

Основные понятия термодинамики. Первое и второе начала термодинамики. Химическое равновесие

Химия

для специальности 31.05.01 Лечебное дело

Институт фундаментальных основ и информационных технологий в
медицине

Автор: кандидат химических наук, доцент

Иванова Надежда Семёновна



ПЛАН ЛЕКЦИИ

1. Химическая термодинамика, как наука; ее задачи, достоинства и недостатки.
2. Основные понятия термодинамики: системы, их типы, состояние системы, функции состояния.
3. Первый закон термодинамики. Первый закон в приложении к химическим реакциям.
4. Способы определения энтальпии. Основные правила, используемые в расчетах. Понятие стандартной энтальпии.
5. Применение 1-го начала термодинамики к биосистемам.
6. Второй закон термодинамики. Понятия энтропии. Статистическая природа энтропии и второго закона.
7. Уравнение Гиббса. Соотношение энтальпийного и энтропийного факторов.
8. Реакции обмена веществ. Энергетическое сопряжение.
9. Критерии равновесия.
10. Уравнения изотермы и изобары, их анализ.
11. Принцип подвижного равновесия. Принцип адаптивных перестроек.
12. Влияние давления на смещения равновесия.





Термодинамика - ...

- ... научная дисциплина, которая устанавливает точные соотношения между энергией и свойствами системы, не требуя каких-либо сведений о строении молекул и механизме процессов.
 - Задачи термодинамики:
 1. Расчёт теплового эффекта реакции.
 2. Определение направления реакции.
 3. Расчёт максимального выхода продукта.





Особенности термодинамики

- Не требует представлений о строении веществ и механизмах процессов.
- Используется для макросистем.
- Используется для равновесных систем.
- Не даёт сведений о скорости процессов.

Содержание классической термодинамики составляет совокупность закономерностей, выведенных математическим путём на основе I и II начала термодинамики. I начало является следствием закона сохранения энергии и материи. II начало – характеризует направление процесса. Оба закона являются постулатами.





Основные понятия термодинамики

- **Главная задача** – научиться производить термодинамические расчёты и по результату делать выводы о направлении реакции и количестве тепла, которое в реакции выделяется.
- **Система** – тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособленных от окружающей среды (содержит от 10^5 до 10^{11} молекул).
- **Окружающая среда** – всё, что находится в прямом или косвенном контакте с системой и имеет большой размер.

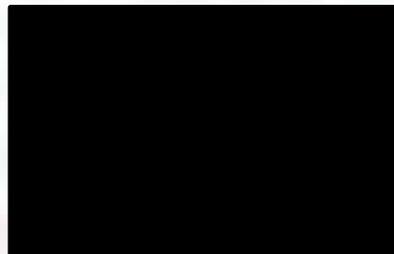


Термодинамические системы

По характеру взаимодействия с окружающей средой делят на:



Открытая



Изолированная

Закрытая





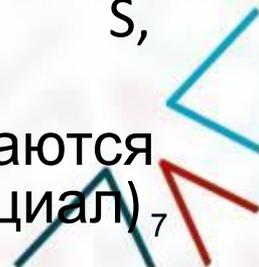
Состояние системы - ...

... совокупность всех химических и физических свойств системы.

... характеризуют термодинамические параметры:

1. **интенсивные** – не зависят от массы и выравниваются при контакте систем (T , p , конц., ρ); поддаются измерению.
2. **экстенсивные** – зависят от массы и складываются при контакте систем (теплоёмкость, E , H , S , термодинамический потенциал).

Экстенсивные параметры, которые не поддаются измерению (E , H , S , термодинамический потенциал), называются **функциями состояния**.



Функции состояния

H – энтальпия – тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ при $p = \text{const}$.

E(U) – внутренняя энергия – полный запас энергии тела или системы без учёта её E_k и E_p .

S – энтропия

G – изобарно-изотермический потенциал / свободная энергия Гиббса.

Первый закон термодинамики

... одна из форм закона сохранения энергии.

Его формулировки:

1. Энергия не создаётся и не уничтожается, а переходит из одной формы в другую.
2. Переход из одного вида в другой происходит в строго эквивалентных количествах.
3. Полная энергия изолированной системы – величина постоянная.

$$Q = \Delta E + p\Delta V$$



Первый закон термодинамики в приложении к химическим реакциям

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

Теплота, подведённая к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии и на совершение ею работы против внешних сил.

