

§1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы.

Процесс – это переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

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

Системой называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды. Исходя из характера взаимодействия различных систем с окружающей средой, их подразделяют на открытые, закрытые и изолированные системы.

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом.

Закрытой называют систему, в которой отсутствует обмен вещества с окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Понятие изолированная система является идеальным (абстрактным), так как на практике не существует материала, который абсолютно не проводил бы теплоту. Таким образом, абсолютно изолированных систем в природе нет.

Система может быть **гомогенной** (однородной) или **гетерогенной** (неоднородной). Система является гомогенной, если все ее составные части находятся в одном агрегатном состоянии, т.е. между ними отсутствует поверхность раздела. Примером такой системы является плазма крови. В гетерогенной системе можно выделить поверхность раздела между различными составляющими этой системы, таким системам характерна неоднородность, они содержат несколько фаз. **Фаза** – однородная часть системы с одинаковыми

химическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других частей видимой поверхностью раздела, при переходе через которую физические и химические свойства резко изменяются. Различные биологические объекты, такие как, человек или клетки живых организмов являются примерами гетерогенных систем.

Реакции, протекающие в гомогенной системе, развиваются во всем ее объеме, и называются гомогенными. Реакции, происходящие на границе раздела фаз, называются гетерогенными.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется **состоянием системы**. Состояние системы характеризуется **параметрами**, которые подразделяются на **экстенсивные** и **интенсивные**.

Экстенсивные параметры – параметры, значения которых пропорциональны числу частиц в системе (масса, объем, количество вещества).

Интенсивные параметры – параметры, значения которых не зависят от количества частиц в системе (температура, давление).

Параметры, описывающие состояние системы, называются **функциями**. Одним из свойств любой функции состояния является независимость ее изменения от способа, или, как говорят, от пути реализации процесса. Функции состояния могут быть использованы для создания уравнения, описывающего термодинамический процесс (закон Бойля–Мариотта, уравнение Клайперона–Менделеева). Эти уравнения позволяют описать конкретный термодинамический процесс, что и является конечной целью термодинамики.

§2. Первый закон термодинамики. Энтальпия

Немецкий врач Юлиус Роберт Майер работал на острове Ява, и в те годы обычной медицинской процедурой было кровопускание. Майер обратил внимание на то, что венозная кровь матросов, которых он лечил, светлее, чем была в северных широтах, и близка по цвету артериальной. Майер знал: изменение окраски крови связано с поглощением кислорода (насыщенная

кислородом артериальная кровь светлее лишенной кислорода венозной). Ученый смог дать правильное объяснение обнаруженному им явлению. В жарком климате для поддержания постоянной температуры тела организм должен вырабатывать меньше теплоты, поэтому на окисление пищи расходуется меньше кислорода и кровь почти не темнеет. Майер сформулировал важнейший для термодинамики вывод о том, что теплота и работа могут превращаться друг в друга. Кроме того, он впервые установил количественное соотношение между теплотой и работой, вычислив так называемый **механический эквивалент теплоты**.

Формулирование первого закона термодинамики завершил немецкий физик Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус. Из принципа эквивалентности теплоты и работы, заключил он, следует, что система обладает особым свойством, изменение которого равно алгебраической сумме теплоты и работы. Позднее это свойство получило название **внутренней энергии (U)**.

Одна из основных функций состояния системы – полная энергия системы E , которая представляет собой сумму трех составляющих: кинетической энергии $E_{\text{кин}}$ движущейся системы, потенциальной энергии $E_{\text{пот}}$, обусловленной воздействием на систему внешних силовых полей, и внутренней энергии системы U :

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U$$

При термодинамическом описании предполагают, что система находится в состоянии относительного покоя ($E_{\text{кин}} = 0$) и воздействие внешних полей пренебрежимо мало ($E_{\text{пот}} = 0$). Тогда полная энергия системы определяется запасом ее внутренней энергии ($E = U$). Для термодинамического анализа характеристической величиной является изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Внутренняя энергия, как и любое термодинамическое свойство системы, является функцией состояния, т.е. изменение ее не будет зависеть от того, через какие промежуточные стадии

идет процесс, а будет определяться только исходным и конечным состоянием системы. Это положение вытекает из закона сохранения энергии, согласно которому **энергия не исчезает и не возникает вновь, а лишь переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях.** В соответствии с этим законом, выражающим первое начало термодинамики, общий запас внутренней энергии остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой, т.е. в изолированных системах, в ходе процессов возможно лишь перераспределение внутренней энергии между отдельными составляющими системы.

