

# Основные понятия химической термодинамики

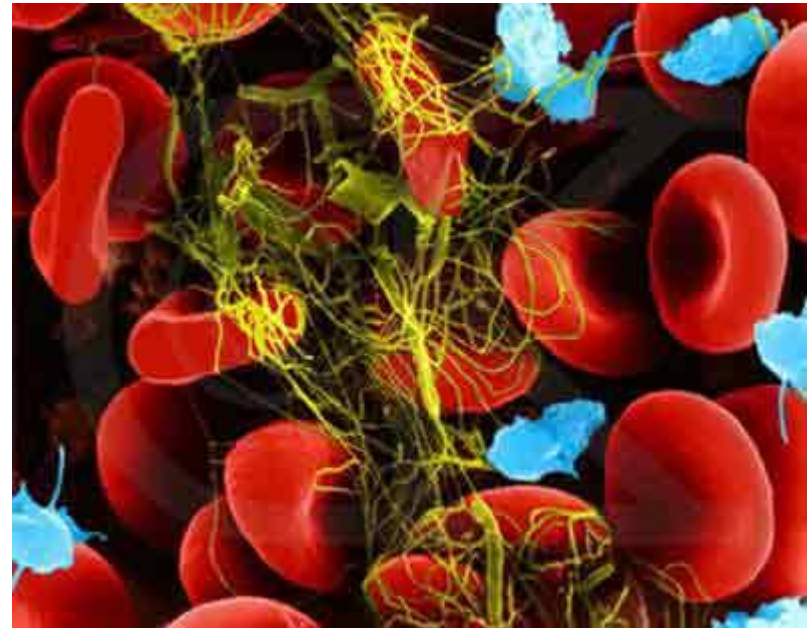
## Основы биоэнергетики

Лекция для студентов медико – биологического  
факультета

Термодинамика изучает все объекты, рассматривая их особой структурой, называемой системой.

Системы:

- **Изолированная**  
( $\Delta E=0, \Delta m=0$ )
- **Закрытая** ( $\Delta E \neq 0, \Delta m=0$ ),  
пример: утюг
- **Открытые** ( $\Delta E \neq 0, \Delta m \neq 0$ ),  
пример: человек
  
- **Гомогенные**, пример:  
плазма крови
- **Гетерогенные**, пример:  
кровь



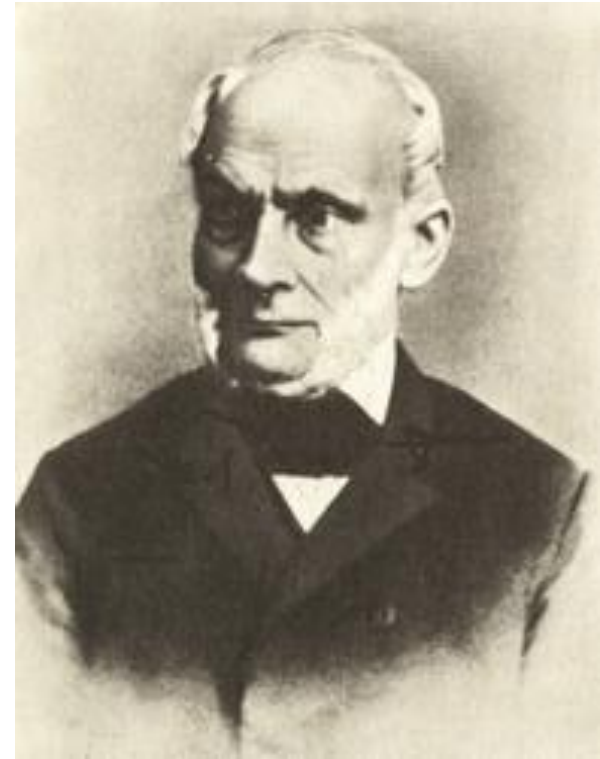
# Первый закон термодинамики.