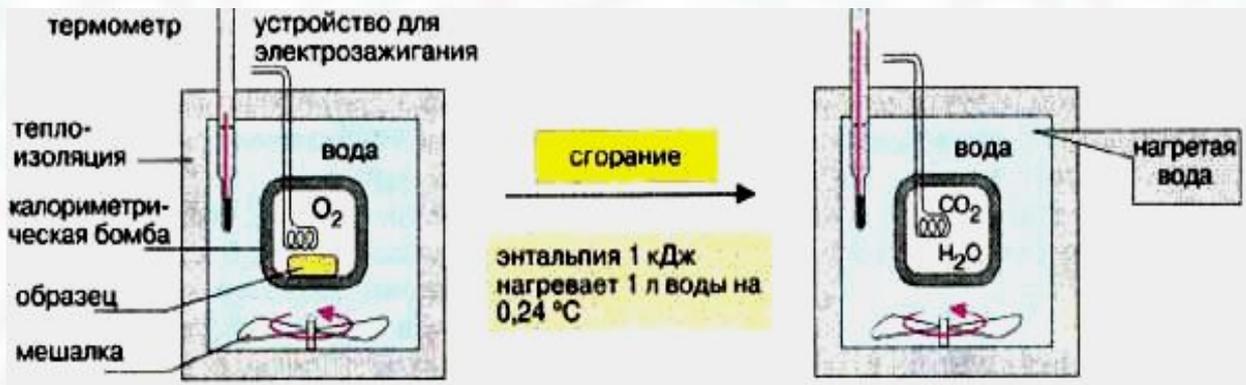


Юлиус Роберт Майер (1814 – 1878)¹⁰



Способы определения ΔH

1. Калориметрия – экспериментальный способ определения ΔH .



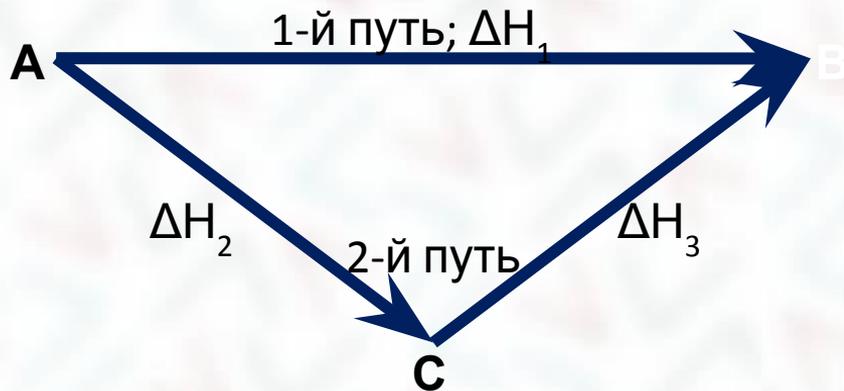


Способы определения ΔH

2. Закон Гесса – изменение энтальпии в химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов и не зависит от путей перехода из одного состояния в другое.



Герман Иванович Гесс (1802 – 1850)



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$



Способы определения ΔH

3. Следствия из закона Гесса

I-ое следствие:

$$\Delta H_{p-ии}^{\boxtimes} = \sum n \cdot \Delta H_{обр.прод.}^{\boxtimes} - \sum n \cdot \Delta H_{обр.исх.в-в}^{\boxtimes}$$

II-ое следствие:

$$\Delta H_{p-ии}^{\boxtimes} = \sum n \cdot \Delta H_{сгор.исх.в-в}^{\boxtimes} - \sum n \cdot \Delta H_{сгор.прод.}^{\boxtimes}$$

Реакция сгорания – процесс взаимодействия сложного вещества с кислородом, в результате которого образуются высшие стабильные оксиды.

