

Лекция №2

Тема: «ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ»

Термодинамические системы и процессы. Стационарное состояние системы.

Термодинамика – это наука, изучающая общие закономерности протекания процессов, сопровождающихся выделением, поглощением и превращением энергии. Объект термодинамического рассмотрения называют термодинамической системой или просто системой.

Системой называют тело, или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды.

Типы термодинамических систем:

I. По характеру обмена веществом и энергией с окружающей средой:

1. *Изолированная система* – не обменивается со средой ни веществом, ни энергией ($\Delta m = 0$; $\Delta E = 0$), например- термос.

2. *Закрытая система* – не обменивается со средой веществом, но может обмениваться энергией (закрытая колба с реагентами).

3. *Открытая система* – может обмениваться со средой, как веществом, так и энергией (человеческое тело).

II. По агрегатному состоянию:

1. *Гомогенная* – это однородная система, в которой нет поверхности раздела.

2. *Гетерогенная* – две или более гомогенные системы в одной, между которыми есть поверхность раздела (состоит из двух или нескольких фаз).

Фаза – это часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Примером гомогенной системы может служить водный раствор. Но если раствор насыщен и на дне сосуда есть кристаллы солей, то рассматриваемая система – гетерогенна (есть граница раздела фаз). Другим примером гомогенной системы может служить простая вода, но вода с плавающим в ней льдом – система гетерогенная.

Фазовый переход - превращения фаз (таяние льда, кипение воды).

Термодинамический процесс - переход термодинамической системы из одного состояния в другое, который всегда связан с нарушением равновесия системы.

Классификация термодинамических процессов:

1. Изотермический - постоянная температура – $T = \text{const}$
2. Изобарный - постоянное давление – $p = \text{const}$
3. Изохорный - постоянный объем – $V = \text{const}$

Стационарное состояние системы - характеризуется постоянством свойств во времени, которое поддерживается за счет непрерывного обмена веществом, энергией и информацией между системой и окружающей средой.

Для живого организма характерно стационарное состояние, не равновесное, означающее для него смерть, так как прекращаются потоки веществ, энергии и информации между организмом и окружающей средой, обеспечивающие его жизнедеятельность.

Основные понятия термодинамики: внутренняя энергия, работа, теплота.

Внутренняя энергия U - общий запас энергии, включая движение молекул, колебания связей, движение электронов, ядер и др., т.е. все виды энергии кроме кинетической и потенциальной энергии системы в целом.

Нельзя определить величину внутренней энергии какой-либо системы, но можно определить изменение внутренней энергии ΔU , происходящее в том или ином процессе при переходе системы из одного состояния (с энергией U_1) в другое (с энергией U_2):

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

ΔU зависит от вида и количества рассматриваемого вещества и условий его существования.

Суммарная внутренняя энергия продуктов реакции отличается от суммарной внутренней энергии исходных веществ, т.к. в ходе реакции происходит перестройка электронных оболочек атомов взаимодействующих молекул.

Энергия может передаваться от одной системы к другой или от одной части системы к другой в форме теплоты или в форме работы.

Теплота (Q) – форма передачи энергии путем хаотического, неупорядоченного движения частиц.

Работа (A) – форма передачи энергии путем упорядоченного перемещения частиц под действием каких-либо сил.

Единицей измерения работы, теплоты и внутренней энергии в системе СИ служит джоуль (Дж). 1 джоуль – это работа силы в 1 ньютон на расстоянии 1 м ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \times \text{м} = 1 \text{ кг} \times \text{м}^2/\text{с}^2$). В старой химической литературе широко использовалась единица количества теплоты и энергии калория (кал). 1 Калория – это такое количество теплоты, которое необходимо для нагревания 1 г воды на 1°C . $1 \text{ Кал} = 4,184 \text{ Дж} \approx 4,2 \text{ Дж}$. Теплоты химических реакций удобнее выражать в килоджоулях или килокалориях: $1 \text{ кДж} = 1000 \text{ Дж}$, $1 \text{ ккал} = 1000 \text{ кал}$.

Первое начало термодинамики. Энтальпия

Первый закон термодинамики - всеобщий закон природы, закон сохранения и превращения энергии, сформулированный в 1842 г. немецким физиком Ю. Мейером.

Первое начало термодинамики, или **Первый закон термодинамики** гласит, что энергия не может возникать из ничего и исчезать, а только переходит из одной формы в другую.