- 1840 г. немецкий врач Юлиус Роберт Майер (1814 – 1878) установил количественное соотношение между теплотой и работой, вычислив так называемый ***механический эквивалент теплоты.***



# Первый закон термодинамики.

- 1850 г. немецкий физик  
Рудольф Клаузиус  
(1822-1888)  
сформулировал  
первый закон  
термодинамики



**Сообщенная системе теплота расходуется на приращение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил:**

$$Q = \Delta U + A$$

- В изобарно – изотермических условиях  $A = p \cdot \Delta V$ , тогда

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + p \Delta V = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned}$$

- Вводя функцию состояния системы  $H = U + pV$ , называемую **энтальпией** (*теплосодержанием*) системы получаем:

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Химические реакции, сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты, подразделяются на **экзотермические** и **эндотермические**.

- **Экзотермические процессы** сопровождаются выделением энергии из системы в окружающую среду ( $\Delta H < 0$ ).
- **Эндотермические процессы** сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды, энтальпия системы повышается ( $\Delta H > 0$ ).

# Стандартные условия

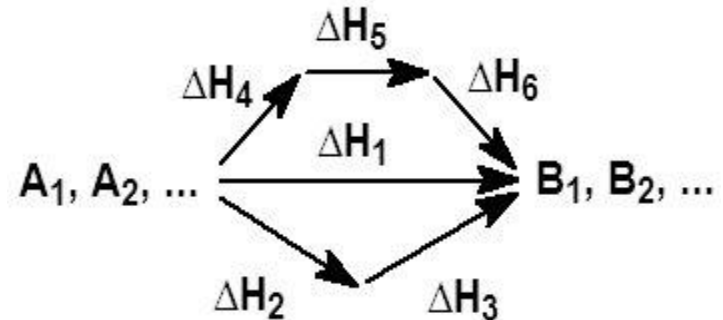
- *Давление – 760 мм  
рт. ст.=101325 Па*

*Температура – 298  
К  $\approx 25^{\circ}\text{C}$*

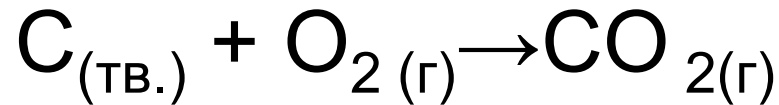
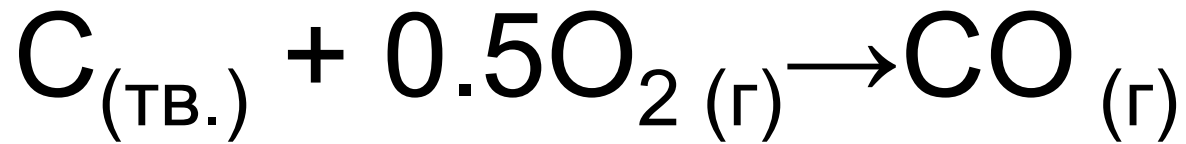


# Закон Гесса и его следствия.

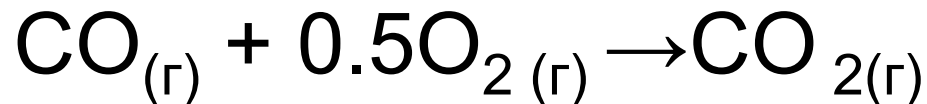
- *Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов реакции и не зависит от пути реализации процесса, т.е. от пути перехода от начального состояния к конечному*



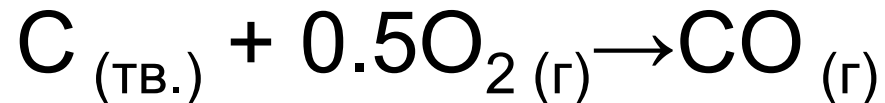




$$\Delta H^{\circ} = -393.5 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H^{\circ} = -283.0 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H^{\circ} = -110.5 \text{ кДж/моль.}$$