Основные правила, используемые в расчётах ΔH реакции

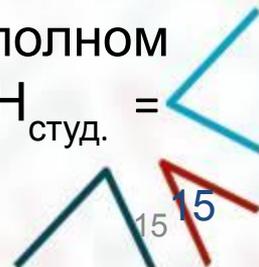
- Изменение энтальпии (ΔH) прямо пропорционально количеству исходных веществ и продуктов.
- Значение ΔH прямой реакции равно по величине и обратно по знаку ΔH обратной реакции (закон Лавуазье – Лапласа).
- ΔH° (стандартная энтальпия) = 0 для простых веществ и элементов в стандартных условиях ($T=298\text{K}$, $p=101,3\text{ кПа}$, $n=1\text{ моль}$).
- **Стандартная энтальпия образования** – тепловой эффект образования 1 моль данного вещества из простых веществ или элементов в стандартных условиях.
- **Стандартная энтальпия сгорания** – теплота, выделяющаяся при сгорании в атмосфере кислорода 1 моль вещества при $p=101,3\text{ кПа}$ до простейших оксидов.

Применение I начала

- Для расчёта уровня основного обмена в организме. Основной обмен – скорость выделения организмом тепла в состоянии покоя и по прошествии значительного времени после приёма пищи. В норме 320-360 кДж/час; сильные отклонения указывают на недостаток или избыток ТЗ и Т4.
- **В диетологии** (энергоменю), которая устанавливает соответствие калорийности пищи энергозатратам.

$$-\Delta H = c (-\Delta H_{\text{угл.}}) + f (-\Delta H_{\text{жир.}}) + p (-\Delta H_{\text{бел.}})$$

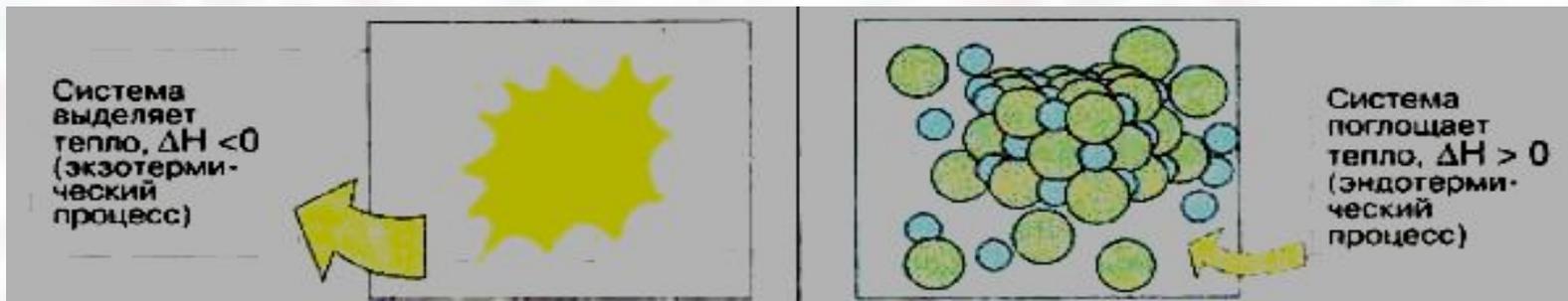
$-\Delta H_{\text{угл., жир., бел.}}$ – калорийность, равная количеству тепла при полном окислении 1 г до конечных продуктов обмена веществ. $-\Delta H_{\text{студ.}} = 12500-15100 \text{ кДж}$



Калорийность пищевых продуктов, представленная в виде их Е эквивалента



Классификация процессов по тепловому эффекту



I закон термодинамики позволяет определить $\Delta H_{\text{реакции}}$, но не даёт ответа на вопрос о её направлении. Ответ на этот вопрос даёт II закон термодинамики, который выделяет теплоту в особый вид энергии и вводит понятие **энтропии**.

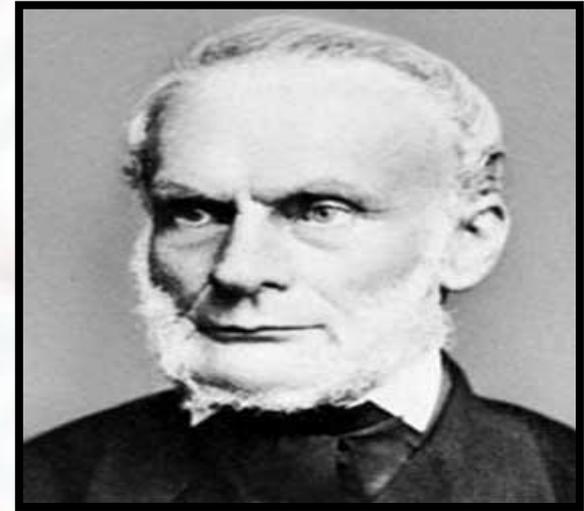


Второе начало термодинамики

Энтропия (S) – мера рассеянной или обесцененной энергии.

“Теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплому” [Р.Клаузиус (1850)]

“В природе невозможен процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершенная за счет охлаждения теплового резервуара” [У.Томсон (1851)]



Рудольф Юлиус Эмануэль
Клаузиус (1822-1888)

Второе начало термодинамики

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

В самопроизвольном процессе

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

В равновесном процессе

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

Для **изолированной системы**, где $Q = 0$:

В самопроизвольном процессе $\Delta S > 0$

В равновесном процессе $\Delta S = 0$

В общем случае **в изолированной системе**

$$\Delta S \geq 0$$



Стандартная энтропия. Расчёт

- S° (Дж/моль·К) приведена в справочниках для стандартных условий.

Для химической реакции рассчитывается по 1му следствию из закона Гесса:

$$\Delta S^\circ_{p-i} = \sum n \cdot S^\circ_{\text{прод}} - \sum n \cdot S^\circ_{\text{исх}}$$





Статистическая природа S

$$S = k_B \ln W$$

W – число различных состояний системы доступное ей при данных условиях, или термодинамическая вероятность макросостояния системы.

$k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-16}$ [эрг/град] – постоянная Больцмана

В 1872 г. Л.Больцман предложил **статистическую формулировку второго закона термодинамики:**
«Изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности»



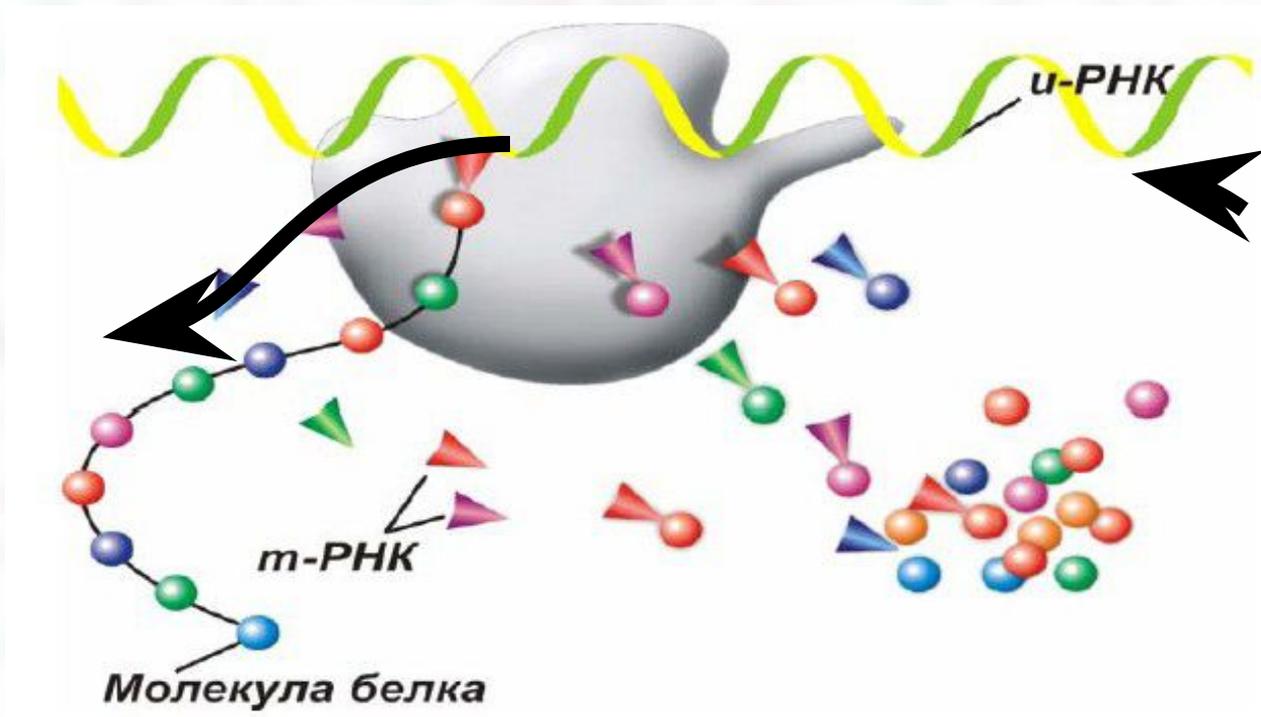
Приложение 2-го начала к биосистемам

Катаболизм в лизосоме



Приложение 2-го начала к биосистемам

Анаболизм на рибосоме



Уравнение Гиббса...

