

Химическая термодинамика и биоэнергетика

Второй закон термодинамики

План лекции

- Обратимые и необратимые процессы
- Понятие энтропии
- Второй закон термодинамики
- Уравнение Больцмана
- Энергия Гиббса
- Применение второго закона термодинамики к живым системам

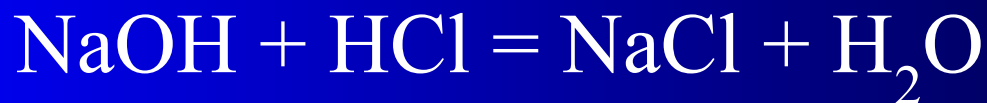
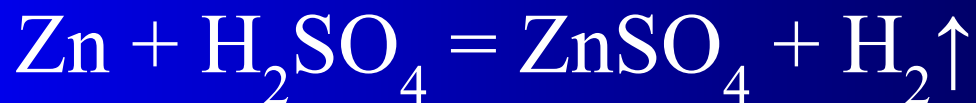
- **Первый закон термодинамики** позволяет количественно оценить энергетические характеристики природных, технологических и биологических процессов, но не может определить возможен ли тот или иной процесс и в каком направлении он пойдет

Химические реакции

- Обратимые



- Необратимые

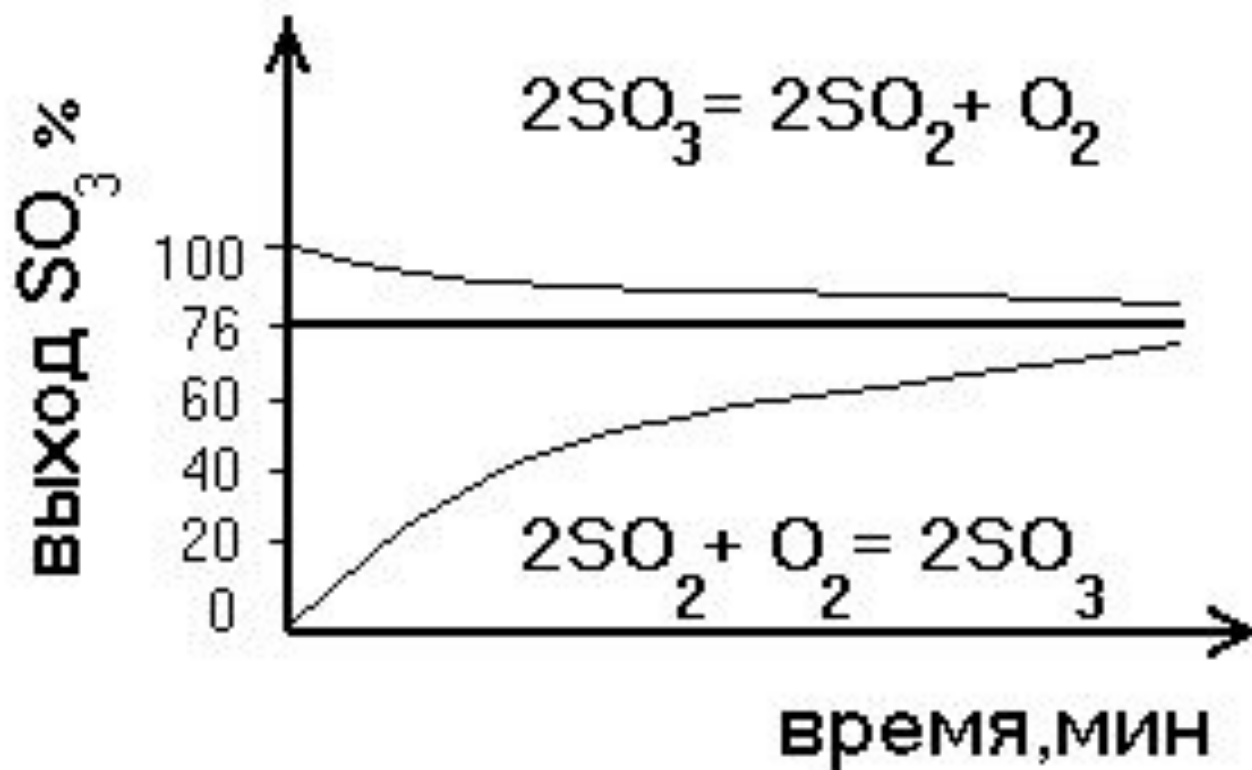


Условия состояния равновесия при обратимом процессе

- В системе не происходит видимых изменений при отсутствии внешнего воздействия
- Легкость его смещения в ту или иную сторону при незначительном внешнем воздействии
- Независимость состояния системы при равновесии от направления движения к этому состоянию в результате прямой или обратной реакции

