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, **<u>но</u>** не может определить возможен ли тот или иной процесс и в каком направлении он пойдет

Химические реакции

- Обратимые

$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$

$SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

- Необратимые

$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$

$CuSO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow$

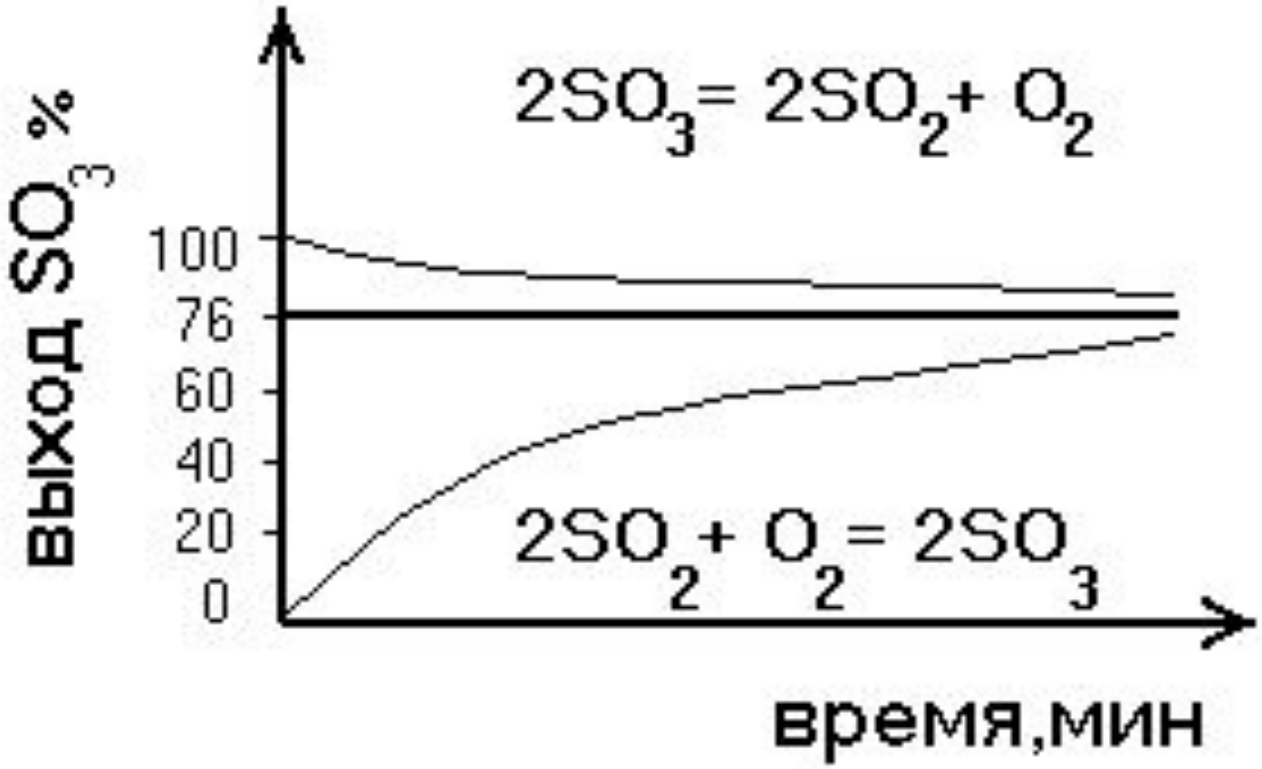
$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$

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


$2SO_3 = 2SO_2 + O_2$
$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$
выход SO_3 %
100
76
60
40
20
0
время,мин

Необратимость процесса

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

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

электролиз

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 (изменять концентрацию, давление или температуру), нарушающее это равновесие, то в ней происходят изменения, уменьшающие это воздействие

$$\begin{array}{c} \downarrow pO_2 \\ Hb + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 \\ \uparrow pO_2 \end{array}$$

Энтропия
(термодинамическое определение)

