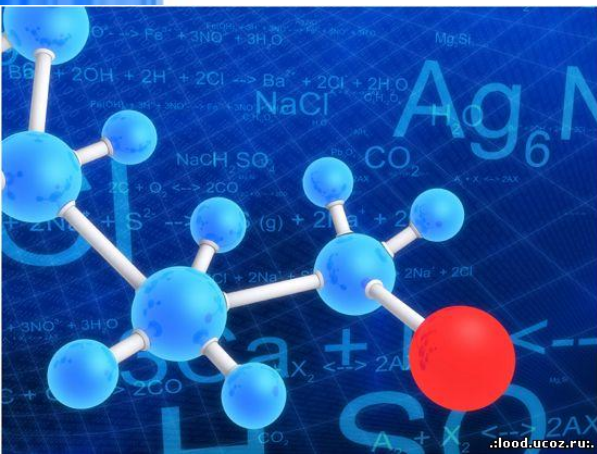
Предмет физической и коллоидной химии

ПРЕДМЕТОМ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ЯВЛЯЕТСЯ ОБЪЯСНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ НА ОСНОВЕ БОЛЕЕ ОБЩИХ ЗАКОНОВ ФИЗИКИ.

Физическая химия рассматривает две основные группы вопросов:

1. Изучение строения и свойств вещества и составляющих его частиц;

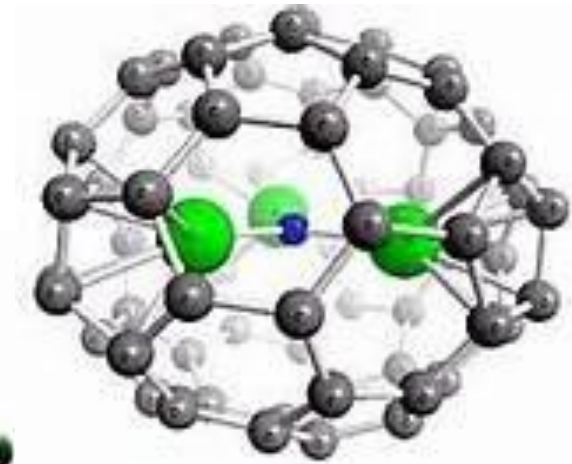
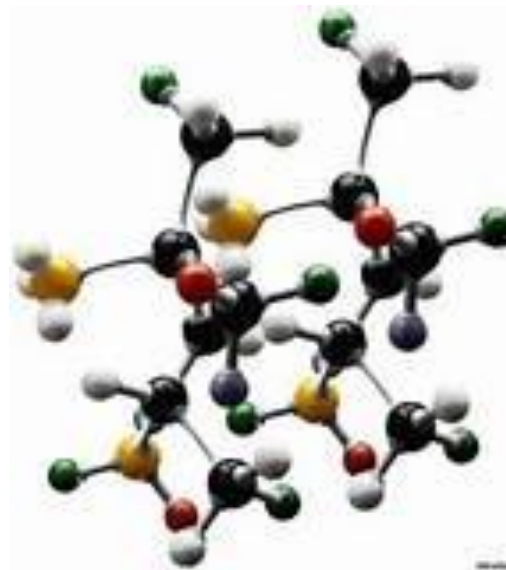
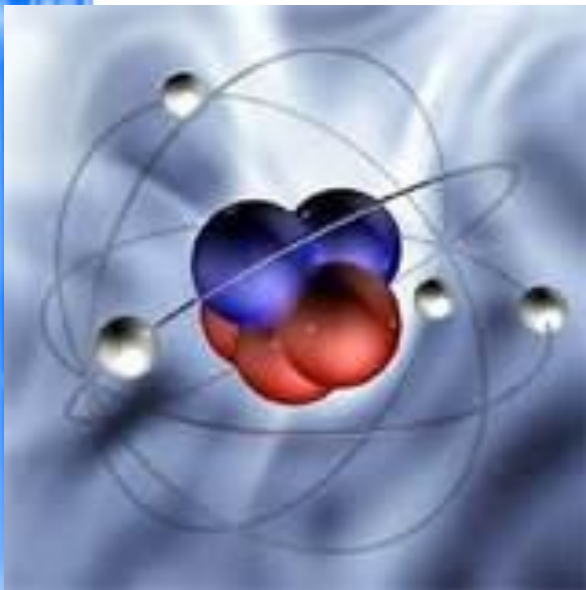
2. Изучение процессов взаимодействия веществ.



Предмет физической и коллоидной химии

В курсе физической химии обычно выделяют несколько разделов.

Строение вещества. В этот раздел входят учение о строении атомов и молекул и учение об агрегатных состояниях вещества.



Предмет физической и коллоидной химии

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты химических процессов; позволяет определить возможность, направление и глубину протекания химического процесса в конкретных условиях.

Химическая кинетика изучает скорость и механизм протекания химических процессов в различных средах при различных условиях.

Учение о растворах рассматривает процессы образования растворов, их внутреннюю структуру и важнейшие свойства, зависимость структуры и свойств от природы компонентов раствора.

Предмет физической и коллоидной химии

Электрохимия изучает особенности свойств растворов электролитов, явления электропроводности, электролиза, явление коррозии, работу гальванических элементов.

Коллоидная химия изучает поверхностные явления и свойства мелкодисперсных гетерогенных систем.

Все разделы физической химии объединяет единая основа – общие законы природы, которые применимы к любым процессам и любым системам, независимо от их строения.

Связь физколлоидной химии с другими дисциплинами

Физическая и коллоидная химия базируется на знаниях, полученных в результате изучения:

- Общей и неорганической химии;
- Органической химии;

И является основой для дальнейшего изучения:

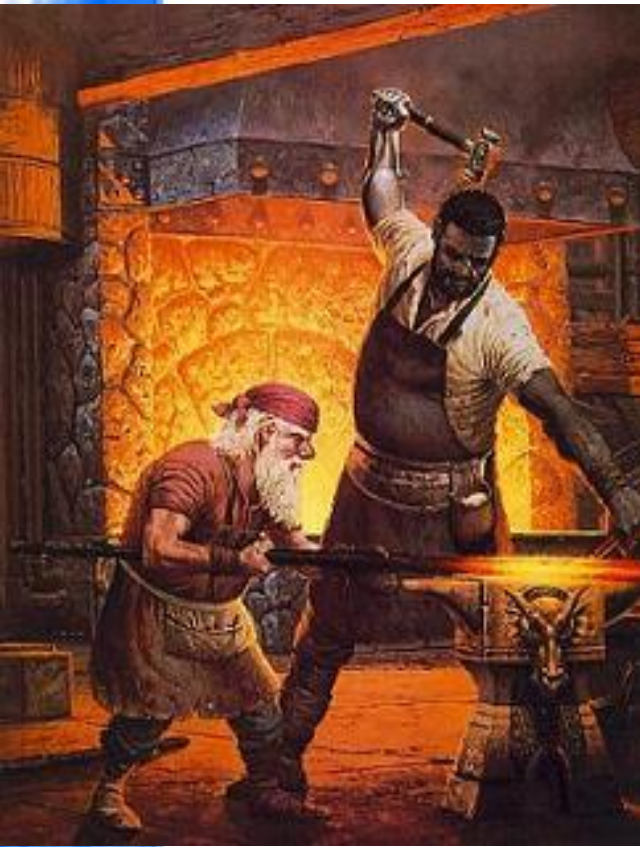
- Аналитической химии;
- Фармацевтической химии;
- Биологической химии;
- Токсикологической химии;
- Физико-химических методов анализа;
- Технологии лекарств

ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ

Тепловая энергия — форма энергии, связанная с движением атомов, молекул или других частиц, из которых состоит тело. Тепловая энергия — это суммарная кинетическая энергия структурных элементов вещества.

