



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Лекция 2

(I курс, МБФ, БИОЛОГИЯ)

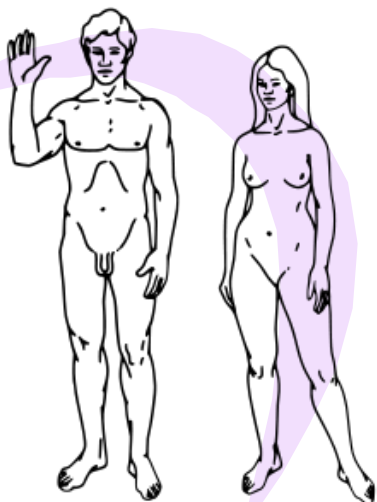


Термодинамика изучает:

1. Переходы энергии
2. Энергетические эффекты
3. Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов

СИСТЕМА

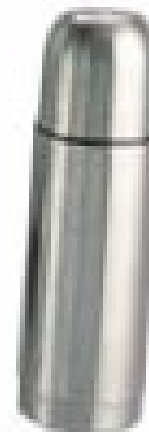
ОТКРЫТАЯ



ЗАКРЫТАЯ



ИЗОЛИРОВАННАЯ



И

гомогенные



гетерогенные

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует её ***термодинамическое состояние.***

Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство системы – ***параметры состояния.***

- **Интенсивные**
- не зависящие от массы системы
- температура, давление
- **Экстенсивные**
- пропорциональные массе системы
- масса, объем, количество вещества



Энергия

- мера способности системы совершать работу

Формы перехода энергии от одной системы к другой



Теплота



Работа

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТД



**СИСТЕМА ОБЛАДАЕТ
ОСОБЫМ СВОЙСТВОМ,
ИЗМЕНЕНИЕ КОТОРОГО
РАВНО СУММЕ
ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ**

**Рудольф Юлиус Эммануель
Клаузиус, имя при рожд. —
Рудольф Готтлиб (1822 —1888)**

- **Энергия не исчезает и не возникает вновь, а лишь переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях.**
- **Невозможен вечный двигатель первого рода** (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).
- **Сообщенная системе теплота расходуется на приращение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил:**

$$Q = \Delta U \pm A = \Delta U \pm p \cdot \Delta V$$

математическое выражение первого начала термодинамики

- **Изохорно-изотермические условия**

$V, T = \text{const}$

$$A = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot 0 = 0$$

$$Q_V = \Delta U$$

- **Изобарно-изотермические условия**

$p, T = \text{const}$

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + A = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 - pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \end{aligned}$$

Химические реакции подразделяются на **экзотермические** и **эндотермические**

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

$$\Delta H_{298}^0$$

Стандартные условия:

давление – 760 мм рт. ст. = 101325 Па

температура – 298 K $\approx$ 25°C

внешняя среда



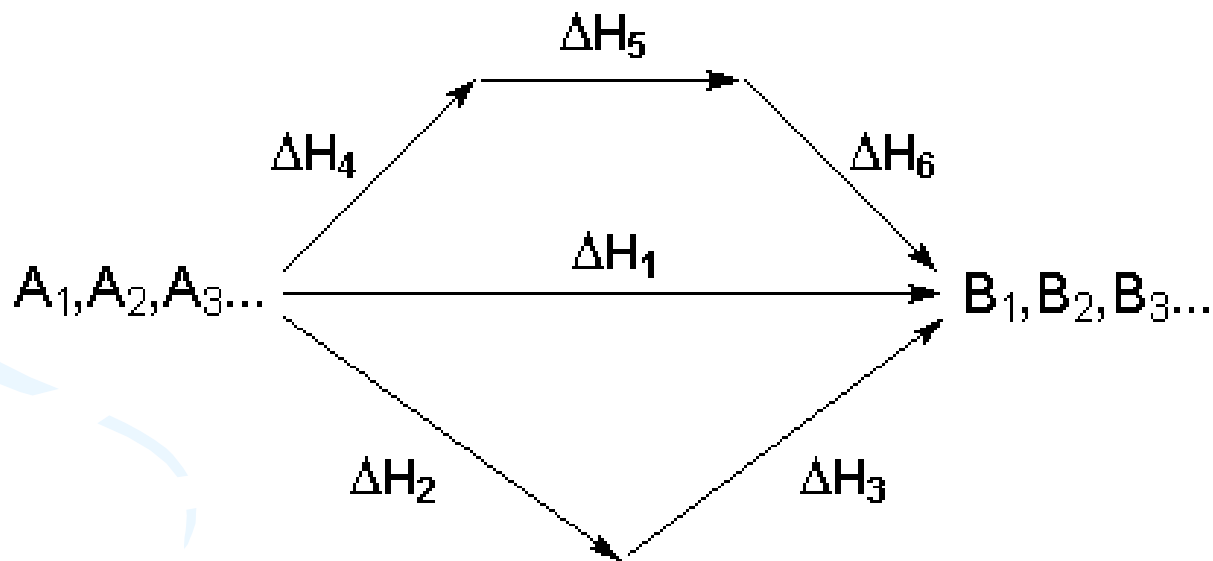
экзотермическая



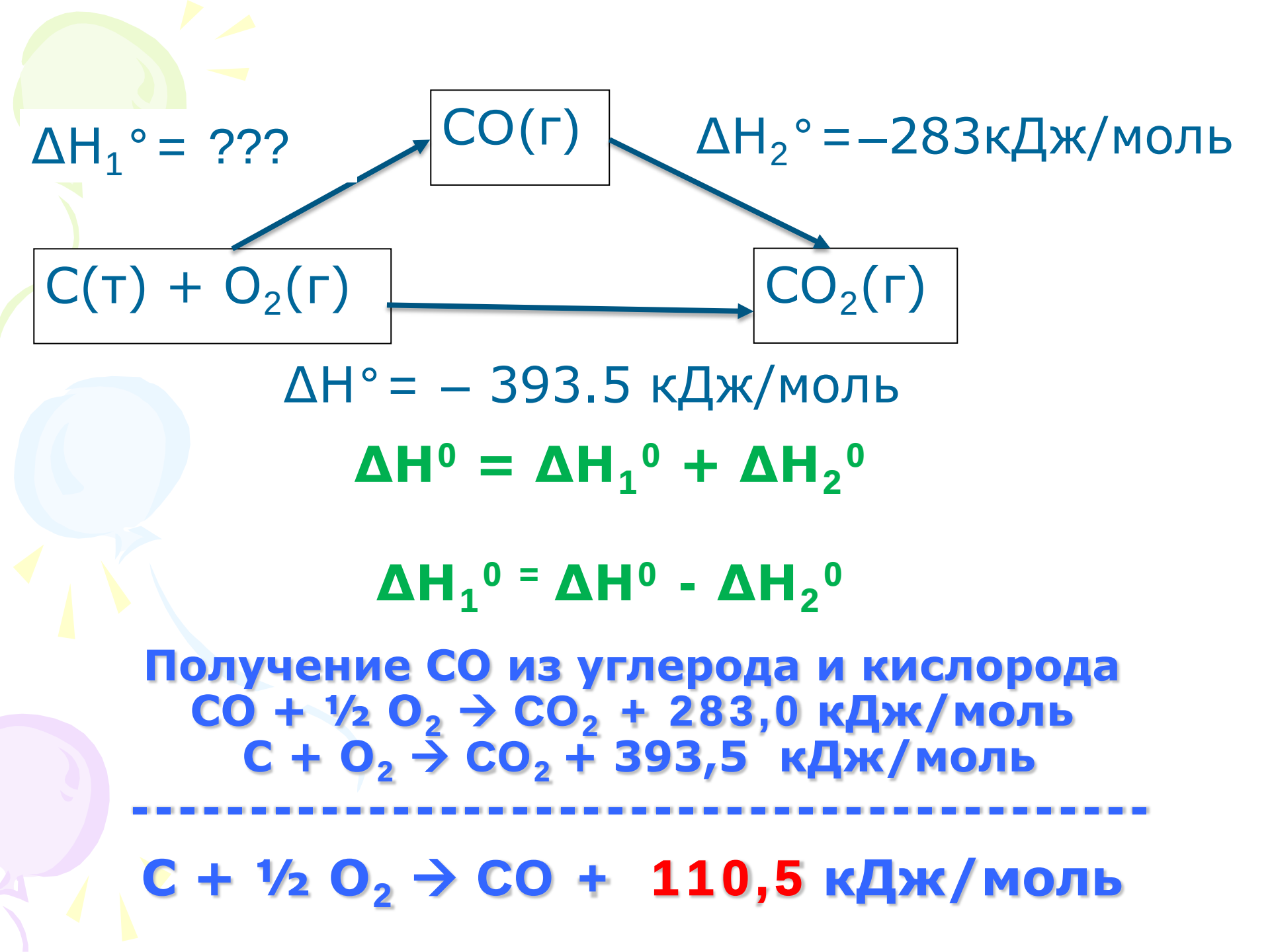
эндотермическая

Закон Гесса

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



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$


$$\Delta H_1^\circ = ???$$



$$\Delta H_2^\circ = -283 \text{ кДж/моль}$$



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

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$$

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H^\circ - \Delta H_2^\circ$$

Получение CO из углерода и кислорода



Следствия из закона Гесса

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

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = \sum \nu \cdot \Delta H_{f, \text{продукт}}^0 - \sum \nu \cdot \Delta H_{f, \text{реагент}}^0$$