Обратимость процесса

- Термодинамическим условием обратимости является возможность обратимого превращения масс (веществ) и обратимого изменения внутренней энергии без ее потери во внешнюю среду в форме теплоты или механической работы



Необратимость процесса

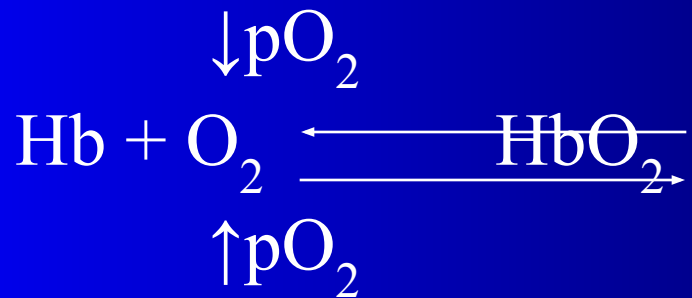
- Термодинамическим условием необратимости является невозможность после реакции получить исходные вещества в первоначальном состоянии без дополнительных затрат энергии



Все процессы жизнедеятельности организмов относятся к необратимым (происходит обмен с окружающей средой массой и энергией)

Принцип Ле Шателье

- Если на систему, находящуюся в равновесии, направить внешнее воздействие (изменить концентрацию, давление или температуру), нарушающее это равновесие, то в ней происходят изменения, уменьшающие это воздействие



Энтропия

(термодинамическое определение)

- Функция состояния системы, приращение которой равно теплоте, подведенной к системе в обратимом изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру, при которой осуществляется этот процесс

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

конеч.состояния нач. состояния

Q

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

T

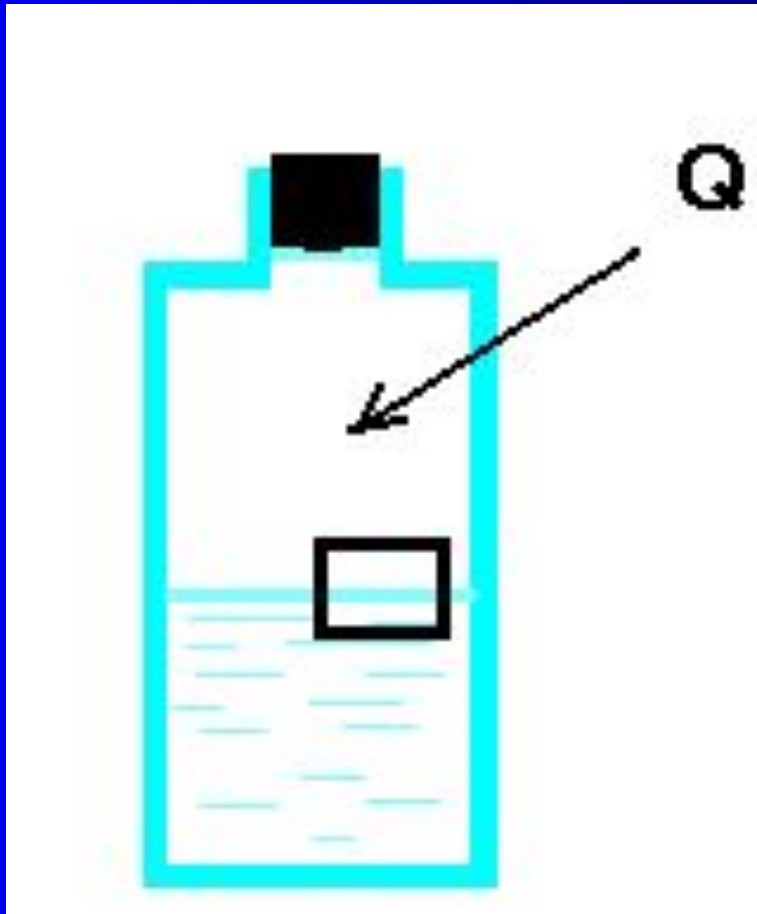
В отличие от энтальпии и внутренней энергии, можно рассчитать абсолютное значение энтропии всех веществ, в том числе и простых

