

**Цель изучения:
прогнозировать
возможность и направление
протекания
самопроизвольных
процессов.**

термодинамическое определение энтропии

Энтропия (S) – функция состояния, изменение которой равно теплоте, подведенной к системе в обратимом изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру этого процесса:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обратим}}}{T}$$

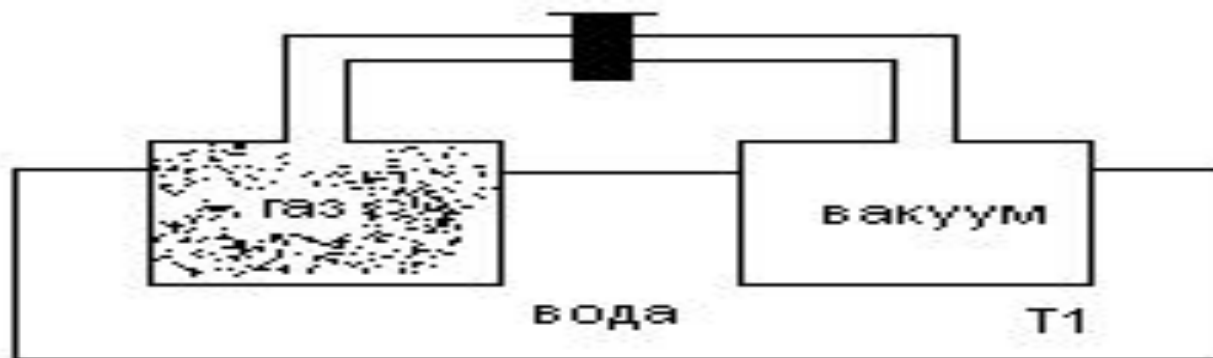
Реальные процессы являются необратимыми, что приведет к возрастанию энтропии:

$S(\text{необратимого процесса}) > S(\text{обратимого процесса})$.

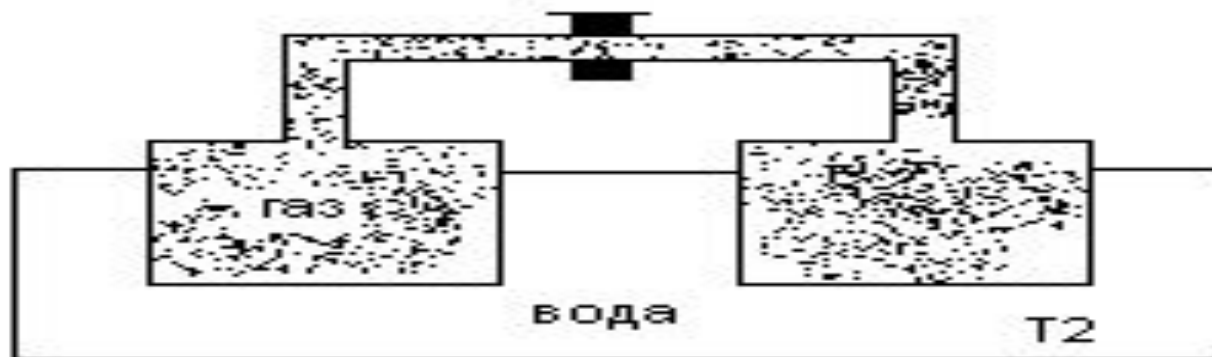
для изолированной системы величина и знак изменения энтропии - критерий направления протекания самопроизвольного процесса

$$\Delta S \geq 0$$

молекулярно – кинетическое определение энтропии



$$E = RT \ln V_1$$



Статистическое определение (вероятностный подход)

- Энтропия – функция состояния, характеризующая степень неупорядоченности системы.

-

$$S = \frac{R}{N_A} \cdot \ln \Omega$$

- Энтропия – логарифмическое выражение вероятности существования веществ или различных их форм.
- где Ω - термодинамическая вероятность данного состояния системы при определенном запасе внутренней энергии, R – универсальная газовая постоянная, N_A - постоянная Авогадро.