## Следствия из закона Гесса.

- **Энтальпия реакции образования равна разности алгебраической суммы энтальпий образования всех продуктов реакции и алгебраической суммы энтальпий образования всех исходных веществ:**

$$\Delta H^\circ_{p.f} = \sum v_j \Delta H^\circ_j - \sum v_i \Delta H^\circ_i$$

# Следствия из закона Гесса.

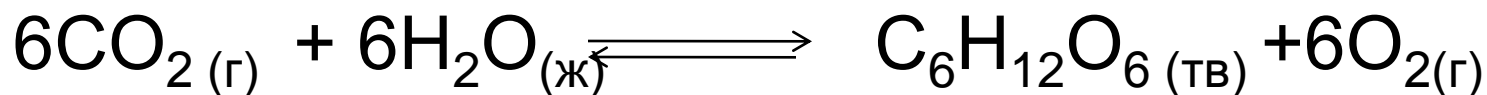
- **Энтальпия реакции сгорания равна разности алгебраической суммы теплот сгорания исходных веществ и алгебраической суммы теплот сгорания конечных продуктов реакции:**

$$\Delta H^\circ_{\text{р.сг.}} = \sum v_i \Delta H^\circ_i - \sum v_j \Delta H^\circ_j$$

# Следствия из закона Гесса.

- **Энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но противоположна по знаку.**

$$\Delta H^{\circ}_{\text{пр. реакции}} = - \Delta H^{\circ}_{\text{обр. реакции}}$$



- $\Delta H_{\text{фотосинтеза}} = -\Delta H_{\text{горения}}$ ;
- $\Delta H_{\text{горения}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{тв})) = -1273 \text{ кДж/моль}$
- $\Delta H_{\text{фотосинтеза}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{тв})) = -(-1273) = +1273 \text{ кДж/моль.}$

# Второй закон термодинамики. Энтропия

- **Самопроизвольным,** или **спонтанным,** является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения.

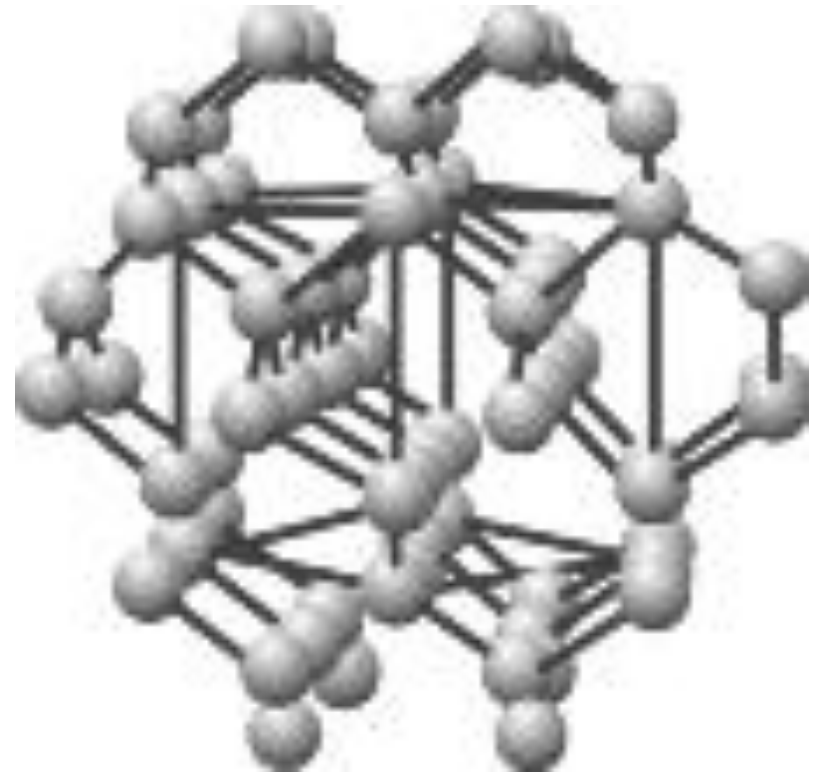


Людвиг Больцман (1844 –1906) ввел понятие **энтропия** для описания степени беспорядка в системе.

$$S = k \cdot \ln W$$

где  $k$  – постоянная величина, названная константой Больцмана, которая связана с газовой постоянной соотношением:

$$k = R/N_a = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.}$$



## ***постулат Планка или третий закон термодинамики***

- При температуре абсолютного нуля  
 $W = 1, S = 0.$

Планк (1912 г.), Льюис и Рендал (1923 г.)  
При абсолютном нуле ( $0^\circ\text{K}$ ) энтропия  $S_0$  чистого кристаллического вещества без дефектов в кристаллической решетке равна 0.