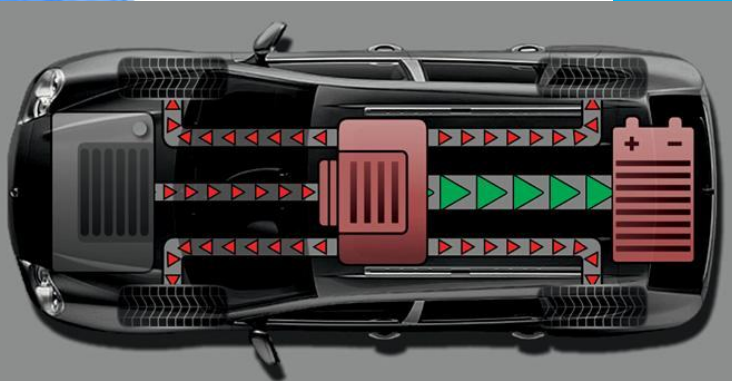


ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ



Механическая энергия может переходить в тепловую энергию и *обратно*.

Превращение механической энергии в тепловую и обратно совершается всегда в строго эквивалентных количествах.



В этом и состоит суть первого начала термодинамики.

Термодинамика

Термодинамика — раздел физики, изучающий соотношения и превращения теплоты и других форм энергии. Термодинамика представляет собой научную дисциплину, которая изучает:

1) переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой;

2) энергетические эффекты, сопровождающие различные физические или химические процессы, их зависимость от условия протекания процессов;

3) возможность, направление и пределы протекания самопроизвольного течения самих процессов в заданных условиях.

Термодинамика — наука, изучающая взаимные превращения различных видов энергии, связанные с переходом энергии в форме теплоты и работы.

Термодинамика позволяет:

- 1) рассчитать тепловые эффекты различных процессов;
- 2) предсказывать, возможен ли процесс;
- 3) указывать, в каких условиях он будет протекать;
- 4) рассматривать условия химических и фазовых равновесий;
- 5) сформировать представление о энергетическом балансе организма

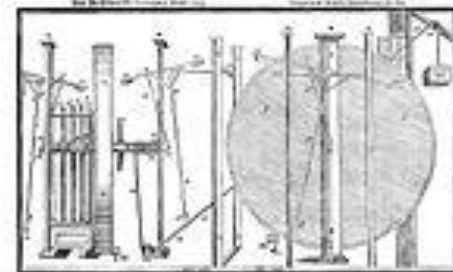
Приложение термодинамики к биологической материи

Биоэнергетика - раздел термодинамики, изучающий биосистемы.

- **Биоэнергетика** — раздел биохимии, изучающий энергетические процессы в клетке.
- **Биоэнергетика** — отрасль электроэнергетики, основанная на использовании биотоплива.
- **Биоэнергетика** — группа теорий и практик альтернативной медицины, психотерапии и экстрасенсорики, использующих псевдонаучные концепции существования «биоэнергии» или «биополя».



Термохимия



Термохимия - это раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических процессов.

Изобарные процессы — проходят при постоянном давлении ($p=\text{const}$).

Изохорными называют процессы проходящие при постоянном объеме ($V=\text{const}$).

Изотермические процессы характеризуются постоянной температурой ($T=\text{const}$).

ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ

Система — это совокупность материальных объектов, отделённых от окружающей среды.

Окружающая среда — остальная часть пространства.

Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни массой, ни энергией.

Закрытая система — обменивается со средой лишь энергией,

Открытая система — обменивается с окружающей средой и массой, и энергией.

Гомогенная система - все её компоненты находятся в одной фазе и нет поверхностей раздела,

Гетерогенная система - состоит из нескольких фаз.

Фаза — часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделённая поверхностью раздела.

Энергия — количественная мера определённого вида движения материи.

Термодинамическими параметры : **экстенсивные и интенсивные.**

Если система **изменяет свои параметры**, то в ней происходит термодинамический процесс, если же параметры самопроизвольно не изменяются, состояние системы называется равновесным.

Термодинамические функции состояния – функции, зависящие от состояния системы, а не от пути и способа, которым это состояние достигнуто. Это:

внутренняя энергия (U),

энтальпия (H),

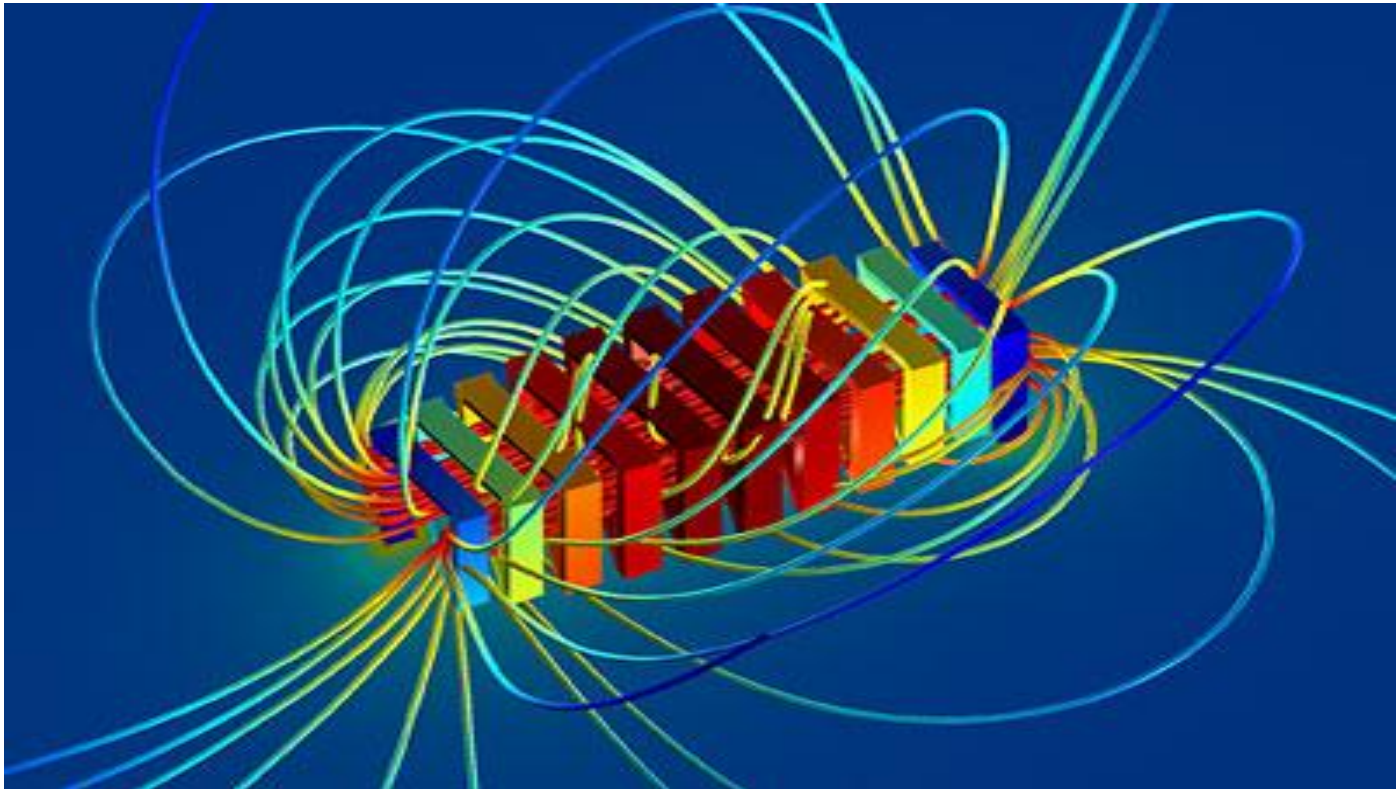
энтропия (S)