Второе начало термодинамики

- Невозможно осуществить перенос тепла от менее нагретого тела к более нагретому (Р. Клаузиус).
- Каждый физический или химический процесс в природе протекает таким образом, чтобы увеличилась сумма энтропий всех тел, которые принимают участие в этом процессе (М.Планк).
В изолированных системах самопроизвольно идут процессы, при которых происходит увеличение энтропии.
- Состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым состоянием для изолированной системы (Э.Ферми).

Расчет изменения энтропии реакции

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{продукты}} \nu \cdot S^\circ - \sum_{\text{реагенты}} \nu \cdot S^\circ;$$

где j – продукты реакции; i – исходные вещества; ν – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Энтропия зависит от :

- 1) природы вещества
 - $(\Delta S(\text{CO}_2))=214$ Дж/моль К;
 - $(\Delta S(\text{CO}))=198$ Дж/моль К)
- 2) агрегатного состояния вещества
 - $(\Delta S(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}})=70$ Дж/моль К;
 - $(\Delta S(\text{H}_2\text{O}))=189$ Дж/моль К
- 3) температуры (чем выше T , тем интенсивнее броуновское движение, тем выше значение энтропии)

**Третье начало термодинамики
(постулат Планка):**

**энтропия идеального
ионного кристалла при
температуре $T = 0\text{K}$ равна
нулю.**

Критерий самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах.

Энергия Гиббса.

- $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
- $Q = \Delta H + W'$ или $\Delta H - Q = -W'$
- т.е. часть энергии в форме тепла затрачивается на производство самого процесса ($Q = T\Delta S$), называется “связанная” энергия
- та часть теплоты, которая может быть превращена системой в полезную работу (W') называется “свободная” энергия.
- $-W' = \Delta H - T\Delta S$
- знак « - » - система энергию отдает внешней среде

Критерий самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах.

Энергия Гиббса.

- **Энергия Гиббса (обозначение ΔG) - это функция состояния, изменение которой равно максимальной полезной работе, совершаемой закрытой системой в изобарно-изотермическом процессе.**
-
- **Уравнение объединенного I и II начал термодинамики.**
- **$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$**
- **Критерием направления самопроизвольного протекания и предела протекания (критерий равновесия) процесса в закрытой системе является изменение энергии Гиббса.**

Критерий самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах. Энергия Гиббса.

- **Самопроизвольно** в закрытых системах (при $p, T = \text{Const}$) протекают процессы с уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) до тех пор, пока не будет достигнуто некоторое минимальное для данных условий значение ($G = G_{\min}$), при ($\Delta G = 0$) **система приходит в состояние химического равновесия**.
- Увеличение энергии Гиббса ($\Delta G > 0$) сопровождается **несамопроизвольными** процессами, которые протекают только при условии совершения работы над системой.

Изменение энергии Гиббса в ходе химических реакций.

$$\Delta_r G^\circ = \sum_j \nu_j \cdot \Delta_f G^\circ - \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f G^\circ$$

- В биохимии процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) называются *экзэргоническими*, а с увеличением энергии Гиббса ($\Delta G > 0$) - *эндэргоническими*. Самопроизвольно в закрытой системе при $p, T = \text{Const}$ идут экзэргонические процессы.