$$C_{\text{(графит)}} : \quad \Delta H^{\circ}_{298} = 0 \text{ кДж/моль}$$
$$\Delta S^{\circ}_{298} = 5,69 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Абсолютное значение энтропии можно вычислить, исходя из постулата Планка:

- Энтропия кристаллического вещества при абсолютном нуле равна 0 («третий закон термодинамики»)

Закрытая система



$$\Delta S = \frac{6000 \text{ Дж}}{273} = 22 \frac{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

6000 Дж – теплота
таяния 1 моль льда

Изолированная система



$$T_A > T_B$$

$$\Delta S_A = \frac{-Q}{T_A}; \quad \Delta S_B = \frac{Q}{T_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$\frac{-Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = \frac{Q(T_B - T_A)}{T_A \cdot T_B}$$

$$\Delta S > 0$$

Пример



Упорядоченное
состояние
системы



Неупорядоченное
состояние
системы

Молекулярно-кинетическое определение

- Энтропия есть мера вероятности пребывания системы в данном состоянии (мера неупорядоченности системы)

Энтропия возрастает при протекании в изолированной системе необратимого процесса, переводящего систему из менее вероятного состояния в более вероятное

Уравнение Больцмана

$S = k \ln W$, где

S – абсолютное значение энтропии

W – число микросостояний

k

$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$

N_A

Уравнение показывает, что чем больше микросостояний включено в макросистему, тем больше и энтропия

При обратимой химической реакции в состоянии равновесия в изолированной системе вероятность состояния исходных веществ = вероятности состояния продуктов реакции

Изменение энтропии в состоянии равновесия равно нулю ($\Delta S = 0$)

$$S_{(г)} > S_{(ж)} > S_{(аморф)} > S_{(кр)}$$

Энтропия более сложной молекулы > энтропии простой

$$S^{\circ}_{298}(\text{CH}_4) = 186,44 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$S^{\circ}_{298}(\text{C}_2\text{H}_6) = 229,65 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Сумма энтропии мономеров > энтропии полимеров

Стандартные энтропии некоторых веществ

Вещество	S°_{298} , Дж/моль·К
Li	28,0
Na	51,0
K	63,6
He	30,1
He	40,5

Второй закон термодинамики

- Любая изолированная система, представленная самой себе, изменяется в направлении состояния, обладающего максимальной вероятностью
- Энтропия изолированной системы возрастает в необратимом процессе и остается неизменной в обратимом; она никогда не убывает

- Самопроизвольные процессы идут в направлении от менее вероятного к более вероятному состоянию системы
- Теплота не может самопроизвольно передаваться от холодного тела к горячему (Клаузиус)
- Обстоятельства жизни имеют тенденцию развиваться от плохого к худшему (физики шутят)

Теория Клаузиуса

- Тепловая смерть Вселенной неизбежна, так как энтропия стремится к максимуму, а во всем мире будет одна и та же температура
- Но:
 - Вселенная – не изолированная система; она бесконечна

Критерий осуществимости химических реакций

В изолированной системе

- $\Delta S > 0$: необратимая реакция
- $\Delta S < 0$: химическая реакция невозможна
- $\Delta S = 0$: обратимая химическая реакция, находящаяся в равновесии

Энергия Гиббса (G)

- Критерий возможности протекания реакции в закрытых и открытых системах (изобарно-изотермический потенциал Z)

$$G = H - TS$$

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

В таких системах самопроизвольно протекают только такие процессы, в результате которых ΔG уменьшается (II закон)

