

ТЕРМОДИНАМИКА

1-й закон термодинамики

1-й закон термодинамики – это закон сохранения энергии. Впервые он был сформулирован В.М. Ломоносовым (1744г.) затем подтвержден работами Г.И. Гесса (1836 г.), Джоуля (1840 г.), Г. Гельмгольца (1847 г.).

Формулировки 1-го закон термодинамики:

- I. Энергия не возникает и не исчезает, а переходит из одной формы в другую, количественно не изменяясь.
- II. Невозможно создать перпетум-мобиле, или двигатель первого рода, т.е. осуществлять работу, не затрачивая энергии.
- III. Теплота, подведенная к системе (или выделенная ею) расходуется на изменения внутренней энергии системы и совершение работы.

$$Q = \Delta U + A$$

где Q – количество теплоты, ΔU – изменение внутренней энергии системы, A – работа.

Внутренняя энергия U – это полная энергия системы (за исключением потенциальной и кинетической энергии), которая состоит из энергии движения молекул, атомов, энергии связей и др.

Теплота изохорного ($V = \text{const}$) и изобарного ($p = \text{const}$) процесса является тепловым эффектом реакции.

1-й закон термодинамики

Для изохорного процесса: $V = \text{const}$, $A = 0$ и $Q_p = U_2 - U_1 = \Delta U$

Для изобарного: $p = \text{const}$, $A = pV$ $Q_p = \Delta U + p\Delta V$ или

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \text{ или } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$U + pV = H$ (энтальпия)
таким образом $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ теплосодержание системы

$+\Delta H$ - соответствует поглощению теплоты системой, т.е. эндотермический процесс
 $-\Delta H$ – выделение теплоты системой, т.е. экзотермический процесс

U и H являются мерой переноса теплоты при определённых условиях:
 U при $V = \text{const}$
 H при $p = \text{const}$

Итак, $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ $\Delta U = Q_p - p\Delta V$

IV. Увеличение внутренней энергии системы равно теплоте, которую система получает извне, за исключением работы, которую совершила система против внешних сил.

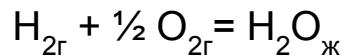
Это еще одна формулировка I-го закона термодинамики.

Природа теплового эффекта химических реакций. Термохимические уравнения.

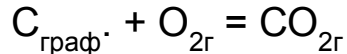
Тепловой эффект химической реакции - это количество теплоты, которая поглощается (эндотермический) или выделяется (экзотермический) во время реакции, отнесенное к числу молей, обозначенном в реакции.

Стандартным тепловым эффектом реакции ΔH_o называется такой эффект, который возникает в стандартных условиях $p=101,3$ кПа, $T=298$ К, $(x) =$ моль.

Теплотой (энтальпией) образования вещества является тепловой эффект реакции образования одного моля сложного вещества из простых, устойчивых в данных условиях веществ:

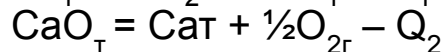
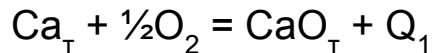


Теплотой(энтальпией) сгорания называется тепловой эффект реакции взаимодействия 1 моля вещества с кислородом с образованием высших устойчивых оксидов:



В 1780 г. был сформулирован закон Лавуазье-Лапласа:

Тепловой эффект разложения сложного соединения на простые численно равен тепловому эффекту образования этого вещества численно равен тепловому эффекту образования этого вещества из простых веществ с противоположным знаком.



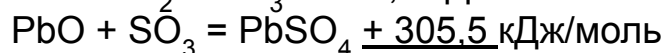
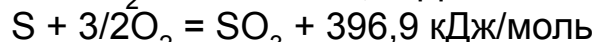
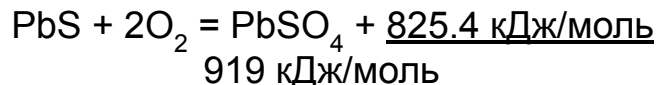
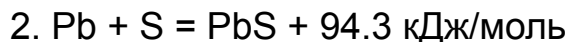
$$Q_1 = -Q_2 = 635 \text{ кДж/моль}$$

Закон Гесса

В 1840 г. Н. Г. Гесс сформулировал закон постоянства суммы тепла:

Тепловой эффект реакции не зависит от пути перехода реакции, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Например: PbSO_4 можно получить разными путями:



919,7 кДж/моль.

Тепловые эффекты реакций в термохимии рассчитывают, используя следствия из закона Гесса.

И-е следствие: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с соответствующими стехиометрическими коэффициентами.

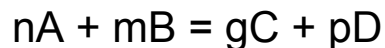
$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum n_i \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{ прод.} - \sum n_i \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} \text{ исх. вещ.}$$

Закон Гесса

II-е - следствие: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, взятых с учётом стехиометрических коэффициентов реакции:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} \text{исх.в} - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} \text{прод.р.}$$

Например для реакции:



$$\Delta H = (g\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} C + p\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} D) - (n\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} A + m\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} B)$$

$$\Delta H = (n\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} A + m\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} B) - (g\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} C + p\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} D)$$

III - следствие: Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком:

$$\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{обр}}$$

В термохимических уравнениях обозначают агрегатное состояние вещества:

H_2 г, O_2 г, H_2O ж, С т, и.т.д.

Законы и методы термохимии применяются для изучения тепловых эффектов различных биохимических реакций, энергетического баланса организма, калорийности пищевых продуктов.

Исследование термохимических расчетов для энергетической характеристики биохимических процессов

В приложении к живому организму закон сохранения энергии можно сформулировать так :
Количество теплоты, которое выделяется в организме при усвоении пищи используется на компенсацию затраты теплоты в окружающую среду и на совершаемую организмом работу А. т. е.

$$Q = q + A$$

Предполагается, что теплотозатрата организма человека при условии умеренного климата в среднем равна 7100 кДж в сутки.

