

**Предмет и методы
химической
термодинамики.
Основные понятия ТД.
Первое и второе
начала ТД**

План лекции

1. Основные понятия ТД.
2. Первое начало ТД.
3. Закон Гесса.
4. Второе начало ТД.
5. Энергия Гиббса и направленность химических реакций.
6. Применение законов ТД к биосистемам

Химическая ТД изучает законы, которые описывают обмен энергией между изучаемой системой и внешней средой и, в частности, превращение тепловой энергии в другие формы энергий.

ТД система - тело или группа тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела. Всё, находящееся вне данной системы - **окружающая среда**.

По характеру взаимодействия с окружающей средой:

- **Открытая** - обмениваться со средой как веществом, так и энергией.
- **Закрытая** - не обменивается со средой веществом, но обменивается энергией.
- **Изолированная** - полностью исключен обмен с внешней средой веществом и энергией.

По агрегатному состоянию веществ

- Если между частями системы не существует физических границ раздела - **гомогенная (однородными)**.
- **Гетерогенная** - характерно наличие границ раздела, на которых свойства системы резко меняются. Часть гетерогенной системы, имеющая физические границы раздела - **фаза**.
- **Фаза** – совокупность всех однородных по составу и физико-химическим свойствам частей системы, отделенных четкой поверхностью раздела.

Состояние ТД системы определяется совокупностью свойств, характеризующихся **ЭКСТЕНСИВНЫМИ** (масса, объем, энергия, теплоемкость) и **ИНТЕНСИВНЫМИ** (температура, давление, плотность, концентрация) параметрами.

Состояние системы, при котором ряд ее ТД параметров не изменяется самопроизвольно длительное время и имеет одинаковое значение во всех точках системы - **равновесное**.

Если свойства системы постоянны во времени, но имеются потоки вещества и энергии - состояние **стационарное**.

Если свойства системы изменяются со временем - состояние **переходное**.

Переход из одного состояния в другое - процесс.

Виды процессов:

- **изотермические** ($T = \text{const}$)
- **изобарные** ($p = \text{const}$)
- **изохорные** ($V = \text{const}$)

Процессы, протекающие в живых организмах

катаболические (распад и окисление сложных химических соединений до углекислого газа, воды и мочевины)

анаболические (синтез веществ, обеспечивающих структурную целостность организма и его функций)

Закон сохранения энергии

В замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна; при их взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь.

Первое начало ТД

устанавливает связь между количеством теплоты, полученной или выделенной в процессе, количеством произведенной или полученной работы и изменением внутренней энергии системы.

Внутренняя энергия - запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения составляющих ее частиц и потенциальной энергии их взаимодействия.

Теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии и совершение работы:

$$Q = \Delta U + W$$

где Q - теплота, поглощенная системой из окружающей среды, кДж/моль

ΔU - изменение запаса внутренней энергии системы, кДж/моль,

W - работа, совершенная системой, кДж/моль.

В биологических системах теплота отдается системой во внешнюю среду, а работа совершается за счет уменьшения внутренней энергии.

Выводы:

при **изохорном процессе** ($V = \text{const}$) работа равна:

$$**W = p\Delta V = 0**$$

Теплота реакции равна изменению внутренней энергии системы при переходе из одного состояния в другое:

$$**Q = \Delta U**$$

при $V = \text{const}$ вся теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии.

В условиях **изобарного процесса** ($P = \text{const}$) :

$$W = P\Delta V$$

$$Q = \Delta U + P\Delta V, \text{ т.е. } Q = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \Rightarrow$$

$$Q = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 \Rightarrow$$

$$Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

величина в скобках $(U + PV) = H$ – **энтальпия** \Rightarrow

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

Энтальпия (Дж/моль, кДж/моль) – функция, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе.

Внесистемная единица – калорий. 1 ккал = 4,184 Дж. 1 Дж = 0,239 кал.

- Уравнения реакций, в которых приведены тепловые эффекты, указываются молярные количества реагирующих веществ и их агрегатные состояния – **термохимические**.
- Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота - **экзотермические**.
- Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ($\Delta H > 0$) и система поглощает теплоту извне - **эндотермические**.

Закон Гесса

Тепловой эффект реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и не зависит от пути, по которому реакция протекает.

Первое следствие:

$$\Delta H_{\text{обр.}} = \Sigma(n\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ})_{\text{конеч.}} - \Sigma(m\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ})_{\text{исх.}}$$

где **n** и **m** - стехиометрические коэффициенты,

$\Sigma(n\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ})_{\text{конеч.}}$ - сумма стандартных энтальпий образования конечных веществ реакции,

$\Sigma(m\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ})_{\text{исх.}}$ - сумма стандартных энтальпий образования исходных веществ реакции,

$\Delta H_{\text{обр.}}$ - энтальпия образования 1 моль сложного вещества из простых в стандартных условиях при температуре $T = 298 \text{ K}$, $P = 101 \text{ кПа}$. (Энтальпии образования простых веществ = 0).