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии применительно к макроскопическим системам. Согласно первому закону термодинамики

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

$$Q = \Delta U + A$$

Уравнение представляет собой математическое выражение первого начала термодинамики.

Выражение работы против внешних сил, в частности, против внешнего давления, в изобарно-изотермических условиях, в которых функционируют живые организмы, может быть записано:

$$A = p\Delta V, \text{ тогда } Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Через U_1, U_2 обозначен запас внутренней энергии в исходном и конечном состояниях, V_1, V_2 – значения объема в исходном и конечном состояниях системы. Вводя функцию состояния системы $H = U + p\Delta V$, называемую **энтальпией (теплосодержанием)** системы получаем:

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

Название энтальпия (от греч. «энтальпо» – «нагреваю») ввел нидерландский физик Хейке Камерлинг – Оннес.

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций в изобарно-изотермических условиях, характеризуется изменением энтальпии системы и называется **энтальпией реакции** ΔH_p .

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

Экзотермические процессы сопровождаются выделением энергии из системы в окружающую среду. В результате таких процессов энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$).

Эндотермические процессы сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды, следовательно, энтальпия системы повышается ($\Delta H > 0$).

Энтальпия системы является экстенсивным параметром и зависит от количества вещества, температуры и давления, поэтому изменение энтальпии в результате химической реакции определяют при стандартных условиях.

Стандартные условия: давление – 760 мм рт. ст. = 101325 Па

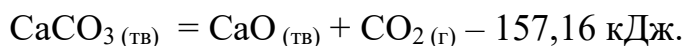
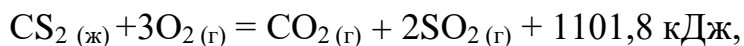
Температура – 298 К \approx 25°C

Значения ΔH зависят от природы веществ, и от условий их существования, и от характера рассматриваемого процесса. Поэтому их принято унифицировать, относя к так называемому стандартному состоянию. Под последним подразумевают стандартные значения давления и температуры, для кристаллических и жидких веществ их устойчивое состояние при $p = 1$ атм., а для газов их состояние под атмосферным давлением и при условии, что они обладают свойствами, присущими им при очень низких давлениях, т.е. являются идеальными газами. Для веществ в растворе принимают их концентрацию $C(X) = 1$ моль/л, причем предполагается, что раствор ведет себя, как и при весьма небольших (точнее при бесконечно малых) концентрациях, т.е. является идеальным раствором.

Стандартная энтальпия реакции (ΔH_p°) представляет собой энергетическую характеристику химической реакции, проводимой в

стандартных условиях. Химические уравнения реакции, для которых указано значение энтальпии реакции, называют **термохимическими уравнениями**.

Например:



В термодинамических расчетах для оценки энергетического состояния веществ используют понятие **стандартных энтальпий** образования этих веществ.

Стандартная энтальпия образования простых веществ (ΔH°_{298}) в их наиболее термодинамически устойчивом агрегатном и аллотропном состоянии при стандартных условиях принимается равной нулю.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества (ΔH°_{298}) равна энтальпии реакции получения 1 моль данного вещества из простых веществ при стандартных условиях.

Значение стандартной энтальпии образования сложного вещества зависит от природы вещества и его агрегатного состояния. Числовые значения стандартных энтальпий образования являются справочными величинами (таблица 2.1).

Таблица 2.1

Значение стандартных теплот образования ΔH°_{298} , кДж/моль для некоторых веществ в газовом состоянии.