свободная энергия Гиббса (G)

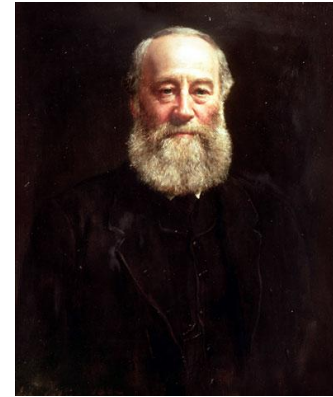
свободная энергия Гельмгольца (F)

Нулевой закон термодинамики

Если каждая из двух термодинамических систем находится в тепловом равновесии с некоторой третьей, то они находятся в тепловом равновесии друг с другом.



1-й закон термодинамики



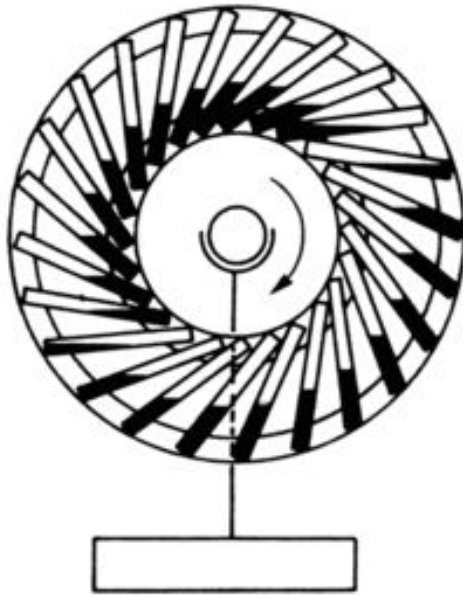
1-й закон термодинамики – это закон сохранения энергии. Впервые он был сформулирован Ломоносовым (1744г.) затем подтвержден работами Гесса (1836 г.), Джоуля (1840 г.), Гельмгольца (1847 г.).

Формулировки 1-го закон термодинамики:

I. Энергия не возникает и не исчезает, а переходит из одной формы в другую, количественно не изменяясь.

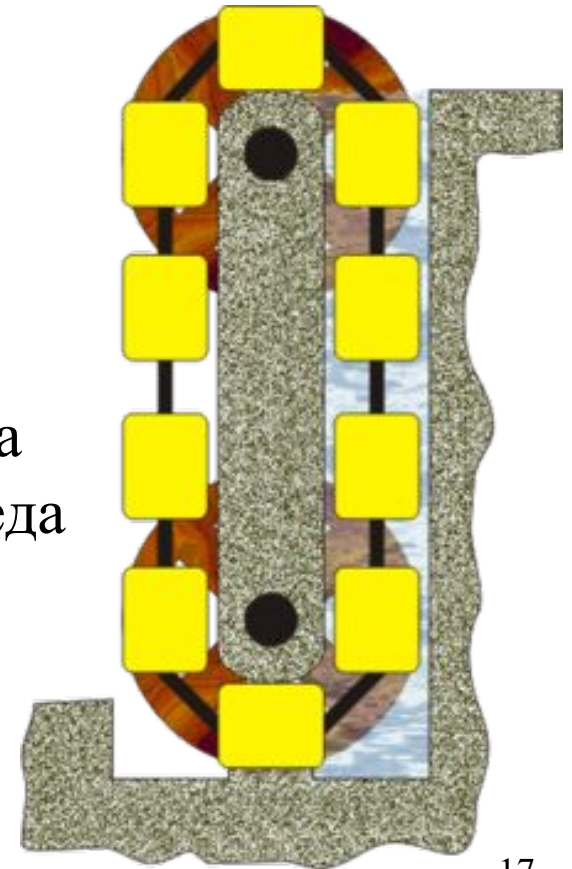
1-й закон термодинамики

II. Невозможно создать перпетум-мобиле, или двигатель первого рода, т.е. осуществлять работу, не затрачивая энергии.



Индийский или арабский вечный двигатель с небольшими косо закреплёнными сосудами, частично наполненными ртутью

Конструкция
вечного
двигателя,
основанного на
законе Архимеда



1-й закон термодинамики

III. Теплота, подведенная к системе (или выделенная ею) расходуется на изменения внутренней энергии системы и совершение работы.

$$Q = \Delta U + A$$

где Q – количество теплоты, ΔU – изменение внутренней энергии системы, A – работа.

Внутренняя энергия U – это полная энергия системы, которая состоит из энергии движения молекул, атомов, энергии связей и др.

Теплота изохорного ($V=\text{const}$) и изобарного ($p=\text{const}$) процесса является тепловым эффектом реакции.

1-й закон термодинамики

IV. Увеличение внутренней энергии системы равно теплоте, которую система получает извне, за исключением работы, которую совершила система против внешних сил.

Это еще одна формулировка I-го закона термодинамики.

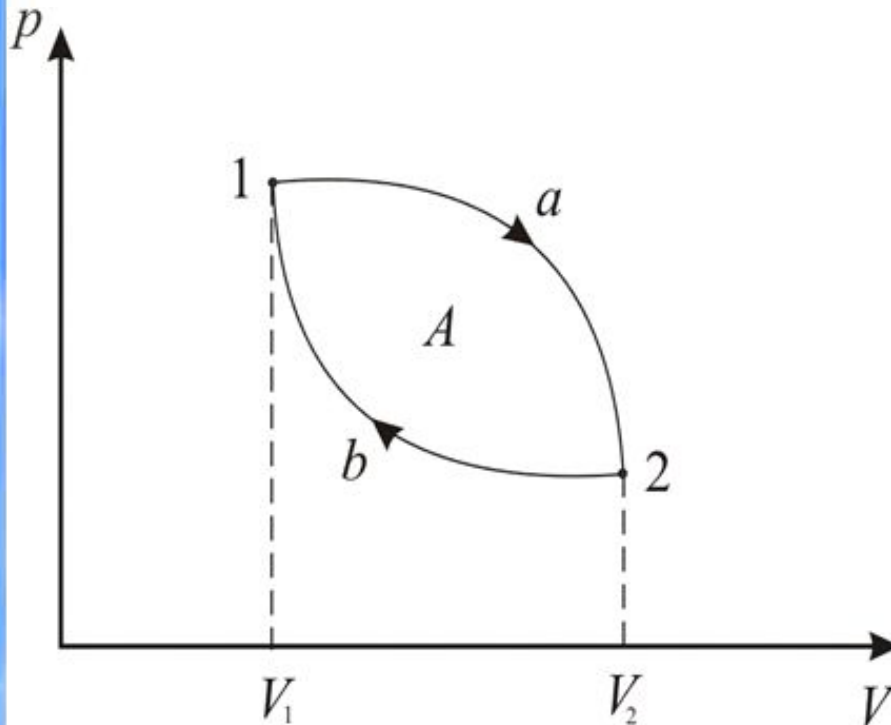
1-й закон термодинамики

$$dQ = dU + dA.$$

В этом выражении U – функция состояния системы; dU – полный дифференциал; dQ и dA таковыми не являются. В каждом состоянии система обладает определенным и только таким значением внутренней энергии, поэтому можно записать

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1.$$

1-й закон термодинамики



Важно отметить, что Q и A зависят от того, каким образом совершен переход из состояния **1** в состояние **2**. При этом нельзя сказать, что система обладает **определенным** для данного состояния значением теплоты и работы.