... является объединённым
выражением I и II начал термодинамики.

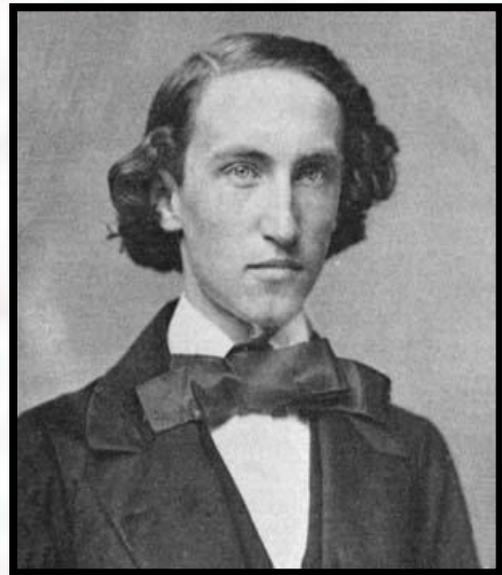
Для данной температуры

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

При $\Delta G < 0$ реакция возможна;

При $\Delta G > 0$ реакция невозможна;

При $\Delta G = 0$ система находится в
равновесии



Джозайя Уиллард Гиббс
(1839-1903)

Физический смысл G - ...

- ... та часть энтальпии, которая тратится на совершение работы. Стандартная G° Является функцией состояния, поэтому рассчитывается по 1-му следствию из закона Гесса.

$$\Delta G_{p-i}^\circ = \sum n \Delta G_{\text{прод}}^\circ - \sum n \Delta G_{\text{исх}}^\circ$$



Соотношение энтальпийного и энтропийного факторов

Знак ΔH	Знак ΔS	Знак ΔG	Возмож-ть самопроизв. реакции
+	-	+	Нет
-	+	-	Да
-	-	-	Зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$



Реакции обмена

Экзэргонические – реакции обмена, идущие с выделением энергии ($\Delta G < 0$).

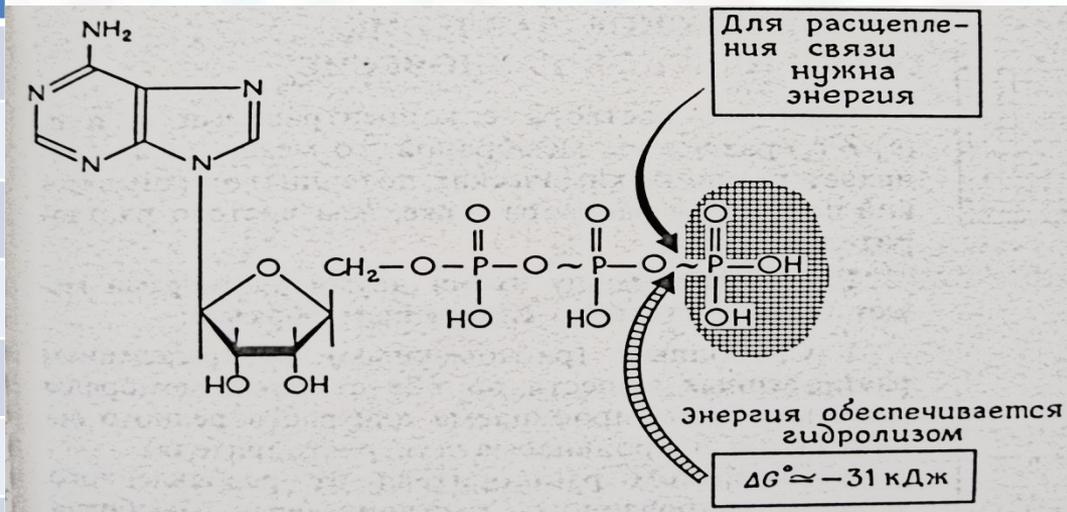
Эндэргонические – реакции обмена, идущие с потреблением энергии ($\Delta G > 0$).