## Второй закон термодинамики

- ***В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться процессы, при которых энтропия системы возрастает, т.е.  $\Delta S > 0$ .***

- **$\Delta S \geq Q/T,$**



Для неизолированных систем:

- ***стремление системы к достижению минимума энергии;***
- ***стремление системы к максимуму энтропии, т.е. к неупорядоченности.***

$\Delta S > 0$  – реакция протекает самопроизвольно;

$\Delta S = 0$  - реакция находится в состоянии равновесия;

$\Delta S < 0$  – реакция самопроизвольно не протекает.

# Энергия Гиббса и направление химических реакций.

- **Энергия Гиббса (или изобарно – изотермический потенциал) является обобщенной функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно – изотермических условиях.**



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

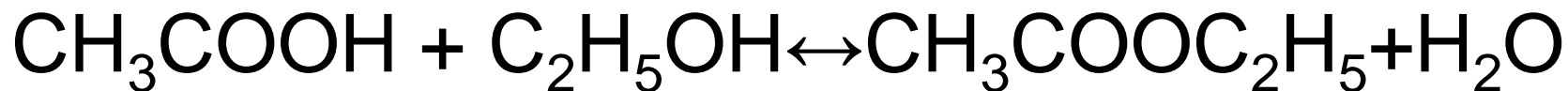
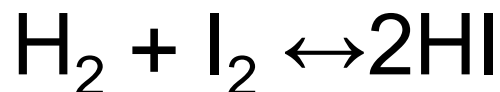
- $\Delta G < 0$  – реакция протекает самопроизвольно;
- $\Delta G = 0$  – реакция находится в состоянии равновесия;
- $\Delta G > 0$  – несамопроизвольная реакция (самопроизвольна обратная реакция).

Знак $\Delta H$	Знак $\Delta S$	Знак $\Delta G$	Самопроизвольность реакции	Пример
-	+	Всегда «-»	Самопроизвольна при любых температурах	$2O_{3(g)} \rightarrow 3O_{2(g)}$
+	-	Всегда «+»	Несамостоятельна при любых температурах	$3O_{2(g)} \rightarrow 2O_{3(g)}$
-	-	«-» при низких температурах «+» при высоких температурах	Самопроизвольна при низких температурах, несамостоятельна при высоких температурах	$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$
+	+	«+» при низких температурах, «-» при высоких температурах	Несамостоятельна при низких температурах, самостоятельна при высоких температурах	$2H_2O_{(g)} \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$