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

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

конеч.состояния нач. состояния

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

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

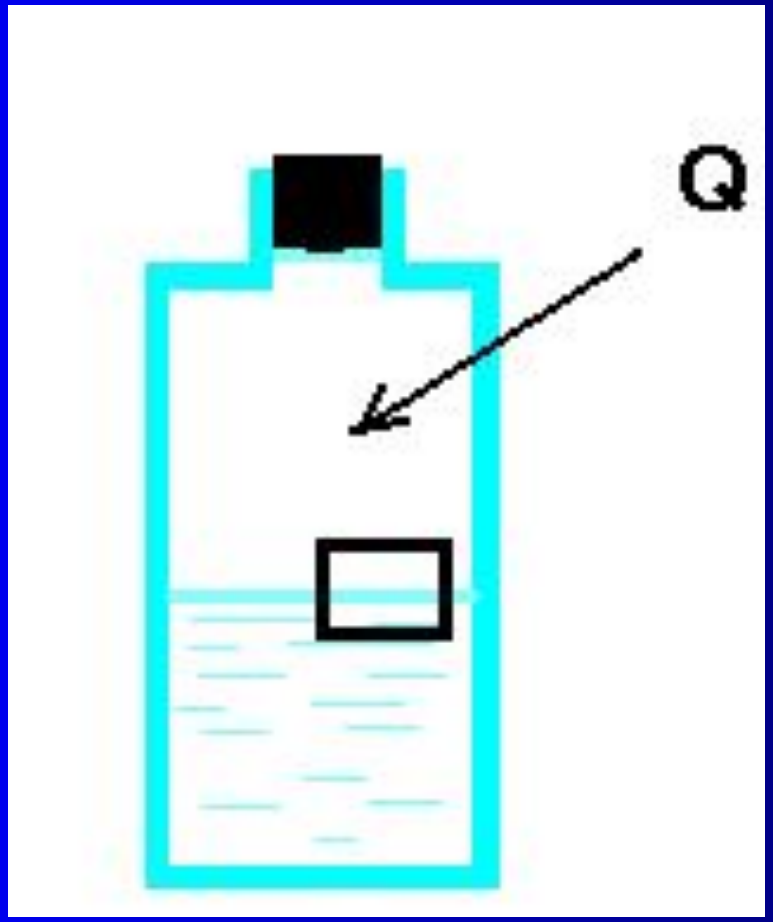
$C_{(графит)}$: $\Delta H°_{298} = 0$ кДж/моль