Сопряжение – процесс передачи энергии от экзэргонических к эндэргоническим реакциям, а две реакции, одна из которых без другой идти не может, называются сопряжёнными.



Макроэррги

Вещества	G° , кДж/моль
Креатинфосфат	42,70
Аргининфосфат	29,30
Фосфоенолпируват	54,05
Ацетилфосфат	43,90
$ATP \rightarrow ADP + P$	32,23
$ATP \rightarrow AMP + P \sim P$	36,00
$P \sim P \rightarrow P + P$	33,40
Ацетил-CoA	34,30



Критерии равновесия

Для обратимой реакции:



при постоянном давлении и температуре:

$$\Delta H = T\Delta S, \text{ тогда } \Delta G = 0.$$

С точки зрения кинетики состояние равновесия характеризуется величиной константы равновесия:

$$K_p = \frac{[X]^x \cdot [Y]^y}{[A]^a \cdot [B]^b} = \text{const}$$



Уравнение изотермы химической реакции

Для процесса в общем виде:

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{c_X^x \cdot c_Y^y}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

В положении равновесия:

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K_p$$



Якоб Хендрик Вант-Гофф
(1852-1911)

Соотношение P_c и K_p

$$P_c = \frac{c_X^x \cdot c_Y^y}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

$P_c > K_p$	$\Delta G > 0$	←
$P_c < K_p$	$\Delta G < 0$	→
$P_c = K_p$	$\Delta G = 0$	↔



Уравнение изобары химической реакции

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Ограничение: ΔT –
должна быть небольшой.

$\Delta H < 0$	$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} < 0$	←
$\Delta H > 0$	$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0$	→
$\Delta H = 0$		↔



Влияние давления на смещение равновесия

$$\Delta n = (x + y) - (a + b)$$

Δn – изменение числа моль газов в реакции.

$\Delta n > 0$	←
$\Delta n < 0$	→
$\Delta n = 0$	↔

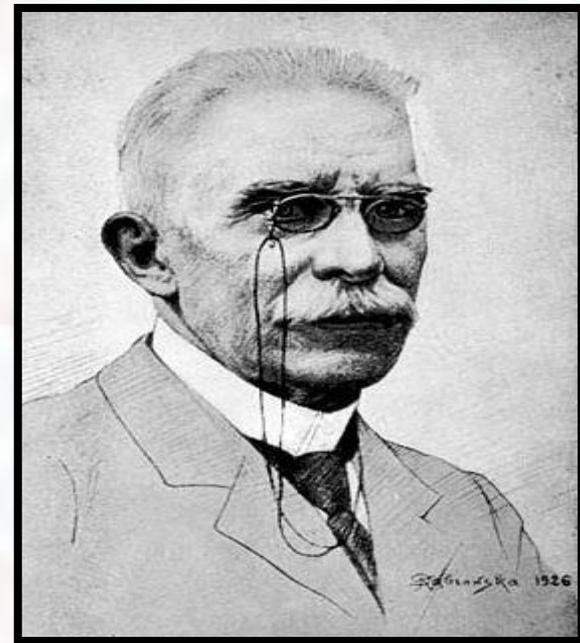


Принцип подвижного равновесия

При изменении одного из условий химического равновесия оно смещается в сторону той реакции, которая уменьшает произведённое изменение.

Принцип адаптивных перестроек

Любая живая система при воздействии на неё перестраивается так, чтобы уменьшить это воздействие.



Анри-Луи Ле Шателье
(1850-1936)

Заключение

1. Первый закон – постулат, следствие закона сохранения энергии и материи.
 2. Первый закон характеризует только тепловые эффекты реакций, не давая сведений о направлении процессов.
 3. Тепловые эффекты реакций могут быть определены экспериментально (не во всех случаях) и рассчитаны.
 4. Второй закон определяет направление реакции в изолированной системе, объединенный 1 и 2 закон – в закрытой системе.
 5. Термодинамическим обоснованием принципа подвижного равновесия являются уравнения изотермы и изобары.
 6. Второй закон используется для термодинамического обоснования процессов, протекающих в живом организме.
- 