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

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = \sum \nu \cdot \Delta H_{\text{сгор}, \text{реагент}}^0 - \sum \nu \cdot \Delta H_{\text{сгор}, \text{продукт}}^0$$

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

$$|\Delta H_{\rightarrow}| = |\Delta H_{\leftarrow}|$$

Калорийность

Белки



4.0 – 4.1 ккал/г

16,5 – 17,2 кДж/г

Жиры



9,0 – 9,5 ккал/г

37,7-39,8 кДж/г

Углеводы

4,0 – 4,1 ккал/г



16,5 – 17,2 кДж/г

Суточная норма потребления:



- **ЖИРЫ**

60 - 70 г

- **БЕЛКИ**

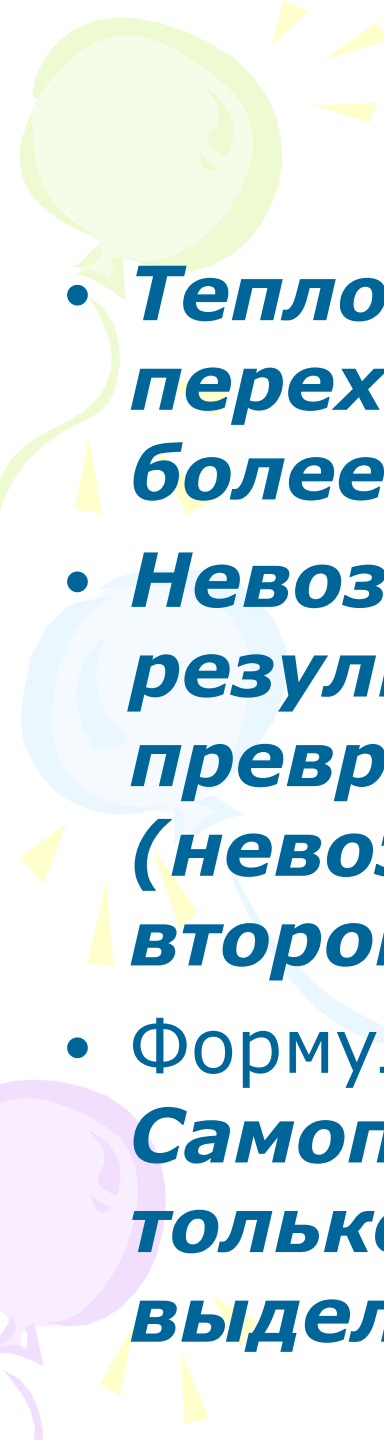
80 – 100 г (130 – 140 г)

- **УГЛЕВОДЫ** в 4-5 раз больше, чем белков



Суточный расход энергии у людей, занимающихся различными видами труда.