Второе следствие:

$$\Delta H_{\text{сгор}} = \Sigma(n\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}\text{исх.}) - \Sigma(m\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}\text{конеч.})$$

где $\Sigma(n\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}\text{исх.})$ и $\Sigma(m\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}\text{конеч.})$ - сумма стандартных значений энтальпии сгорания исходных и конечных веществ.

$\Delta H_{\text{сгор}}$ - энтальпия сгорания 1 моль вещества.

Третье следствие:

Энтальпия образования органического соединения равна разности между теплотой сгорания простых веществ, из которых оно может быть получено и теплотой сгорания самого соединения.

Второе начало ТД

В любом самопроизвольном процессе количество недоступной энергии возрастает

Энтропия - функция состояния системы, увеличение которой равно теплоте, подведенной к системе в изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру, при которой осуществляется процесс:

$$\Delta S = \Delta Q / T.$$

ΔS - изменение энтропии (в Дж/моль·К),

ΔQ - изменение теплоты (в Дж/моль),

T - абсолютная температура (в К).

Микросостояние системы - это каждое состояние распределения внутренней энергии системы по составляющим ее частицам.

$$S = R / N_A \times \ln w \Rightarrow S = k_B \times \ln w$$

где **R** - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/ (моль • К);

N_A - постоянная Авогадро (6,023 • 10²³).

k_B = R/NA = 1,38•10⁻²³ Дж/К, константа Больцмана

w - вероятность состояния системы

Энтропия - мера вероятности пребывания системы в данном состоянии или мера неупорядоченности системы.

Энтропия изолированной системы - $\Delta S \rightarrow \max$.

$$\Delta S_{\text{реак.}} = \sum \Delta S^{\circ}_{\text{конеч.}} - \sum \Delta S^{\circ}_{\text{исх.}}$$

где $\sum \Delta S$ кон.- $\sum \Delta S^{\circ}$ нач.- сумма значений энтропии конечного и начального состояния.

Изменение энтропии для фазовых переходов

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} / T$$

Энергия Гиббса – функция, критерий самопроизвольности процессов в открытых и закрытых системах.

$$G = H - TS$$

Если процесс протекает обратимо при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$, то приращение энергии Гиббса:

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

ΔG - изменение свободной энергии Гиббса (кДж/моль),

ΔH - изменение энтальпии (кДж/моль),

T - температура (К),

ΔS - изменение энтропии (Дж/моль·К)

Если $\Delta H = 0$ и $\Delta S = 0$, то $\Delta G = 0$ и система находится **в состоянии равновесия**.

Если в изобарно-изотермических условиях величина $\Delta G < 0$, то **процесс осуществим, возможен**.

Если величина $\Delta G > 0$, то **процесс протекать не может. Осуществимой окажется обратная реакция**.

Если $V = \text{const}$ используется **изохорно-изотермический потенциал ΔF и изменение внутренней энергии ΔU** :

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

Процесс возможен при $\Delta F < 0$, невозможен при $\Delta F > 0$.

$$\Delta G_{\text{реак.}} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{конеч.}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{исх.}}$$

где $\sum \Delta G^{\circ}_{\text{конеч.}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{нач.}}$ - суммы энергий Гиббса для конечных продуктов и исходных веществ.

Реакции, при протекании которых происходит уменьшение энергии Гиббса $\Delta G < 0$ и совершается работа - **экзэргонические**.

Реакции, в результате которых энергия Гиббса возрастает $\Delta G > 0$, и над системой совершается работа - **эндэргонические**.

- **Живой организм - типично открытая система, непрерывно обменивающаяся с окружающей средой веществом и энергией.**
- **Приложение второго закона ТД к живым организмам немыслимо без учета влияния биологических закономерностей, присущих высшим формам движения материи.**
- **Все биохимические процессы, происходящие в клетках живых организмов, протекают в условиях постоянства температуры и давления, при отсутствии значительных перепадов концентраций, резких изменений объема**

Совершение работы внутри организма связано с дыханием, кровообращением, перемещением метаболитов, секрецией соков, нагреванием вдыхаемого воздуха, потребляемой пищи и воды, покрытием потерь теплоты в окружающую среду при непосредственном излучении и испарении воды с поверхности тела, с выдыхаемым воздухом, с продуктами жизнедеятельности.

Совершение внешней работы, связано со всеми перемещениями человека и его трудовой деятельностью.

Окисление органических веществ в клетках организма кислородом является **основным источником энергии.**