Если при этом добавить работу $A=2500-3340$ кДж эквивалентное совершенной организмом механической работе, получим суточную затрату энергии порядка 9600-10450 кДж.

Если совершается физическая работа, затрата энергии увеличивается до 25000 кДж в сутки. Эта затрата энергии должна восполняться с помощью пищевых продуктов.

Пища включает главным образом жиры, белки, углеводы, минеральные соли, витамины, воду. Энергию дают, в основном, жиры, белки, углеводы: 39 кДж/г, 18 кДж/г, 22 кДж/г соответственно. Эти величины определены калориметрическим методом при сжигании продуктов в калориметрической бомбе. Несмотря на разный механизм термохимических и биохимических реакций, образуются одинаковые количества продуктов: CO_2 и H_2O . Поэтому на основании закона Гесса, и тепловые эффекты сгорания углеводов, жиров и белков одинаковы.

Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики дает ответ на вопрос: возможен ли тот или иной процесс, и в каком направлении он будет протекать существует 37 формулировок второго закона, две из которых чаще всего встречается:

- 1) теплота не может сама собой переходить от холодного тела к горячему, не оставляя изменений в окружающей среде;***
- 2) теплоту нельзя полностью превратить в работу***

Второе начало термодинамики устанавливает границы превращения теплоты в работу.

Все реальные самопроизвольные процессы – необратимые. Обратим только идеальный процесс.

В реальных необратимых (самопроизвольных) системах только часть энергии превращается в полезную работу, другая часть является связанной, «обесцененной». Для характеристики этой связанной энергии Клаузиус ввел новую функцию состояния, именуемую энтропией « S ».

Энтропией называется количественная мера внутренней неупорядоченности произвольного состояния макротела.

Второй закон термодинамики

Нетрудно убедиться, что количественная мера беспорядка существует. Чем больше беспорядок, тем больше требуется затратить работы, чтобы перейти к идеальному порядку в системе. Известен афоризм отца квантовой механики А. Шредингера: «Жизнь – это борьба с энтропией».

Энтропия связана с термодинамической вероятностью реализации данного состояния системы уравнением Больцмана:

$$S = K \ln W$$

K – константа Больцмана,

W – термодинамическая вероятность или число возможных микросостояний.

Энтропия измеряется в кДж/мольК или энтропийных единицах

$$\text{э. е.} = 1 \text{ Дж/мольК.}$$

Второй закон термодинамики справедлив для систем состоящих из большого количества частичек и носит статистический характер. Чем больше неупорядоченность системы тем больше ее энтропия. Самопроизвольно идущие процессы (испарения, растворения, диффузии) идут с возрастанием энтропии. Несамостоятельные процессы – кристаллизация; конденсация – с уменьшением энтропии.

Второй закон термодинамики

В изолированных системах при обратимых процессах $S = \text{const}$,
 $\Delta S = 0$;

Энтропия связана с тепловой характеристикой системы соотношением:

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

$\frac{Q}{T}$ называется приведенной теплотой, $TS = Q$ - связанной энергией.
Абсолютное значение энтропии можно вычислить, исходя из **постулата Планка**, являющегося III законом термодинамики.

Энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю – $S_0 = 0$.

Для него $W=1$, тогда $S=K \ln 1=0$

Это наиболее упорядоченная система.

Второй закон термодинамики

Следствие второго закона термодинамики: суммарное изменение энтропии, необходимое для формирования живого организма и поддержания его жизни, всегда положительно.

Энтропия зависит от ряда факторов:

- агрегатного состояния: $S_{г} > S_{ж} > S_{т}$
- массы частиц: больше масса – больше S
- твердости: $S_{аморфн} > S_{граф}$
- степени дисперсности: чем больше степень дисперсности тем больше S .
- плотности: чем больше плотность – тем меньше S .
- характера связи $S_{ков.} > S_{мет.}$
- чем сложнее химический состав, тем больше S .
- чем больше температура, тем больше S .
- чем больше давление, тем меньше S .

Изменение энтропии ΔS находят по ее стандартным значениям ΔS^0 исходя из следствий закона Гесса:

$$\Delta S = \sum S^0_{прод} - \sum S^0_{исх.вещ.} = K \ln \frac{W_{прод.}}{W_{исх.в.}}$$

Изобарно- изотермический потенциал или энергия Гиббса.

Как мы выяснили на ход химической реакции могут влиять два фактора: энтальпийный ΔH и энтропийный ΔS . Они имеют противоположный характер и суммарный эффект их действия описывается уравнением Гиббса:

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

ΔG – Энергия Гиббса в Дж.моль

ΔH – максимальная энергия, кот., выделяется или поглощается при хим. реакции

$T\Delta S$ – связанная энергия, кот не может быть превращена в работу.

Если $\Delta G < 0$ – процесс самопроизвольный

$\Delta G > 0$ – процесс невозможен; обратный процесс идет самопроизвольно

$\Delta G = 0$ – система находится в состоянии химического равновесия.

Изменение ΔG можно вычислить по закону Гесса:

Условия самопроизвольного процесса:

$$\Delta G^0 = \sum_{\Delta} G^0_{\text{прод.}} - \sum_{\Delta} G^0_{\text{исх.в-в.}}$$
$$\Delta H < 0, \Delta S > 0 \quad \Delta G < 0$$

Для изобарно-изотермических процессов ($T, V = \text{const}$) используют изохорно-изотермический потенциал или энергию Гельмгольца F .

$$F = U - TS;$$

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

Где, U -внутренняя энергия, S – энтропия.

Эти процессы встречаются очень редко.