Из формулы $dQ = dU + dA$ следует, что количество теплоты выражается в тех же единицах, что работа и энергия, т.е. в **джоулях (Дж)**.

1-й закон термодинамики

$$A = p \Delta V$$

Для изохорного процесса: $V = \text{const}$, $A = 0$

и $Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$

Для изотермического: $T = \text{const}$,

$$P = \frac{RT}{V}$$

$$\delta A = P dV = RT \frac{dV}{V}$$

Проинтегрировав выражение от V_1 до V_2 , получим

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

1-й закон термодинамики

Для изобарного: $p = \text{const}$, $Q_p = \Delta U + p\Delta V$

или $Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$

или $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$

$U + pV = H$ (энтальпия)

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

теплосодержание системы

$+\Delta H$ - соответствует поглощению теплоты системой

$-\Delta H$ – выделение теплоты системой

Природа теплового эффекта химических реакций. Термохимические уравнения.

Тепловой эффект химической реакции - это количество теплоты, которая поглощается или выделяется во время реакции, отнесенное к числу молей, обозначенном в реакции.

Стандартным тепловым эффектом реакции ΔH_o называется такой эффект, который возникает в стандартных условиях $p=101,3$ кПа, $T=298$ К, $(x) = \text{моль}$.

Теплотой (энтальпией) образования вещества является тепловой эффект реакции образования одного моля сложного вещества из простых, устойчивых в данных условиях веществ:

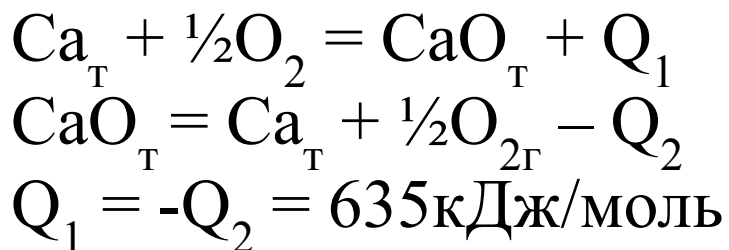


Природа теплового эффекта химических реакций. Термохимические уравнения.

Теплотой(энтальпией) сгорания называется тепловой эффект реакции взаимодействия 1 моля вещества с кислородом с образованием высших устойчивых оксидов:



В 1780 г. был сформулирован **закон Лавуазье-Лапласа**:
Тепловой эффект разложения сложного соединения на простые численно равен тепловому эффекту образования этого вещества из простых веществ с противоположным законом.

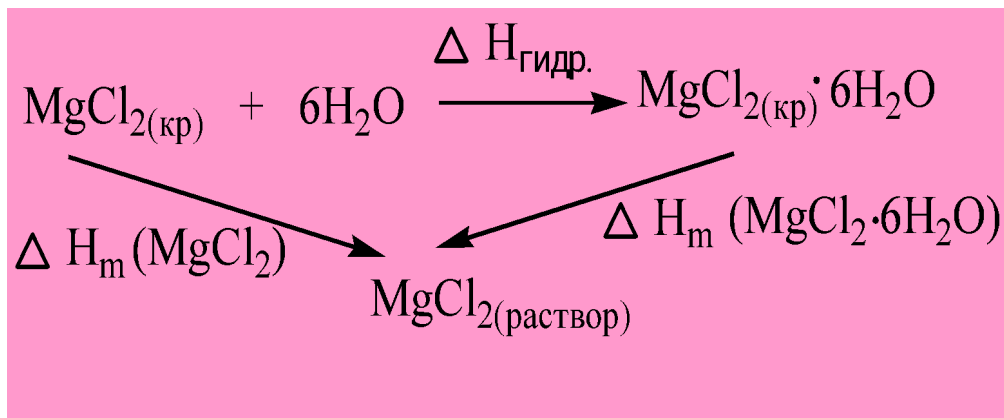


Типы тепловых эффектов

Стандартная теплота фазовых превращений - это теплота превращения одного моля вещества при температуре перехода и $P = 1$ атм.

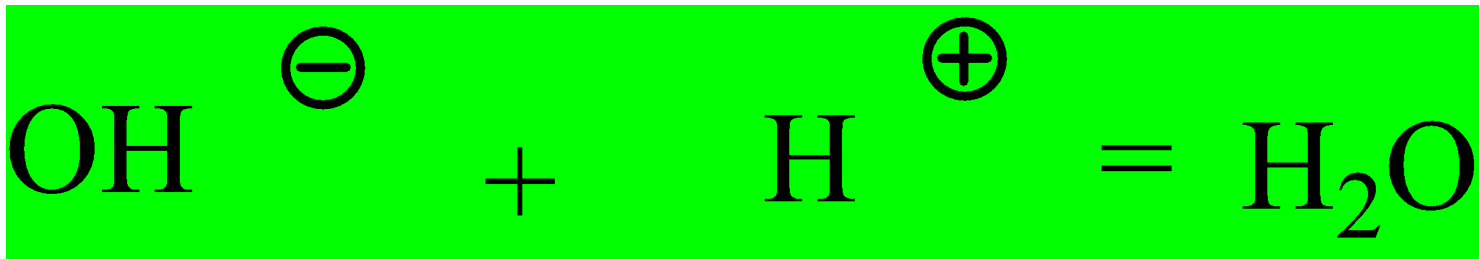
Интегральной теплотой растворения ΔH_m называют тепловой эффект растворения с образованием раствора определенной концентрации при расчете на один моль растворенного вещества.

Теплота гидратообразования - это теплота, выделяющаяся при присоединении к одному молю безводной соли кристаллизационной воды.



Типы тепловых эффектов

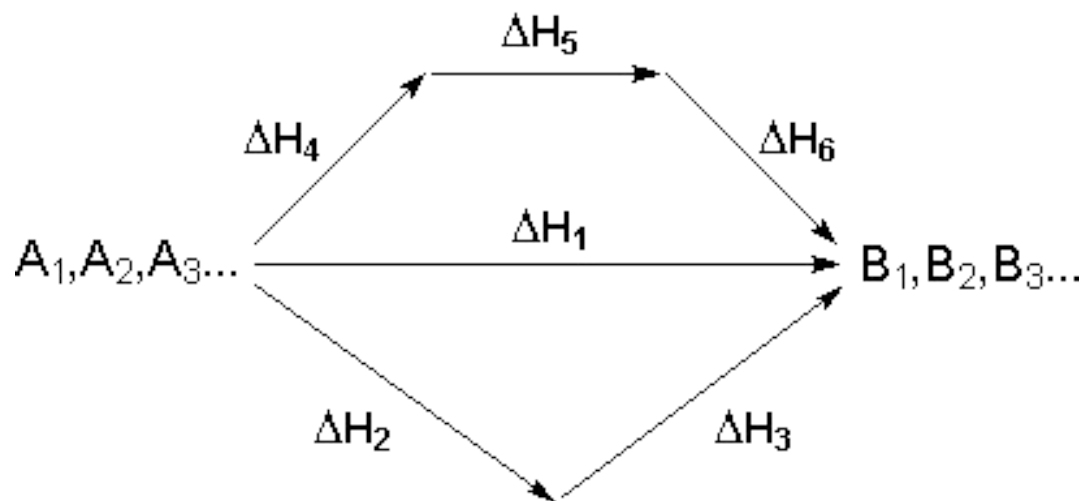
Теплота нейтрализации. В случае разбавленных растворов теплота реакции нейтрализации молярной массы эквивалента сильной кислоты сильным основанием не зависит от природы кислоты или основания. Это объясняется тем, что протекает только одна химическая реакция