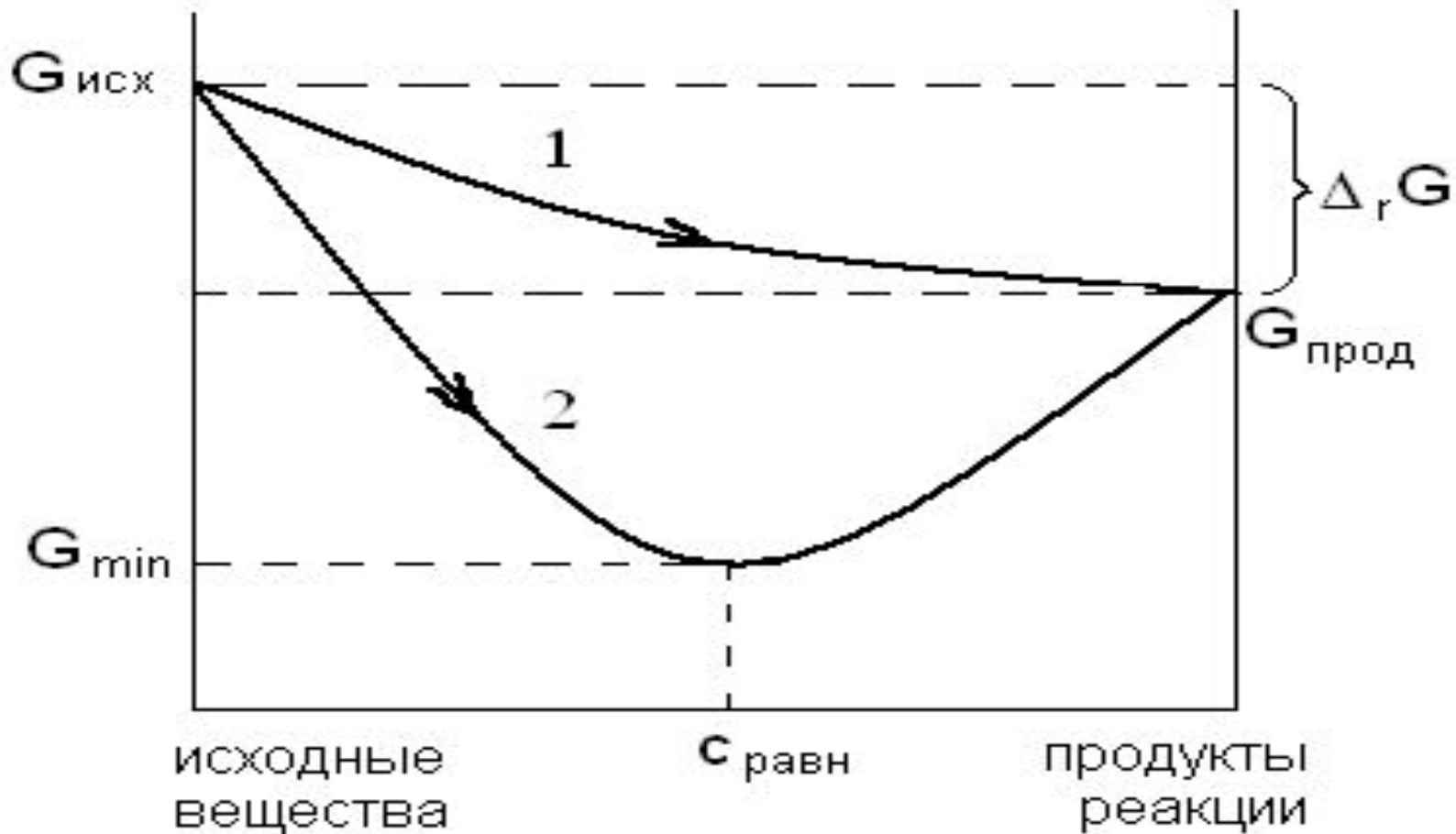
Влияние энтальпийного и энтропийного факторов на направление процессов

ΔH	ΔS	ΔG	Направление самопроизвольного протекания процесса
-	+	-	Возможен при любых температурах
+	-	+	Невозможен при любых температурах
-	-	+/-	Возможен при низких температурах
+	+	+/-	Возможен при высоких температурах

Химическое равновесие

- Химическое равновесие – это устойчивое, динамическое состояние системы, характеризующееся постоянством параметров состояния при постоянстве внешних условий:
- энергетической выгодностью: $G = G_{\min}$, $\Delta G = 0$;
- равенством скоростей прямой и обратной реакции.