Учащиеся и рабочие специальности	Суточный расход	
	в ккал	в кДж
Школьники 14–15 лет	~ 2400 - 2500	10100 - 10500
Студенты	~ 2800 - 3200	11800 - 13400
работники преимущественно умственного труда	~ 1800 - 2300	7500 - 9600
люди, занятые легким физическим трудом	~ 2100 - 2800	8800 - 11700
работники среднего по тяжести труда	~ 2500 - 3300	10500 - 13800
работники тяжелого физического труда	~ 2850 - 3850	11900 - 16100
работники, занятые особо тяжелым трудом	~ 3750 - 4200	15700 - 17600



Второй закон ТД

- **Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому.**
- **Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу (невозможен вечный двигатель второго рода).**
- **Формулировка М. Бертло (1878 г): Самопроизвольно могут протекать только процессы, идущие с выделением тепла.**



Противоречия....

- $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \quad Q = 0$
- Растворение соли $Q < 0$

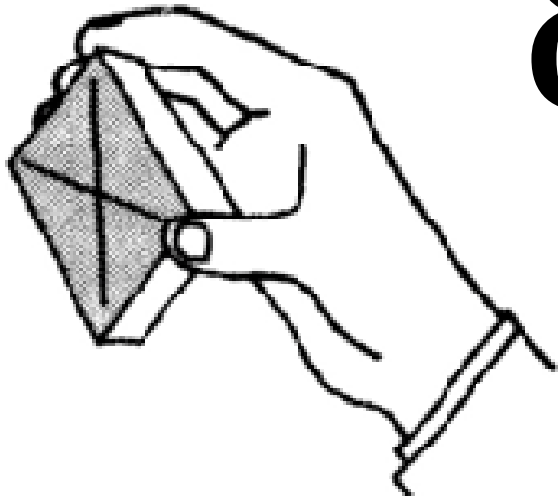
Энтропия – мера беспорядка системы

Уравнение Больцмана
(1844-1906)

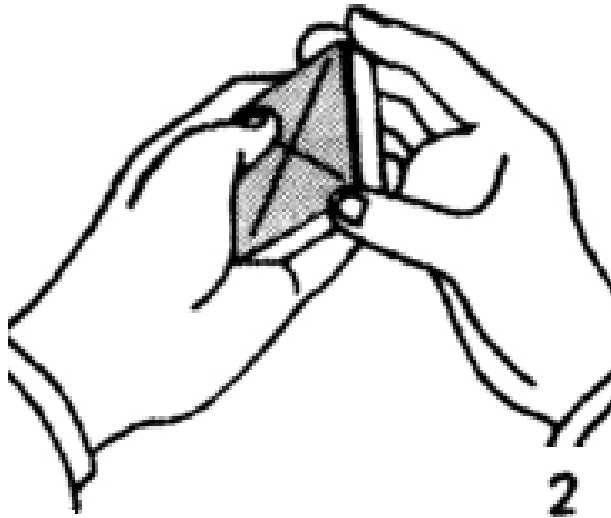
$$S = K_B \ln W = \frac{R}{N_A} \ln W$$



$$8.066 \cdot 10^{67}$$



W_1



2

W_2



$$\Delta S = S_2 - S_1 = K \cdot \ln W_2 - K \cdot \ln W_1$$

т.к. $W_2 > W_1$, то $S_2 > S_1$ и $\Delta S > 0$

Все процессы в изолированных системах происходят в направлении, увеличения беспорядка в системе, т. е. роста энтропии ($\Delta S > 0$)

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

Постулат Планка (Третий закон ТД)

- **энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле (0K) равна нулю**

- **Следствием Третьего начала является то что, невозможно охладить тело до абсолютного нуля (принцип недостижимости абсолютного нуля температуры).**



Макс Планк
(1858-1947)