Закон Гесса

В 1840 г. Н. Г. Гесс сформулировал закон постоянства суммы тепла:

Тепловой эффект реакции не зависит от пути перехода реакции, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

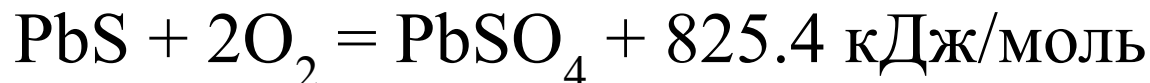


$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

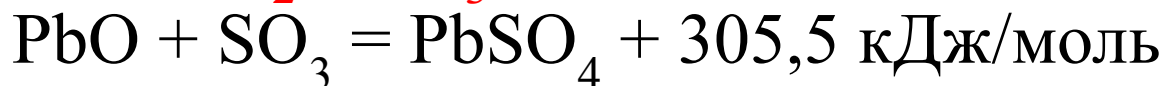
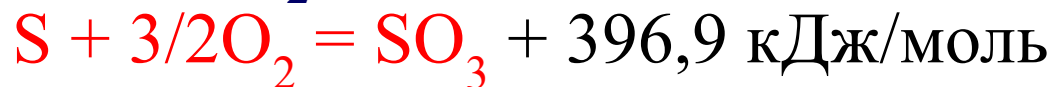
Закон Гесса



Например: PbSO_4 можно получить разными путями:



919 кДж/моль



919,7 кДж/моль.

Закон Гесса

Тепловые эффекты реакций в термохимии рассчитывают, используя следствия из закона Гесса.

I-е следствие: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с соответствующими стехиометрическими коэффициентами.

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum n_i \Delta H^\circ_{\text{обр. прод.}} - \sum n_i \Delta H^\circ_{\text{обр. исх. вещ.}}$$

Закон Гесса

II-е - следствие: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, взятых с учётом стехиометрических коэффициентов реакции:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}}_{\text{исх.в}} - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}}_{\text{прод.р.}}$$

Например для реакции:



$$\Delta H = (g\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} C + p\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} D) - (n\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} A + m\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} B)$$

$$\Delta H = (n\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} A + m\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} B) - (g\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} C + p\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} D)$$

Закон Гесса

III - следствие: Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком:

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

В термохимических уравнениях обозначают агрегатное состояние вещества:



Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

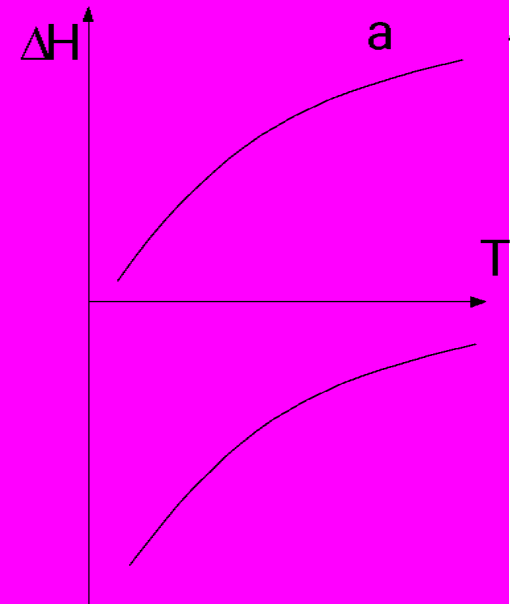
При температурах, отличных от стандартной, используют уравнение Кирхгофа:

$$\Delta C_P = \sum n_i C_P^{\text{кон.}} - \sum n_i C_P^{\text{нач}}$$

1. Если $\Delta C_P > 0$, то первая производная $d\Delta H/dT > 0$, следовательно функция ΔH растет с ростом температуры, то есть тепловой эффект возрастает, независимо от знака самого теплового эффекта.

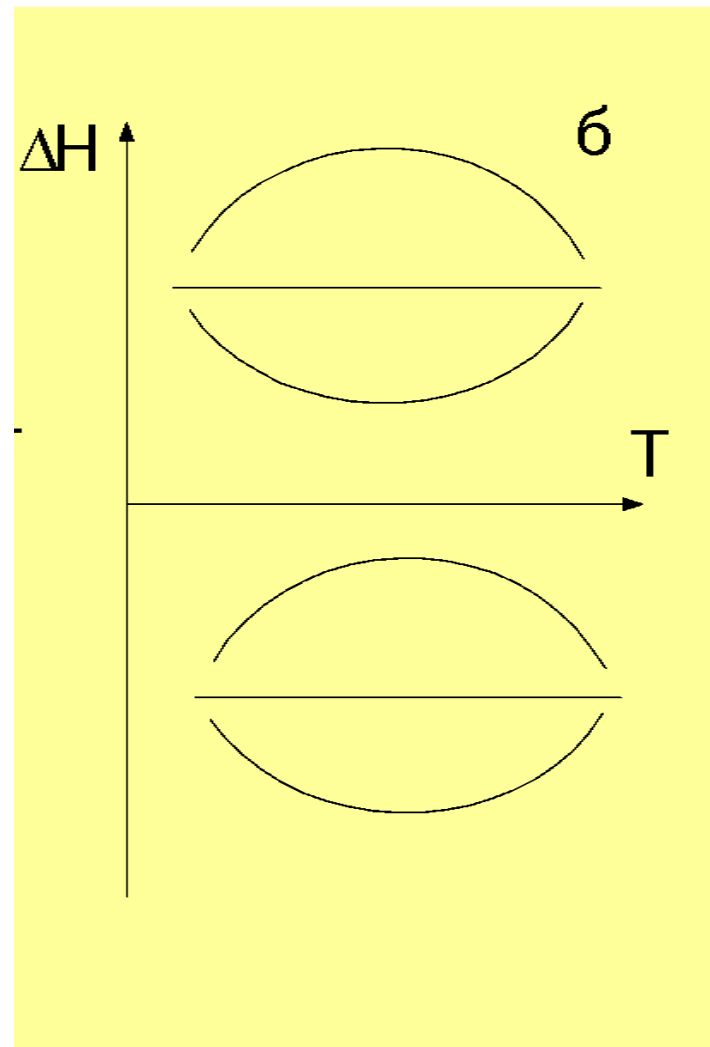
2. Если $\Delta C_P < 0$, то первая производная $d\Delta H/dT < 0$, следовательно, функция ΔH убывает с ростом температуры.