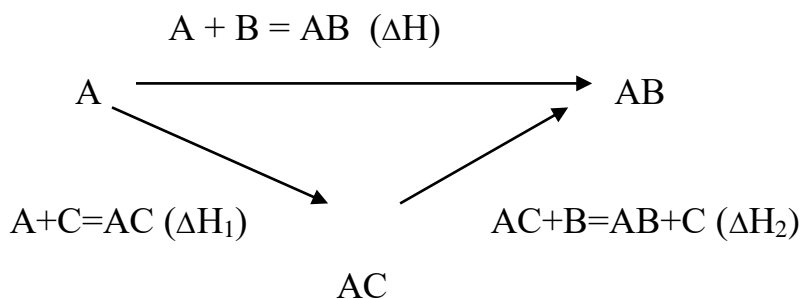
Молекулярная формула	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	Молекулярная формула	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль
HI	26,04	H ₂ O	-242,76
CH ₄	-74,85	C ₆ H ₆	83,76
CO ₂	-393,51	Cl ₂	0
CO	-110,5	CHCl ₃	100,4
H ₂	0	HCl	92,3

§3. Закон Гесса

Важнейшим постулатом термохимии является **закон Гесса**, или закон постоянства сумм тепловых эффектов реакций, установленный русским химиком Германом Ивановичем Гессом

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.

Закон Гесса можно проиллюстрировать схемой:

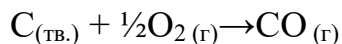


Образование соединения АВ представлено двумя путями: непосредственным синтезом из компонентов (ΔH) или через стадию образования промежуточного соединения АС (ΔH_1), которое, реагируя с В (ΔH_2) дает тот же конечный продукт. В соответствии с законом Гесса тепловой эффект прямого синтеза АВ равен сумме тепловых эффектов реакций с участием промежуточного продукта АС, т.е.

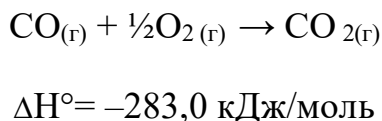
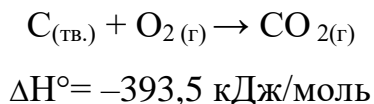
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Закон Гесса, хотя и был сформулирован раньше первого закона термодинамики, по сути, является его следствием и отражает тот факт, что тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии или энтальпии, которые есть функции состояния, не зависящие от пути перехода из одного состояния в другое. Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, если по какой-либо причине это невозможно сделать

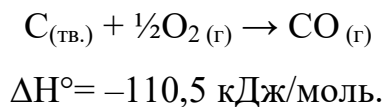
экспериментально. Для этого «неизмеряемую» реакцию нужно скомбинировать из нескольких «измеряемых». Например, непосредственно измерить тепловой эффект реакции



при сжигании твердого углерода в эквивалентном количестве кислорода не удастся, поскольку наряду с CO всегда образуется и CO₂. Однако тепловой эффект данной реакции можно рассчитать, измерив его у двух других реакций:



Вычитая из первого уравнения второе, получим искомое уравнение и искомый тепловой эффект:



§4. Следствия из закона Гесса.

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

$$\Delta H^\circ_{\text{р,ф}} = \sum \nu_j \Delta H^\circ_{\text{ф,ж}} - \sum \nu_i \Delta H^\circ_{\text{ф,и}}$$

где $\Delta H^\circ_{\text{ж}}$, $\Delta H^\circ_{\text{и}}$ – энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ, ν_j , ν_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Причем следует учесть, что ΔH° образования простых веществ равна нулю.

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

$$\Delta H^{\circ}_{p, \text{сг}} = \sum v_i \Delta H^{\circ}_{\text{сг}, i} - \sum v_j \Delta H^{\circ}_{\text{сг}, j}$$

где ΔH°_i , ΔH°_j – теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции,

v_i , v_j – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Причем следует учесть, что теплота сгорания высших оксидов (например, H_2O , CO_2) принимается равной нулю.

Это следствие позволяет вычислять энтальпии различных реакций (в том числе и биохимических, осуществление которых *in vitro* невозможно), используя табличные данные стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ (таблица 2.2).

Таблица 2.2.