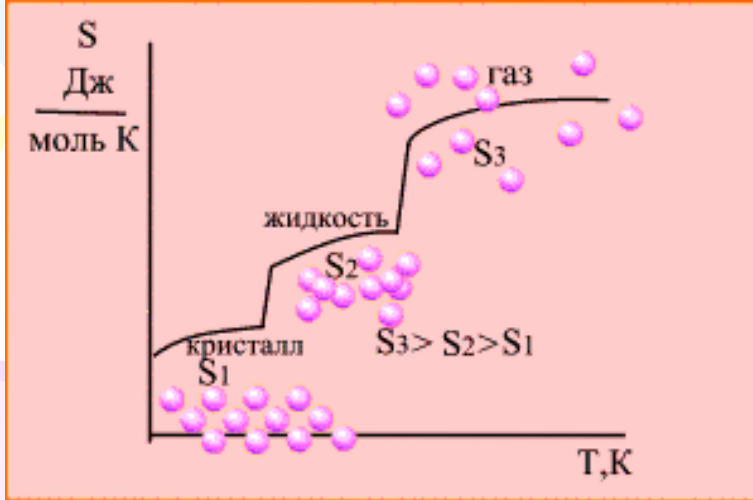
Факторы, определяющие энтропию

- **Природа вещества.**

$$S_{298}^0(\text{CO}) = 197 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$S_{298}^0(\text{CO}_2) = 214 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