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_P$$



Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

3. Если $\Delta C_p = 0$, то первая производная $d\Delta H/dT=0$. В этом случае $\Delta H = \text{const}$. Если $d\Delta H/dT=0$ при одной температуре, то при этой температуре будет экстремум



Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

Интегрирование уравнения Кирхгофа приводит позволяет рассчитать тепловой эффект реакции при любой температуре:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

где ΔH_2 - тепловой эффект реакции при любой температуре;
 ΔH_1 - тепловой эффект реакции при T_1 , рассчитанный одним из способов; ΔC_p - разность между суммарными теплоемкостями продуктов реакции и исходных веществ

Исследование термохимических расчетов для энергетической характеристики биохимических процессов

В приложении к живому организму закон сохранения энергии можно сформулировать так :

Количество теплоты, которое выделяется в организме при усвоении пищи используется на компенсацию затраты теплоты в окружающую среду и на совершаемую организмом работу А. т. е.

$$Q = q + A$$

Исследование термохимических расчетов для энергетической характеристики биохимических процессов

Предполагается, что теплотрата организма человека при условии умеренного климата в среднем равна **7100 кДж** в сутки.

Если при этом добавить работу $A=2500-3340$ кДж эквивалентное совершенной организмом механической работе, получим суточную затрату энергии порядка **9600-10450 кДж**.

Если совершается физическая работа, затрата энергии увеличивается до **25000** кДж в сутки. Эта затрата энергии должна восполняться с помощью пищевых продуктов.

Исследование термохимических расчетов для энергетической характеристики биохимических процессов

Пища включает главным образом жиры, белки, углеводы, минеральные соли, витамины, воду. Энергию дают, в основном, жиры, белки, углеводы: **39 кДж/г, 18 кДж/г, 22 кДж/г** соответственно. Несмотря на разный механизм термохимических и биохимических реакций, образуются одинаковые количества продуктов: CO_2 и H_2O . Поэтому на основании закона Гесса, и тепловые эффекты сгорания углеводов, жиров и белков одинаковы.

2-й закон термодинамики

Второй закон термодинамики дает ответ на вопрос: возможен ли тот или иной процесс, и в каком направлении он будет протекать. Существует много формулировок второго закона:

По Ломоносову: *«Холодное тело В погруженное в теплое тело А, не может воспринять большую степень теплоты, чем ту, какую имеет А».*

По Томсону: *«Различные виды энергии стремятся переходить в теплоту, а теплота, в свою очередь, стремится рассеяться...».*

2-й закон термодинамики



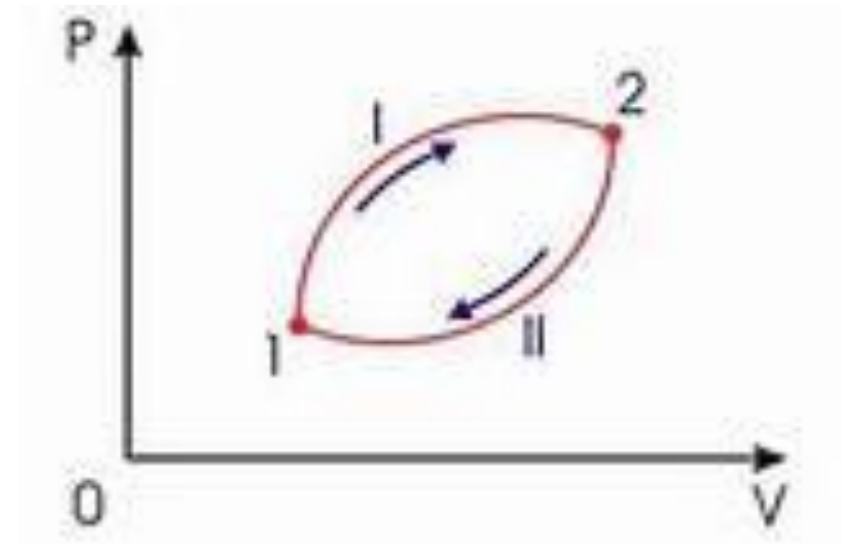
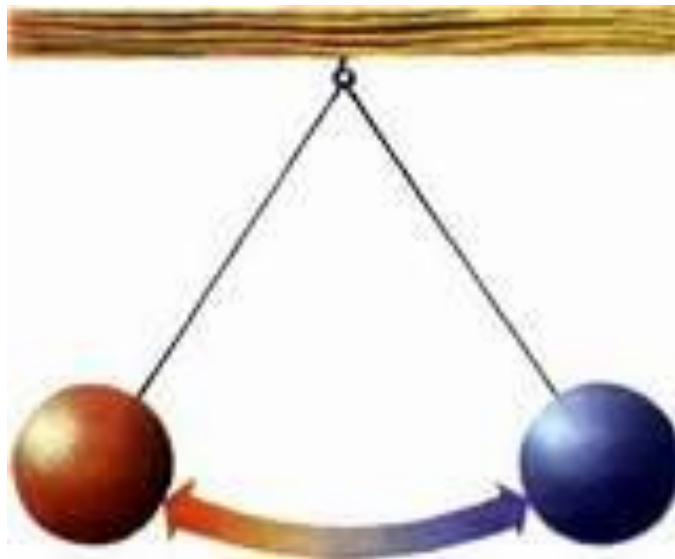
По Клаузиусу: *«Теплота никогда не переходит с более холодного тела на более горячее, тогда как обратный переход протекает самопроизвольно».*

Второе начало термодинамики устанавливает границы превращения теплоты в работу.

При рассмотрении этого вопроса вводится важное понятие: *термодинамически обратимые и необратимые процессы.*

2-й закон термодинамики

Если процесс проведен в прямом направлении так, что при возвращении системы в исходное состояние не произошло стойких изменений ни в системе, ни в окружающей среде, такой процесс называется термодинамически обратимым.



2-й закон термодинамики

Если же изменения произошли, то процесс называется термодинамически необратимым.

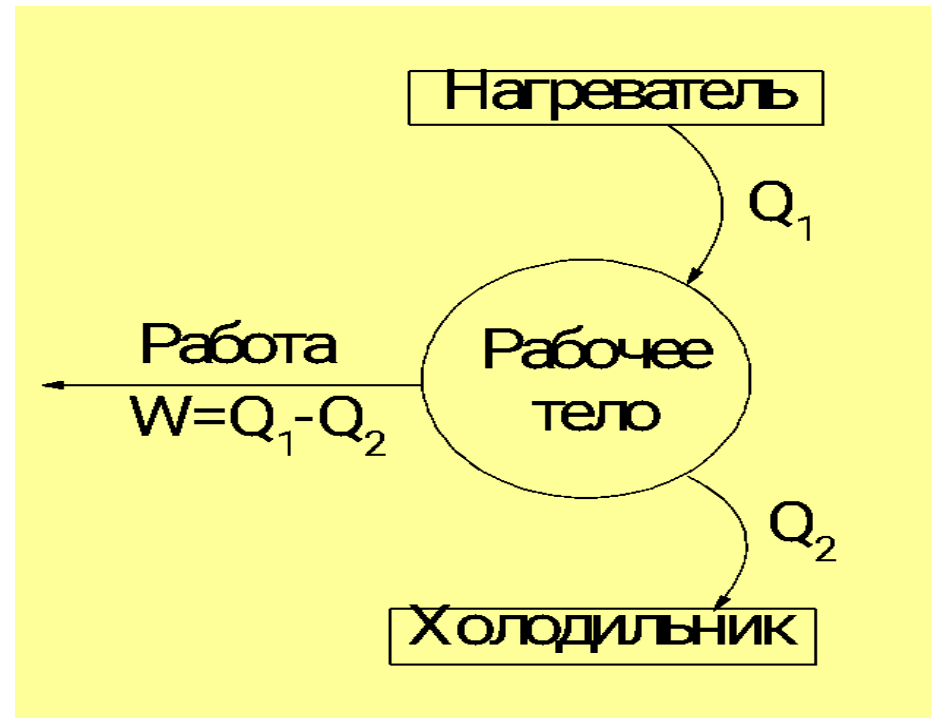
Термодинамически обратимый процесс состоит из бесконечно большого числа последовательных динамических равновесий и может быть назван равновесным.