Закон Гесса для энергии Гиббса

- Энергия Гиббса для химической реакции равна разности энергий Гиббса образования продуктов реакции и образования исходных веществ при стандартных условиях

$$\Delta G^{\circ}_{298} \text{ реакции} = \sum \Delta G^{\circ}_{298} \text{ обр.продуктов} - \sum \Delta G^{\circ}_{298} \text{ обр.исходных вв.}$$

ΔG°_{298} образования некоторых веществ и ионов

Вещество	ΔG°_{298} , кДж/моль
$\text{NO}_{2(\text{г})}$	+51,50
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$	+121,70
$\text{NH}_3(\text{г})$	- 16,70
$\text{HCl}_{(\text{г})}$	- 94,80
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	- 228,60
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	- 237,20
$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$	- 689,30

Химические реакции

- Экзэргонические – при протекании которых происходит уменьшение энергии Гиббса системы ($\Delta G < 0$) и совершается работа
- Эндэргонические – в результате которых энергия Гиббса возрастает ($\Delta G > 0$) и над системой совершается работа

Движущие силы процессов

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

- Стремление системы к минимальному содержанию внутренней энергии, т.е. к снижению энтальпии (энтальпийный фактор реакции)
- Стремление системы к увеличению энтропии (энтропийный фактор реакции)

Реакция идет самопроизвольно, если $\Delta G < 0$

Влияние факторов на направление процессов

ΔH	ΔS	Направление и условия протекания реакций
+	+	Реакция идет при высокой температуре (эндотермическая)
+	-	Реакция невозможна
-	+	Реакция идет при любой температуре (экзотермическая)
-	-	Реакция может идти при низких температурах

Константа химического равновесия



$$V_1 = K_1 [A]^a \cdot [B]^b ; V_2 = K_2 [D]^d \cdot [C]^c$$

$$K_1, K_2 = \text{const}$$

V_1 и V_2 изменяются во времени

$$\text{При } V_1 = V_2; \quad K_1 [A]^a \cdot [B]^b = K_2 [D]^d \cdot [C]^c$$

$$K_{\text{равн.}} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[D]^d \cdot [C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Характеризует степень полноты данной реакции; зависит от температуры и не зависит от начальных концентраций реагирующих веществ

Уравнение изотермы химической реакции

$\Delta G = -RT \ln K$, где

$R = 8,3146 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$

- Зная значение энергии Гиббса, можно рассчитать константу равновесия
- Измерив концентрации продуктов реакции и исходных веществ можно определить ΔG процесса

Уравнение изобары химической реакции

$$\frac{d \ln K_{\text{равн}}}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

- Повышение температуры смещает равновесие в сторону реакции, идущей с поглощением тепла (эндотермически) и наоборот, охлаждение сдвигает равновесие в сторону реакции, идущей с выделением тепла

Особенности термодинамики ЖИВЫХ СИСТЕМ

- Организм обменивается с внешней средой как массой, так и энергией
- Все системы живого организма гетерогенны и многофазны
- Процессы в живых системах в конечном итоге необратимы
- Живые системы находятся не в равновесном состоянии, а в стационарном

Стационарное состояние

- Состояние системы, при котором ее параметры со временем не изменяются, но происходит обмен веществом и энергией с окружающей средой

Скорость протекания обратимых реакций в одном направлении больше, чем в другом; разница скоростей в обоих направлениях во времени постоянна

Стационарное состояние организма предполагает сохранение гомеостаза

Случаи нестационарного состояния – стрессовые

Принцип Пригожина

- В стационарном состоянии, обусловленном протеканием необратимых процессов, скорость возрастания энтропии имеет положительное и минимальное из возможных значений

Принцип в большей степени применим для зрелого возраста

ΔS живого организма

- В процессе усвоения пищи из относительно больших молекул углеводов, жиров, белков образуются мономеры с более простой структурой, CO_2 , H_2O , NH_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и др. ($\Delta S > 0$)
- Изменение энтропии, связанное с выведением продуктов окисления в окружающую среду ($\Delta S < 0$)
- Синтез высокомолекулярных веществ в организме, составляющих основу тканей, а также макроэргических соединений ($\Delta S < 0$)
- Производство энтропии возрастает, по сравнению со зрелым организмом, в период эмбриогенеза и старения, во время инфекционных и злокачественных заболеваний