Например, сообщим системе некоторое количество тепловой энергии Q , которая расходуется на совершение работы A и на изменение состояния внутренней энергии системы ΔU :

$$Q = A + \Delta U$$

Теплота, выделяемая системой, и теплота, поглощаемая ею, имеют противоположные знаки. Если система поглощает теплоту в данном процессе, то Q положительна, если выделяет – отрицательна. Работа (A) положительна, если она совершается системой над окружающей средой; если же работа совершается над системой, то A отрицательна.

Энтальпия: функция состояния системы, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе.

$$H = U + pV$$

Тепловой эффект реакции, протекающей в изобарическом режиме, равен разности между суммой энтальпий продуктов реакции и суммой энтальпий исходных веществ.

$$Q_p = H_{\text{прод}} - H_{\text{исх}} = \Delta H$$

Для экзотермической реакции $\Delta H < 0$, а для эндотермической реакции $\Delta H > 0$.

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H^\circ_{\text{обр}}$) – тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, при условии, что все участники реакции находятся в стандартном состоянии.

Стандартная энтальпия сгорания вещества ($\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$) – тепловой эффект реакции окисления (сгорания) 1 моля вещества достаточным количеством кислорода с образованием обычных продуктов полного окисления при стандартных условиях.

$\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$ вещества, содержащего С, Н, О и N, - тепловой эффект реакции окисления 1 моля этого вещества кислородом с образованием CO_2 , жидкой H_2O и N_2 .

Калорийность продуктов питания – суммарное количество энергии, выделяющееся при полном окислении 1 г продукта питания (определяется в калориметре). Калорийность продуктов питания: углеводы – 4 ккал/г, белки – 4 ккал/г, жиры – 9 ккал/г. Зная эти величины и %-е содержание белков, жиров и углеводов в каком-либо продукте питания, можно рассчитать его калорийность, что является важным при составлении диет при разных заболеваниях.

Стандартная энтальпия реакции - это разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических количеств веществ:

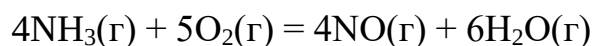
$$\Delta H = \sum(n\Delta H)_{\text{прод.}} - \sum(n\Delta H)_{\text{реаг.}}$$

$$\text{Для некоторой реакции: } n\text{AA} + n\text{BB} = n\text{CC} + n\text{DD}$$

стандартная энтальпия реакции равна:

$$\Delta H^\circ_{298} = (n\text{C}\Delta H^\circ_{298}(\text{C}) + n\text{D}\Delta H^\circ_{298}(\text{D})) - (n\text{A}\Delta H^\circ_{298}(\text{A}) + n\text{B}\Delta H^\circ_{298}(\text{B}))$$

Пример. Стандартная энтальпия следующей реакции:



$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ 298} &= (n\text{NO} \cdot \Delta H^{\circ 298}(\text{NO}) + n\text{H}_2\text{O} \cdot \Delta H^{\circ 298}(\text{H}_2\text{O})) - \\ & (n\text{NH}_3 \cdot \Delta H^{\circ 298}(\text{NH}_3) + n\text{O}_2 \cdot \Delta H^{\circ 298}(\text{O}_2)) = (4 \cdot (+91) + 6 \cdot (-242)) - (4 \cdot (-46) + 5 \cdot (0)) \\ &= -904 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Закон Гесса. Применение первого начала термодинамики к биосистемам.

Закон Гесса (1836 г.): изменение энтальпии (тепловой эффект) не зависит от пути реакции, а определяется только свойствами реагентов и продуктов.

Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект кругового процесса равен нулю. Круговой процесс - система, выйдя из начального состояния, в него же и возвращается.

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = 0$$

2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования начальных (исходных) веществ.

$$\Delta H^{\circ \text{х.р.}} = \Sigma \Delta H^{\circ \text{обр. прод.}} - \Sigma \Delta H^{\circ \text{обр. исх.}}$$

3. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания конечных продуктов.

$$\Delta H^{\circ \text{х.р.}} = \Sigma \Delta H^{\circ \text{сгор. исх.}} - \Sigma \Delta H^{\circ \text{сгор. прод.}}$$

Второе начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса. Прогнозирование направления самопроизвольно протекающих процессов

Энтропия S является функцией состояния и определяется степенью беспорядка в системе.

Второго начала термодинамики: в изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие необратимые процессы, при которых энтропия системы возрастает, т.е. $\Delta S > 0$.