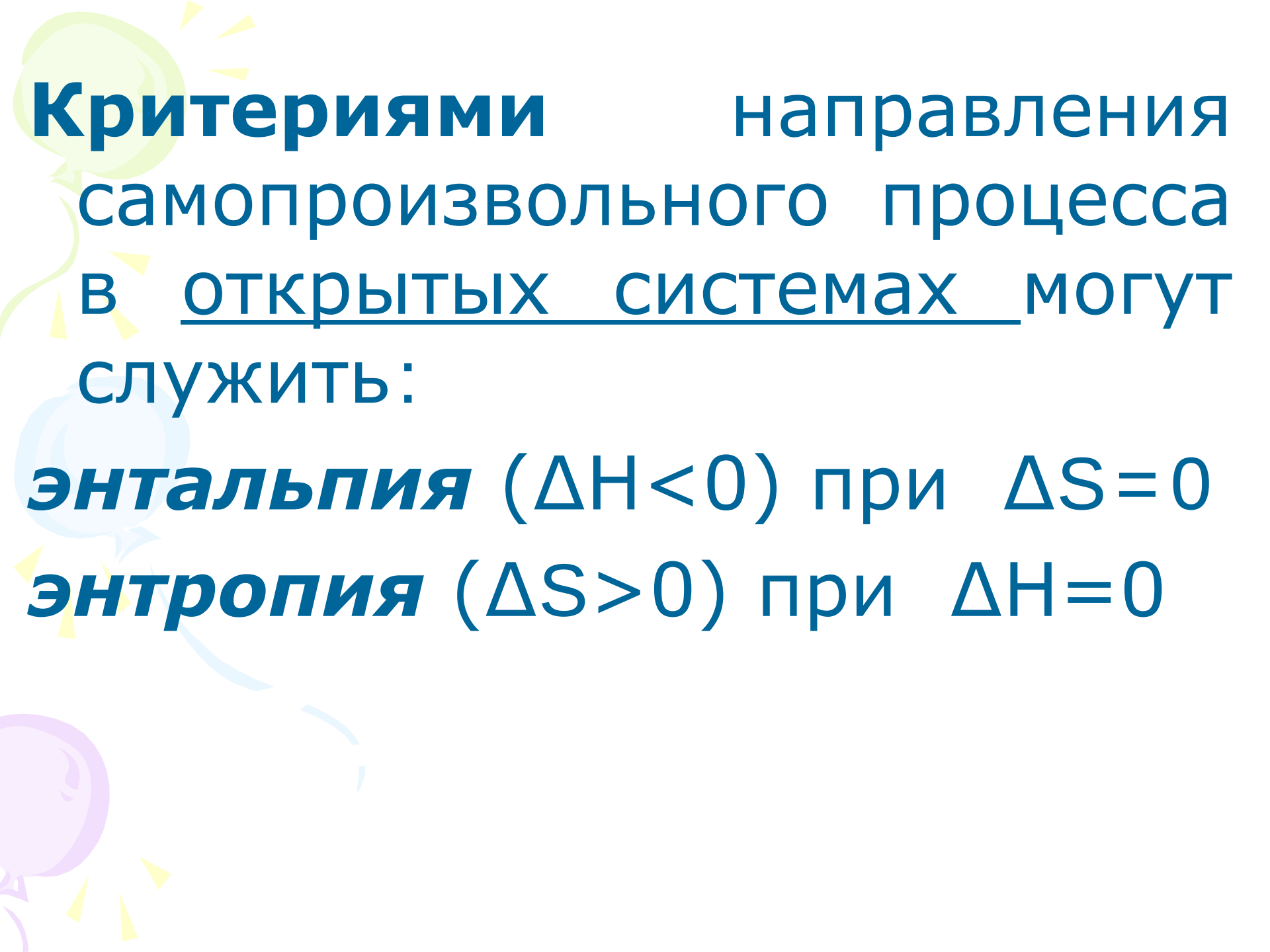
- **Агрегатное состояние.**



$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = 70 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}) = 190 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

- **Температура, давление.**



Критериями направления самопроизвольного процесса в открытых системах могут служить:

энтальпия ($\Delta H < 0$) при $\Delta S = 0$

энтропия ($\Delta S > 0$) при $\Delta H = 0$

Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)