Значение стандартных теплот сгорания для некоторых веществ в газовом состоянии.

Молекулярная формула	$\Delta H^{\circ}_{\text{сг. 298}}$, кДж/моль	Молекулярная формула	$\Delta H^{\circ}_{\text{сг. 298}}$, кДж/моль
CH_4	802,32	H_2	241,84
CO_2	0	H_2O	0
CO	283,00	C_6H_6	3298,4

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

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

Например, рассчитаем стандартную энтальпию реакции фотосинтеза глюкозы, которая является обратной реакцией горения глюкозы:

фотосинтез



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

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

Закон Гесса и следствия, вытекающие из него, широко используется для ведения термохимических расчетов различных химических реакций.

Располагая значениями тепловых эффектов образования, сгорания, растворения, парообразования и т.д., можно с помощью закона Гесса рассчитать теплоты самых разнообразных процессов, в частности таких, экспериментальное изучение которых затруднительно или вообще невозможно.

§5. Второй закон термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики не позволяет судить о способности физических и химических процессов к самопроизвольному протеканию.

Самопроизвольным, или **спонтанным**, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения. На основании первого закона термодинамики можно сформулировать один из принципов самопроизвольности протекания процессов в системе, заключающийся в стремлении системы к минимуму энергии за счет выделения энергии в окружающую среду. Этот энергетический принцип особенно важен для простых систем, которые можно рассматривать как единую частицу. Наиболее характерной чертой для макросистем является то, что пространственное расположение и движения образующих ее микрочастиц в большей или меньшей степени являются беспорядочными.

Представление о степени беспорядка можно получить, если мысленно выделить в решетке твердого тела объем, занимаемый атомом, колеблющимся около своего равновесного положения (узла кристаллической решетки) и фиксировать амплитуды его колебания от самых низких температур до температуры плавления. Чем ниже температура, тем эта амплитуда меньше.

При температуре абсолютного нуля (0°K) атом займет положение узла кристаллической решетки и, как говорят, «замерзнет» в этом положении. Остальные атомы также примут подобное состояние. Число таких микросостояний системы, которые осуществляют данное макросостояние, называется его вероятностью W . При 0°K число микросостояний системы минимально, т.е. атомы занимают единственное, точно определенное положение – узел кристаллической решетки, и вероятность данного макросостояния $W=1$. Такое состояние системы называют упорядоченным. Нагревание сопровождается увеличением колебательного движения атомов около равновесных положений, система осуществляется большим набором микросостояний (большим беспорядком), тем самым $W>1$. Для описания степени беспорядка используется особая термодинамическая функция, называемая **энтропией**, и обозначаемая буквой S . Это понятие (от греч. «эн» – «в», «внутри» и «тропе» – «поворот», «превращение») ввел немецкий физик Рудольф Клаузиус.

Молекулярную природу энтропии раскрыл австрийский физик Людвиг Больцман. Связь энтропии с молекулярным хаосом он описал уравнением:

$$S = k \cdot \ln W, \text{ где}$$

k – постоянная величина, названная константой Больцмана, которая связана с газовой постоянной соотношением: $k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

При температуре абсолютного нуля $W = 1$, $S = 0$. Планк, Льюис и Рендал выдвинули постулат о том, что при абсолютном нуле (0°K) энтропия S_0 чистого кристаллического вещества без дефектов в кристаллической решетке равна 0. Этот **постулат Планка** настолько важный, что получил название **третьего закона термодинамики**. С повышением температуры и увеличением объема системы энтропия возрастает.

Энтропия системы скачкообразно изменяется при фазовых переходах вещества. Она повышается при плавлении, так как разрушается упорядоченная кристаллическая решетка, и, особенно, при испарении, поскольку резко возрастает объем, доступный для хаотического движения молекул.

Сопровождаются ростом энтропии и процессы расширения (например, газа) и растворения кристаллов, и химическое взаимодействие, протекающее с увеличением объема (например, диссоциация соединения), когда вследствие роста числа частиц неупорядоченность возрастает. Процессы же конденсации и кристаллизации вещества, химическая реакция, протекающая с уменьшением объема (например, полимеризация) наоборот, приводят к снижению энтропии системы.