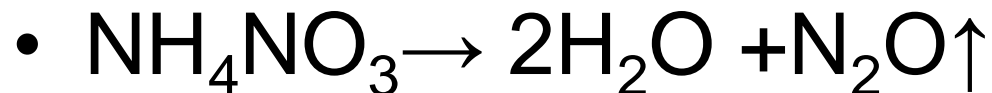
# Химическое равновесие

Химические реакции

Обратимые



Необратимые



# Химическое равновесное состояние системы характеризуется:

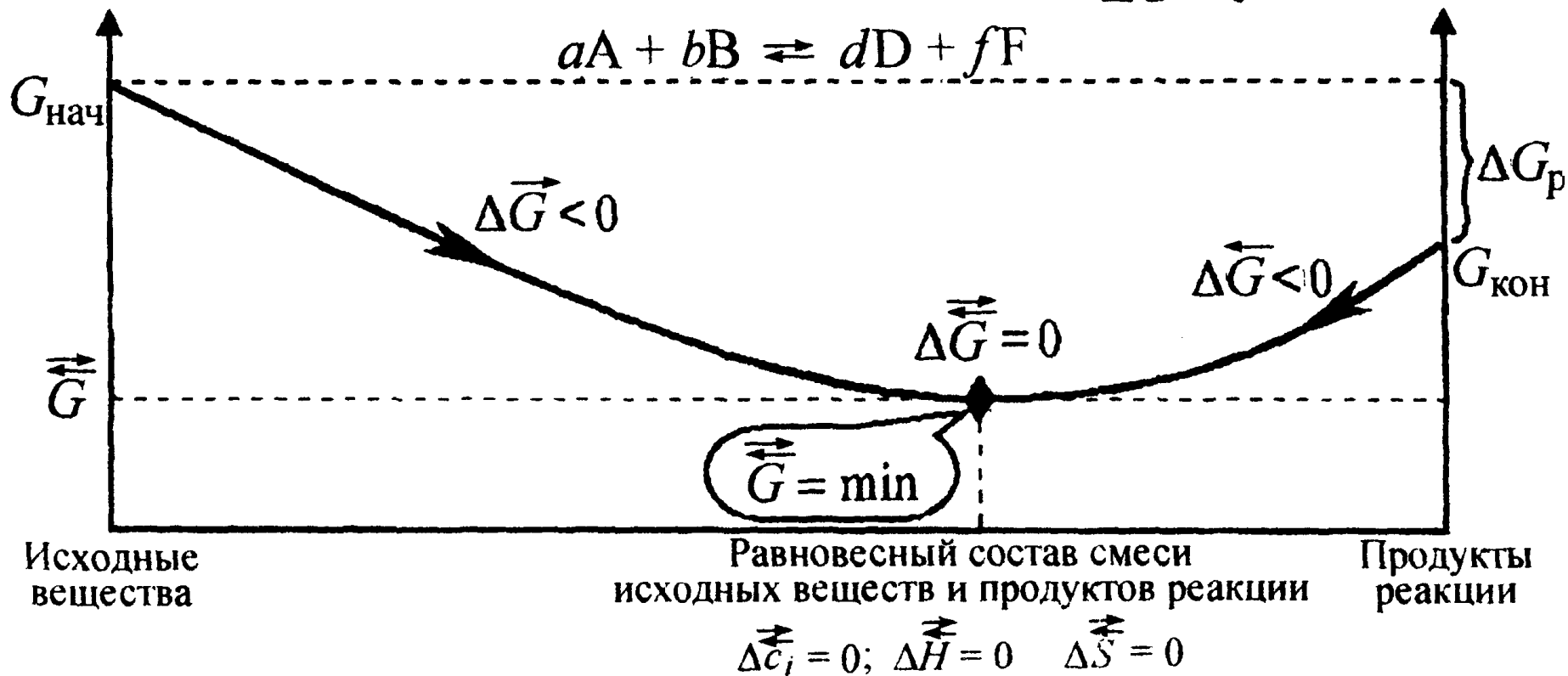
- равенством скоростей прямой и обратной реакции;
- отсутствием изменений величин параметров и функций состояния системы : концентрации реагентов, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для прямой и обратной реакций.

Кинетический критерий:

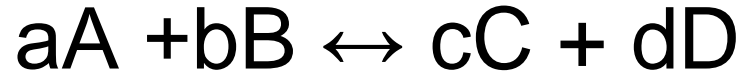
$$\vec{v} = \vec{v}$$

Термодинамический критерий:

$$\Delta \vec{G} = 0$$



# Закон действующих масс



$$V_{\text{прям. р.}} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad V_{\text{обрат. р.}} = k \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$



Вант Гофф в 1885 г

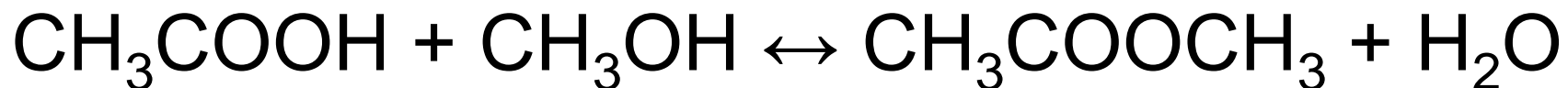
- $\Delta G_{p.} = - R \cdot T \cdot \ln K_c,$
- $\Delta G_{p.} = - 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_c$