J. Willard Gibbs

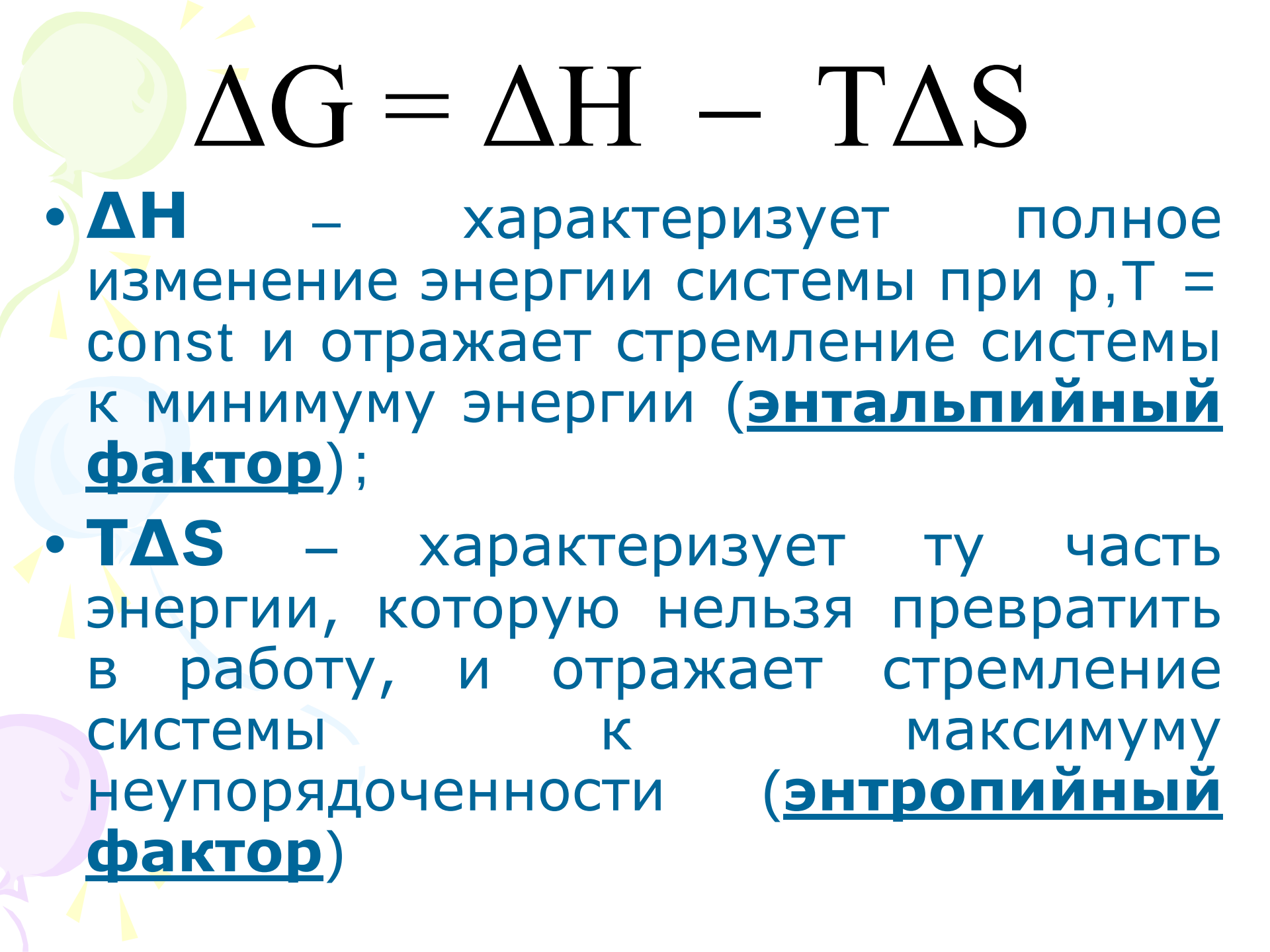
Джозайя Уиллард
Гиббс

(1839—1903)

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

$$\mu = \frac{G}{n}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ


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

- **ΔH** – характеризует полное изменение энергии системы при $p, T = \text{const}$ и отражает стремление системы к минимуму энергии (**энтальпийный фактор**);
- **$T \Delta S$** – характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности (**энтропийный фактор**)

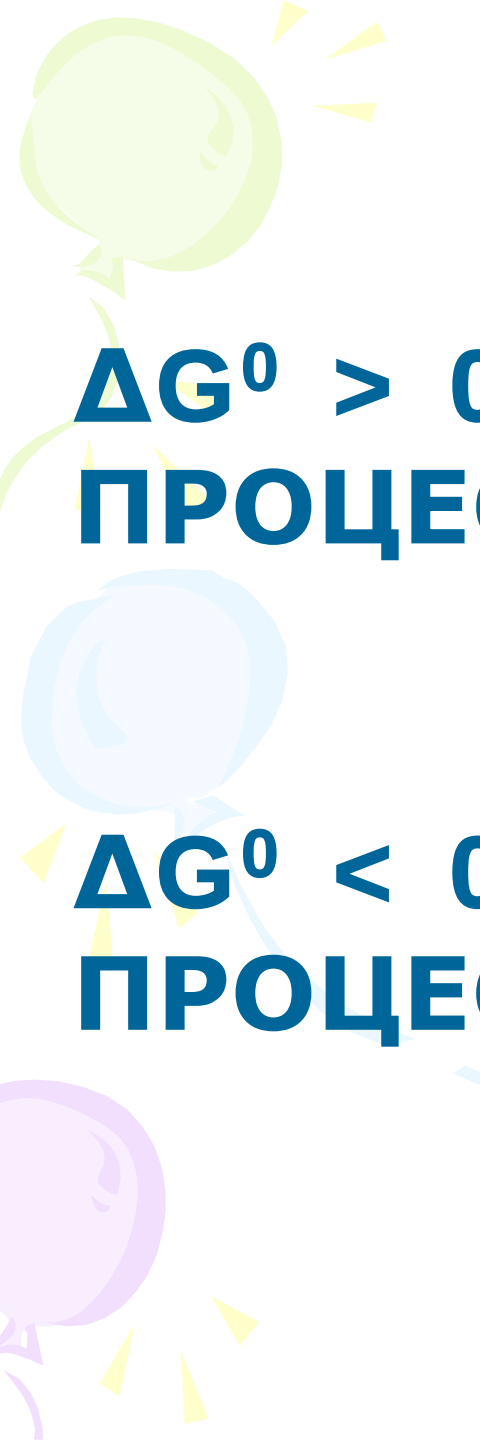


Энергия Гиббса – критерий направления самопроизвольных процессов в открытых системах

$\Delta G < 0$ ($\Delta \mu < 0$) – реакция протекает
самопроизвольно в прямом
направлении;

$\Delta G > 0$ ($\Delta \mu > 0$) – несамопроизвольная
реакция (самопроизвольна обратная
реакция);

$\Delta G = 0$ ($\Delta \mu = 0$) – реакция находится в
состоянии равновесия.



БИОХИМИЯ

**$\Delta G^0 > 0$ ЭНДЕРГОНИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ**

**$\Delta G^0 < 0$ ЭКЗЕРГОНИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ**

СООТНОШЕНИЕ между важнейшими ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ

