

**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

$\Delta U$  - 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:

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

**$\Delta S$**  - изменение энтропии (в Дж/моль·К),

**$\Delta Q$**  - 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<sub>A</sub>** - постоянная Авогадро (6,023 • 10<sup>23</sup>).

**k<sub>B</sub>** = R/NA = 1,38•10<sup>-23</sup> 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:

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

**$\Delta G$**  - изменение свободной энергии Гиббса (кДж/моль),

**$\Delta H$**  - изменение энтальпии (кДж/моль),

**$T$**  - температура (К),

**$\Delta S$**  - 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  $\Delta F$  и изменение внутренней энергии  $\Delta U$** :

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

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.**