Константы равновесия обратимых реакций зависят от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависят от концентрации

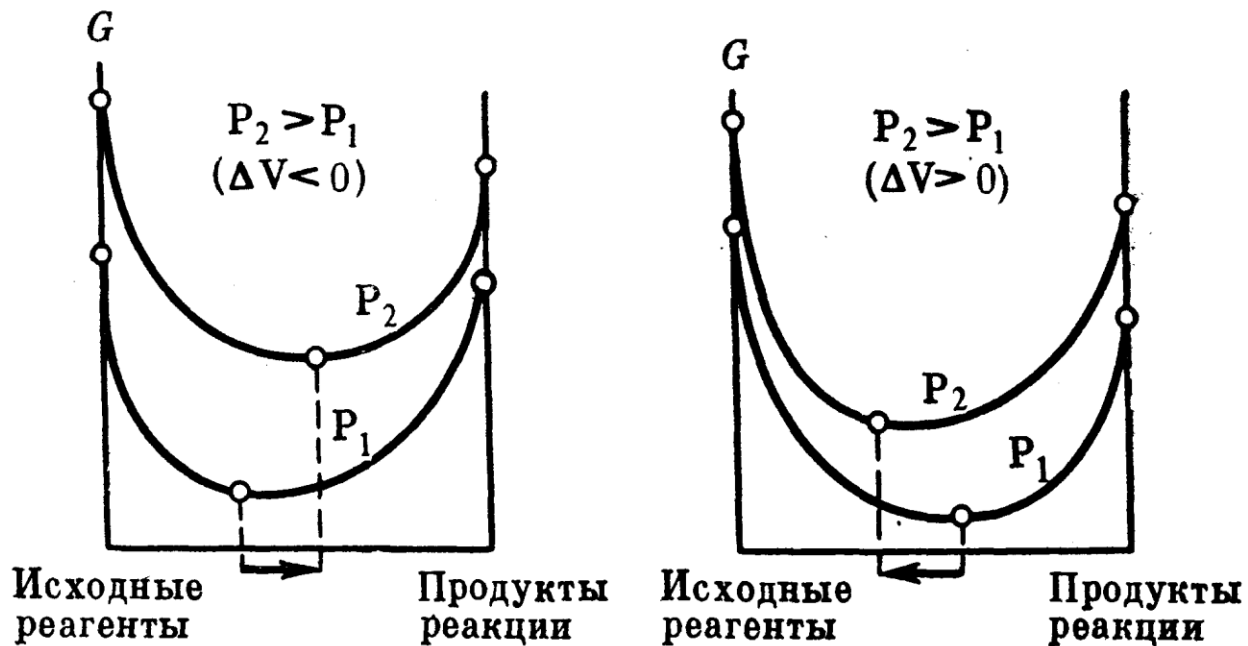
Влияние изменения условий на химическое равновесие определяется **принципом Ле Шателье**:

**Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействие путем изменения концентрации реагентов, давления и температуры в системе, то равновесие всегда смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.**