Химическое равновесие



Химическое равновесие

- $\Delta G^{\circ}_r = - RT \ln K$
- $- \Delta G^{\circ}_r / RT$
- $K = e$; $K = f(T, \Delta G^{\circ})$
- $aA + bB \leftrightarrow eE + dD$

$$\hat{C}^d(D) \hat{C}^e(E)$$

- $K = \frac{\hat{C}^d(D) \hat{C}^e(E)}{\hat{C}^a(A) \hat{C}^b(B)}$

Константа равновесия – критерий направления

процесса

- При $\Delta G^\circ > 0$ $K < 1$;
- при $\Delta G^\circ < 0$ $K > 1$;
- при $\Delta G^\circ = 0$ $K = 1$
- $K > 10^5$ – реакции идут практически необратимо
- $10^{-5} < K < 10^5$ – практически обратимые реакции
- $K < 10^{-5}$ – реакция практически не идет.
-

Химическое равновесие



- $\Delta G_f(A) = \Delta G_f^\circ(A) + RT \ln C^a(A)$

...

уравнение изотермы Вант – Гоффа

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{C^d(D) \cdot C^e(E)}{C^a(A) \cdot C^b(B)}$$

Химическое равновесие

$$K_c = \frac{C^d(D) \cdot C^e(E)}{C^a(A) \cdot C^b(B)}$$

в состоянии равновесия $\Delta G_r = 0$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln \frac{\tilde{C}^d(D) \cdot \tilde{C}^e(E)}{\tilde{C}^a(A) \cdot \tilde{C}^b(B)}$$

уравнение изотермы Вант – Гоффа

- $\Delta G_r = - RT \ln K + RT \ln \Pi_c$

-

- ИЛИ:

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{\Pi_c}{K}$$

$$\Pi_c > K \quad \Delta G_r > 0 \quad \leftarrow$$

$$\Pi_c < K \quad \Delta G_r < 0 \quad \rightarrow$$

$$\Pi_c = K \quad \Delta G_r = 0 \quad \leftrightarrow$$

Влияние температуры Изобара Вант – Гоффа

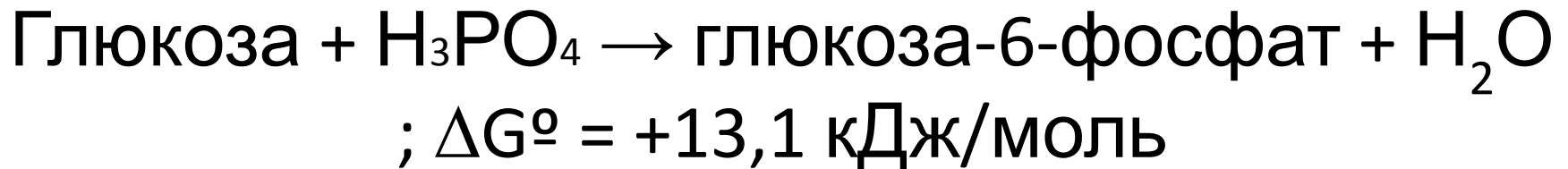
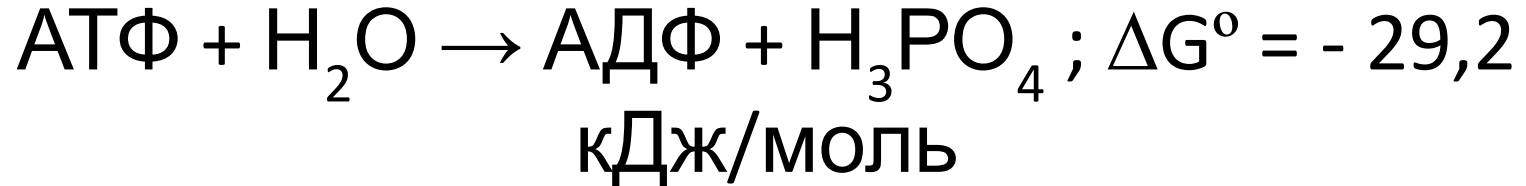
$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Смещение равновесия

	$\Delta H > 0$	$\Delta H < 0$
T ↑	→	←
T ↓	←	→

Принцип энергетического сопряжения

глюкоза \rightarrow глюкоза-6-фосфат протекает только в сопряжении с гидролизом АТФ:



Суммарная реакция :