Изменение энтропии для изотермических процессов определяется уравнением:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \text{ где}$$

Q – теплота изотермического процесса, отнесенная к абсолютной температуре T процесса.

Знак неравенства относится к необратимым процессам, а знак равенства – к обратимым процессам.

Чтобы энтропии веществ были сравнимы (для сопоставления и определения энтропии в различных процессах, в том числе и химических реакциях), их, как и тепловые эффекты принято относить к определенным условиям. Чаще всего значения S определяют при $t = 25^\circ\text{C}$ и $p = 1\text{ атм}$ (что соответствует стандартным условиям); при этом газы считают идеальными, а для растворов (и ионов в растворах) принимают их состояние при концентрации, равной единице, предполагая, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. Энтропия при этих условиях обозначается S°_{298} и называется **стандартной энтропией** S°_{298} (Дж/моль·К). Часто пользуются и условным названием энтропийная единица (э.е.): $1 \text{ э.е.} = 1\text{ кал/моль}\cdot\text{К}$ ($1\text{ кал} = 4,18\text{ Дж}$). Значение энтропии для стандартных состояний веществ приведены в справочниках термодинамических величин и сравнимы по значению с $S^\circ_{298}(\text{H}^+_{(\text{p.})})$, принятой равной нулю (что объясняет отрицательные значения S°_{298} для некоторых ионов) (таблица 2.3).

Таблица 2.3

Относительные значения S°_{298} для некоторых соединений.

Молекулярная формула	S°_{298} , Дж/моль·К	Молекулярная формула	S°_{298} , Дж/моль·К
O_2 (г)	205,04	HF (г)	173,67
HCl (г)	186,79	HI (г)	206,48
H_2O (ж)	69,95	CH_4 (г)	186,27
CO_2 (г)	213,66	C_6H_6 (ж)	173,26
CO (г)	197,55	NO_2 (г)	240,06
NO (г)	210,64	NH_3 (г)	192,66
HCN (г)	201,71	H^+ (р.)	0

Наряду со значениями S°_{298} пользуются и величинами S°_T . Их тоже называют стандартными, однако высокотемпературные значения известны для сравнительно небольшого числа веществ.

Значение энтропии реакции может быть найдено с использованием следствия из закона Гесса, по формуле:

$$\Delta S^{\circ}_p = \sum \nu_j \Delta S^{\circ}_j - \sum \nu_i \Delta S^{\circ}_i$$

где S°_j , S°_i – значения энтропии образования продуктов реакции и исходных веществ, ν_j , ν_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Критерий самопроизвольности процесса устанавливается вторым законом термодинамики, который был сформулирован Клаузиусом. Второй закон (начало) термодинамики определяет направленность и пределы протекания самопроизвольных процессов, в том числе и биохимических:

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

Для неизолированных систем нужно учитывать не только изменение энтропии, но и изменение энергии. Поэтому необходимо рассматривать две тенденции, определяющие направление самопроизвольно протекающих процессов:

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

Таким образом, изменение энтропии является однозначным критерием самопроизвольности реакции, протекающей в изолированной системе:

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

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

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

§6. Энергия Гиббса и направление химических реакций.

Биохимические реакции обычно происходят при изобарно – изотермических условиях. В этих условиях энергетическое состояние системы характеризуется энтальпией, а мерой неупорядоченности системы будет произведение температуры и энтропии. Функцией, учитывающей обе эти характеристики и противоположность в тенденции их изменения при самопроизвольных процессах, является **свободная энергия Гиббса и неупорядоченность системы при изобарно – изотермических условиях.**

Энергия Гиббса (или изобарно – изотермический потенциал) является обобщенной функцией состояния системы, учитывающей энергетику

Названа она в честь одного из основателей химической термодинамики, американского ученого Джозайи Уилларда Гиббса.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений ΔH и ΔS для этих процессов по уравнению:

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

где ΔH – характеризует полное изменение энергии системы при $p, T = \text{const}$ и отражает стремление системы к минимуму энергии (энтальпийный фактор);