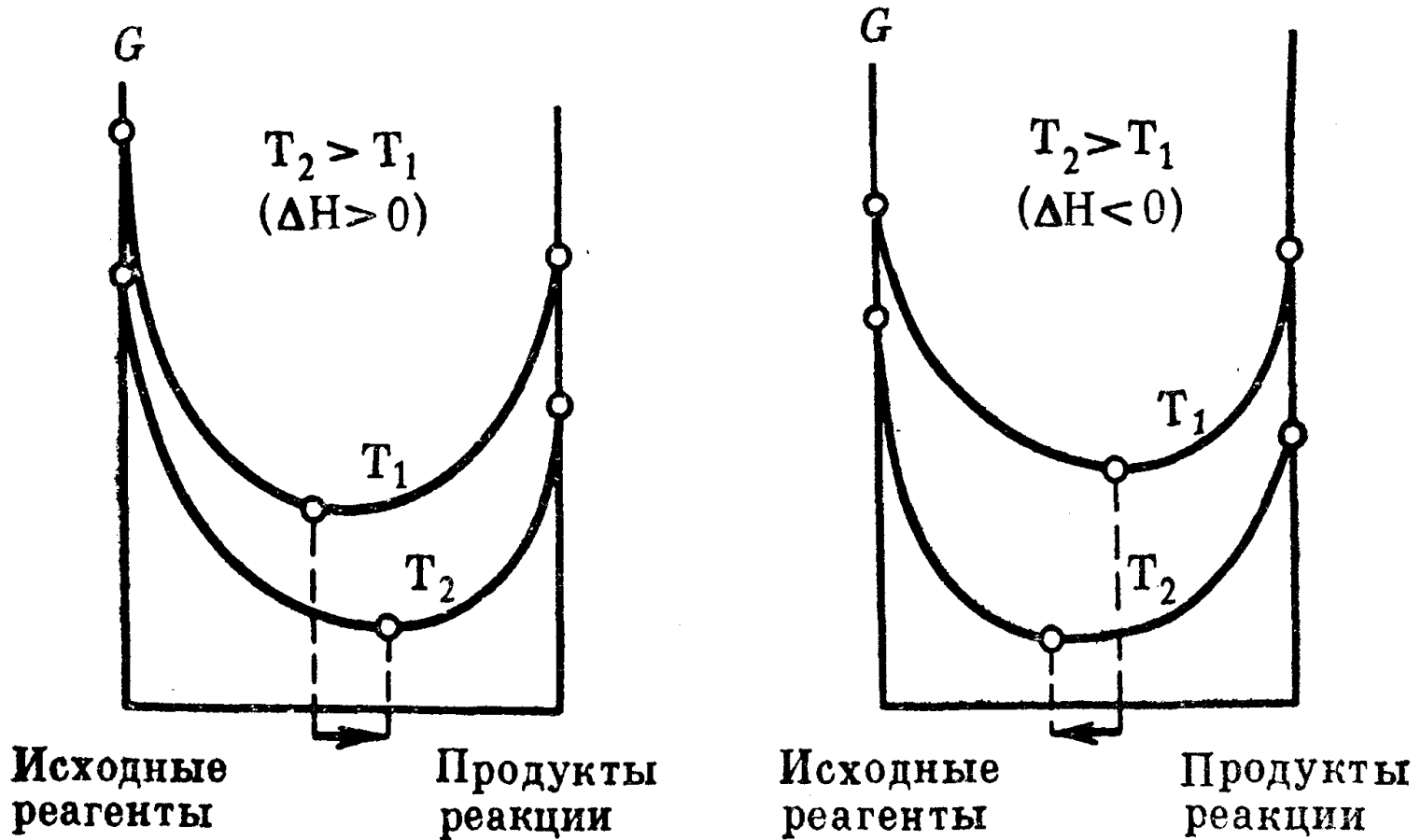
# Влияние изменения концентрации реагентов.



# Влияние изменения давления в системе.



# Влияние изменения температуры в системе



# Основы биоэнергетики.

1 калория = 4.18 Дж

- ***Калорийностью питательных веществ*** – называется энергия, выделяемая при полном окислении (сгорании) 1 г. питательных веществ.



# Антуан Лавуазье в 1780





Углеводы

Белки

Жиры

пищеварение

Глюкоза (сахар)  
в крови и клетках

Аминокислоты  
в крови и клетках

Жирные кислоты  
в крови и клетках



# Энергетическая ценность основных компонентов пищи

**Жиры -37.7 –39.8 кДж/г  
(9.3 ккал/г).**



**Углеводы и белки -16.5  
–17.2 кДж/г (4.1 ккал/г)**



# Соотношение различных продуктов питания и их энергетической ценности