Математическое выражение

Если обозначить Q_1 – количество тепла, полученного системой от нагревателя, а Q_2 – количество тепла, переданного системой более холодному телу, то $Q_1 - Q_2$ – количество тепла, превращенное в работу. **Отношение является коэффициентом полезного действия.**

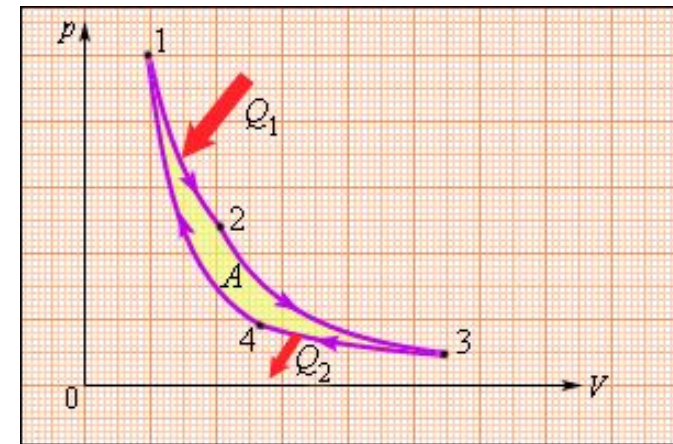
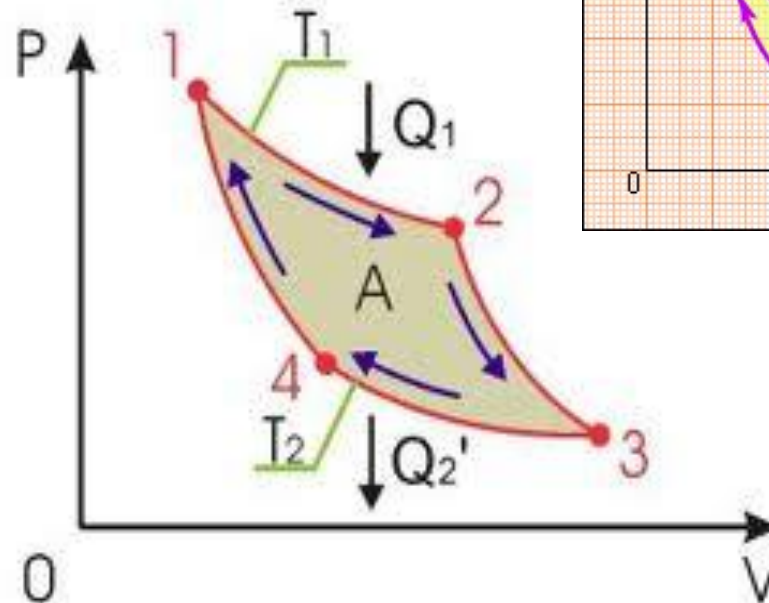
$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \eta$$



Цикл Карно

Цикл Карно состоит из четырёх стадий:

- *Изотермическое расширение.*
- *Адиабатическое расширение.*
- *Изотермическое сжатие.*
- *Адиабатическое сжатие*



Математическое выражение 2-го начала термодинамики

Поскольку

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

или

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

или

$$\sum \frac{Q_i^{\text{обр.}}}{T_i} = 0$$

«Алгебраическая сумма приведенных теплот обратимого цикла Карно равна нулю»

$$\frac{\delta Q^{\text{обр.}}}{T} = dS$$

Функция S называется
энтропией



Математическое выражение 2-го закона термодинамики

Все реальные самопроизвольные процессы — необратимые. Обратим только идеальный процесс. *В реальных необратимых системах только часть энергии превращается в полезную работу, другая часть является связанной, «обесцененной».*

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Знак равенства относится к обратимому процессу, а знак больше к необратимому

Энтропией называется количественная мера внутренней неупорядоченности произвольного состояния макротела.

Фундаментальное уравнение термодинамики

Заменяя δQ на выражение из первого начала термодинамики, получаем объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики, так называемое **фундаментальное уравнение термодинамики**:

$$TdS \geq dU + \delta A$$

знак равенства – для обратимого процесса; знак больше – для необратимого процесса.

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Изменение энтропии как критерий обратимости и необратимости процессов

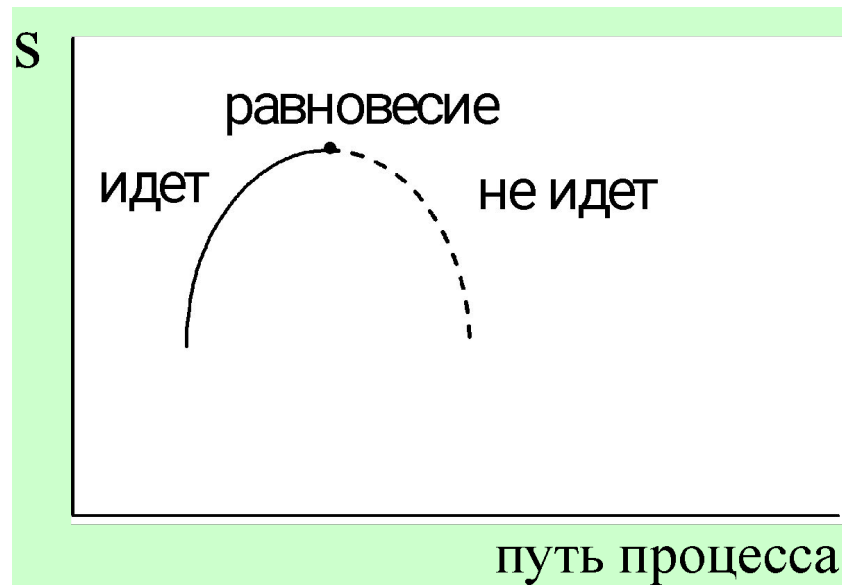
На основе второго начала термодинамики можно выяснить возможность протекания процесса в данном направлении в различных условиях.

Из выражения второго начала термодинамики в интегральном виде следует, что изменение энтропии может служить критерием направления процесса:

если $\Delta S > \int \delta Q/T$, то процесс является необратимым, т.е. может протекать самопроизвольно.

если же $\Delta S < \int \delta Q/T$, то процесс в данном направлении невозможен;

если $\Delta S = \int \delta Q/T$, то система находится в состоянии равновесия.



2-й закон термодинамики

Второй закон термодинамики справедлив для систем состоящих из большого количества частичек и носит статистический характер.

Чем больше неупорядоченность системы тем больше ее энтропия.

Самопроизвольно идущие процессы идут с возрастанием энтропии.

Несамостоявольные процессы — кристаллизация; конденсация — с уменьшением энтропии.

2-й закон термодинамики

«Жизнь – это борьба с энтропией».