$\Delta S°_{298} = 5{,}69$ Дж/моль · К

Абсолютное значение энтропии можно вычислить, исходя из <u>постулата Планка:</u>

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

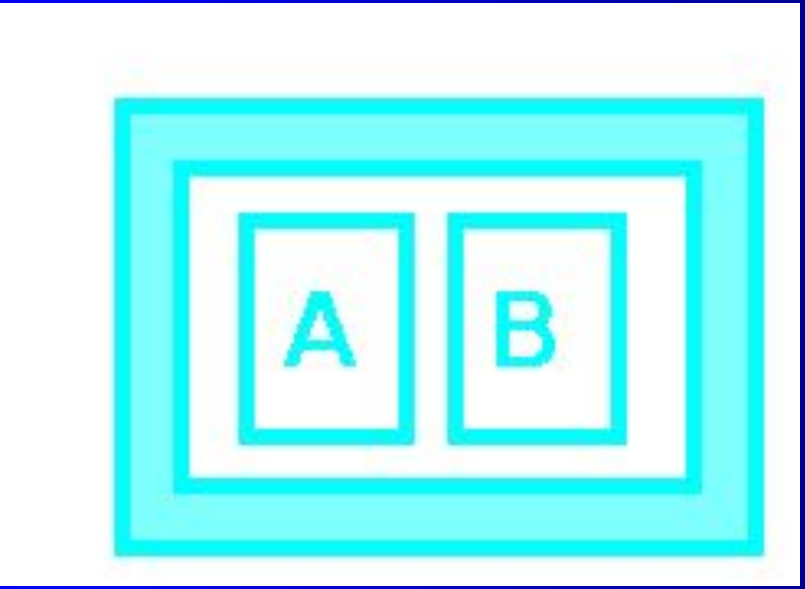
Закрытая система



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

6000 Дж – теплота таяния 1 моль льда

Изолированная система



$T_A > T_B$

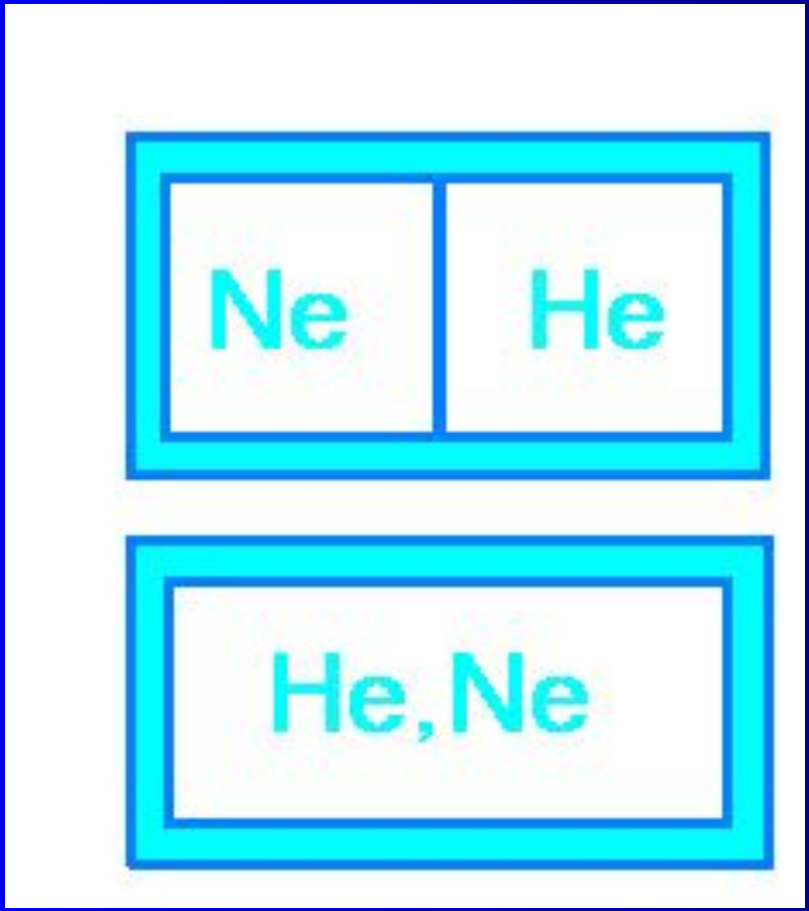
$$\Delta S_A = \frac{-Q}{T_A}; \quad \Delta S_B = \frac{Q}{T_B}$$

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

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

$$\Delta S > 0$$

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

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

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

$S°_{298}(CH_4) = 186{,}44$ Дж/моль · К

$S°_{298}(C_2H_6) = 229{,}65$ Дж/моль · 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

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

$\Delta G°_{298}$ образования некоторых веществ и ионов

Вещество	$\Delta G°_{298}$, кДж/моль
$NO_{2(г)}$	+51,50
$C_6H_{6(ж)}$	+121,70
$NH_{3(г)}$	- 16,70
$HCl_{(г)}$	- 94,80
$H_2O_{(г)}$	- 228,60
$H_2O_{(ж)}$	- 237,20
$H_2SO_{4(ж)}$	- 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

a A + b B □ d D + c C

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

$K_1, K_2 = const$

V_1 и V_2 изменяются во времени

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

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

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

$R = 8{,}3146$ Дж/моль · К

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

Уравнение изобары химической реакции

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

- 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, обусловленным 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, $CO(NH_2)_2$ 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