А. Шредингер

Энтропия связана с термодинамической вероятностью реализации данного состояния системы уравнением

Больцмана:

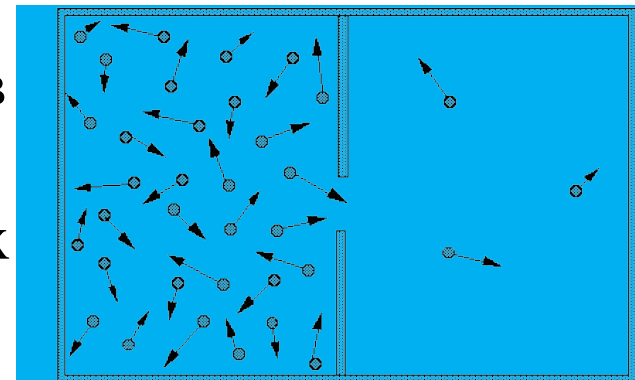
$$S = K \ln W$$

K – константа Больцмана,

W – термодинамическая вероятность или число возможных микросостояний.

Энтропия измеряется в
кДж/мольК или
энтропийных единицах

э. е. = 1 Дж/мольК



2-й закон термодинамики

Следствие второго закона термодинамики:

суммарное изменение энтропии, необходимое для формирования живого организма и поддержания его жизни, всегда положительно.

Энтропия зависит от ряда факторов:

- агрегатного состояния: $S_{г} > S_{ж} > S_{т}$
- массы частиц: больше масса – больше S
- твердости: $S_{аморфн} > S_{крист}$
- степени дисперсности: чем больше степень дисперсности тем больше S .
- плотности: чем больше плотность – тем меньше S .

2-й закон термодинамики

- характера связи $S_{\text{ков.}} > S_{\text{мет.}}$
- чем сложнее химический состав, тем больше S .
- чем больше температура, тем больше S .
- чем больше давление, тем меньше S .

Изменение энтропии ΔS находят по ее стандартным значениям ΔS^0 исходя из следствий закона Гесса:

$$\Delta S = \sum S^0_{\text{прод}} - \sum S^0_{\text{исх.вещ.}} = K \ln \frac{W_{\text{прод.}}}{W_{\text{исх.в.}}}$$

3-й закон термодинамики

$$\frac{Q}{T}$$

называется приведенной теплотой,

$$TS = Q$$

связанной энергией.

Абсолютное значение энтропии можно вычислить, исходя из *постулата Планка*, являющегося **III** законом термодинамики.

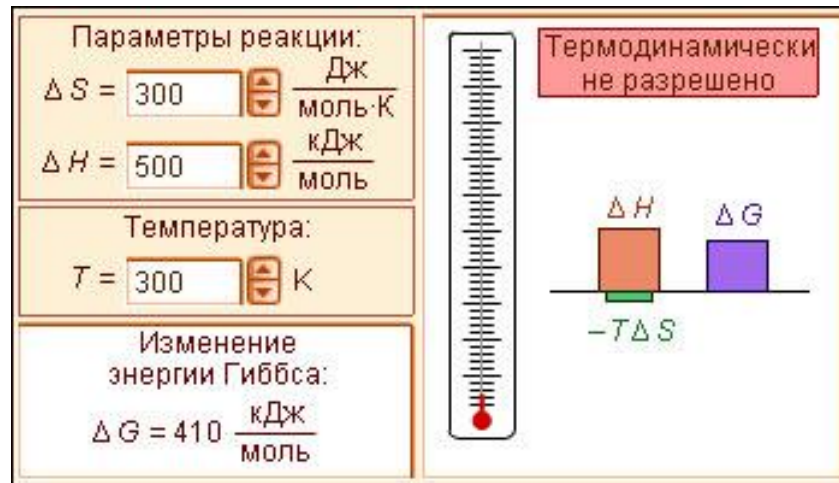
Энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю – $S_0 = 0$.

Для него $W=1$, тогда $S=K \ln 1=0$

Это наиболее упорядоченная система.

Изобарно- изотермический потенциал или энергия Гиббса.

На ход химической реакции могут влиять два фактора: **энтальпийный ΔH** и **энтропийный ΔS** .



Они имеют противоположный характер и суммарный эффект их действия описывается уравнением Гиббса:

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

ΔG — Энергия Гиббса в Дж.моль

ΔH — максимальная энергия, кот., выделяется или поглощается при хим. реакции

$T\Delta S$ — связанная энергия, которая не может быть превращена в работу.

Изобарно- изотермический потенциал или энергия Гиббса.

Если $\Delta G < 0$ – процесс самопроизвольный

$\Delta G > 0$ – процесс невозможен; обратный процесс идет самопроизвольно

$\Delta G = 0$ – система находится в состоянии химического равновесия.

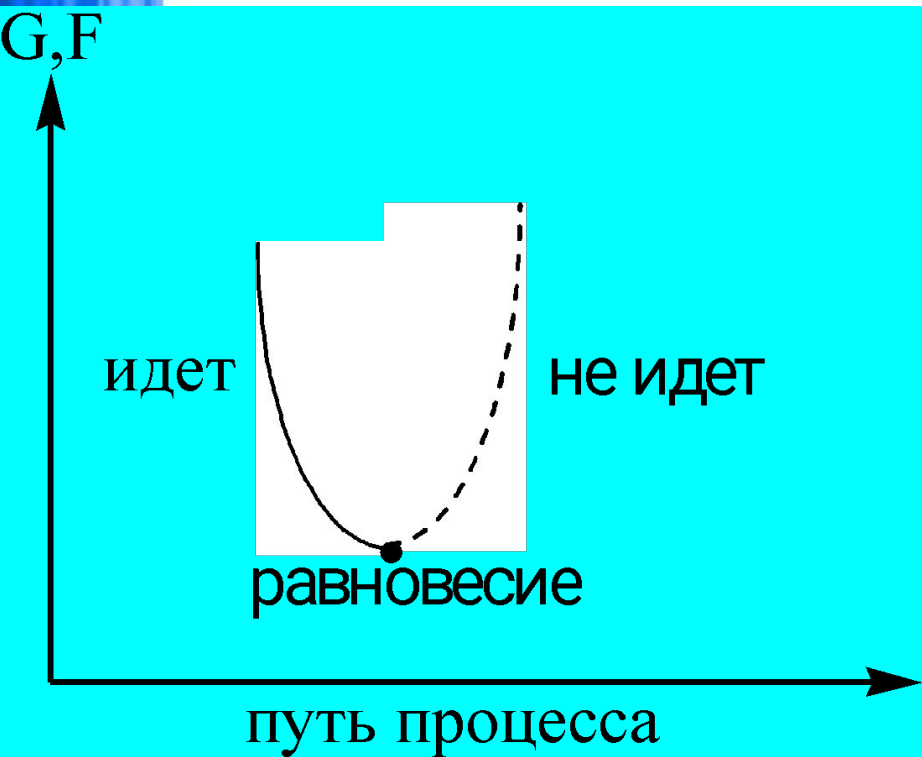
Изменение ΔG можно вычислить по закону Гесса:

$$\Delta G^0 = \sum_{\Delta} G^0_{\text{прод.}} - \sum_{\Delta} G^0_{\text{исх.в-в.}}$$

F – энергия Гельмгольца

(Изохорно- изотермический процесс, т.е. при $V, T = \text{const}$)

Процесс идёт в сторону убыли энергии Гельмгольца, а равновесие наступает при минимальном значении энергии Гельмгольца:



$$\Delta F^{\circ} = \Delta U^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$