Согласно второму началу термодинамики, если $\Delta S > 0$ – это благоприятствует протеканию реакции, если $\Delta S < 0$ -реакция не возможна.

Свободная энергия Гиббса. Одновременный учет энергетического и энтропийного факторов приводит к понятию еще одной полной функции состояния – свободной энергии. Если измерения проводятся при постоянном давлении, то величина называется свободной энергией Гиббса и обозначается ΔG .

Свободная энергия Гиббса связана с энтальпией и энтропией соотношением: $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$, где T – температура в кельвинах. Изменение свободной энергии Гиббса в ходе реакции образования 1 моля вещества из простых веществ в стандартных состояниях называется **свободной энергией образования ΔG°** и обычно выражается в кДж/моль. Свободные энергии образования простых веществ приняты равными нулю.

Изменение свободной энергии Гиббса в ходе реакции вычисляется по уравнению: $\Delta G(\text{реакции}) = S \times \Delta G(\text{продуктов}) - S \times \Delta G(\text{реагентов})$

Критерии самопроизвольности протекания химических реакций.

Самопроизвольным является процесс перехода системы в более устойчивое состояние, который совершается без затраты работы извне.

Самопроизвольным реакциям соответствует $\Delta G < 0$. Если $\Delta G > 0$, то реакция при данных условиях невозможна.

Если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Обратимый процесс – если при переходе из начального состояния в конечное все промежуточные состояния оказываются равновесными.

Необратимый процесс – если хоть одно из промежуточных состояний неравновесное.

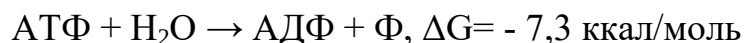
Критериями направления самопроизвольного протекания необратимых процессов являются неравенства $\Delta G < 0$ (для закрытых систем), $\Delta S > 0$ (для изолированных систем).

В ходе самопроизвольного процесса в **закрытых системах** G уменьшается до определенной величины, принимая минимально возможное для данной системы значение $G_{\min}$. Система переходит в состояние химического равновесия ($\Delta G=0$). Самопроизвольное течение реакций в закрытых системах контролируется, как энтальпийным (ΔH), так и энтропийным ($T \times \Delta S$) фактором. Для реакций, у которых $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, энергия Гиббса всегда будет убывать, т.е. $\Delta G < 0$, и такие реакции могут протекать самопроизвольно при любых температурах.

В **изолированных системах** энтропия возрастает до максимально возможного для данной системы значения $S_{\max}$; в состоянии равновесия $\Delta S=0$.

Примеры экзергонических и эндергонических процессов, протекающих в организме. Принцип энергетического сопряжения

Экзергонические реакции – $G < 0$ и системой совершается работа (гидролиз АТФ):



Эндергонические реакции – $G > 0$ и над системой совершается работа (фосфорилирование глюкозы):

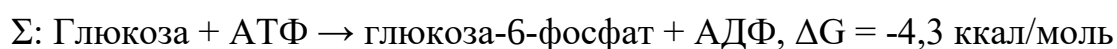
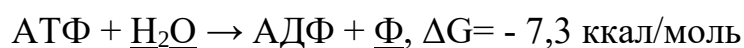


Принципы энергетического сопряжения:

1. Эндергоническая реакция осуществляется совместно и одновременно с экзергонической.

2. Абсолютное значение изменения свободной энергии для экзергонической реакции должно быть больше, чем для эндергонической.

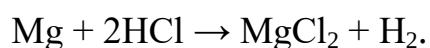
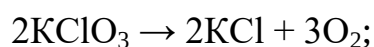
3. Экзергоническая и эндергоническая реакция должны иметь общий промежуточный продукт (например, Ф и H_2O).



Благодаря энергетическому сопряжению возможно протекание необходимых эндэргонических процессов в живых организмах.

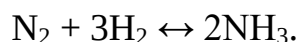
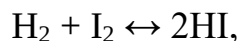
Химическое равновесие. Обратимые и необратимые реакции

Химические процессы происходят самопроизвольно, если в результате процесса уменьшается свободная энергия Гиббса, $\Delta G < 0$. Если энтальпийный и энтропийный факторы действуют согласованно, направляя реакцию в сторону образования продуктов, то исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции. Такие реакции называют **необратимыми**. Например:



Если же энтальпийный и энтропийный факторы направляют реакцию в противоположные стороны, то между исходными веществами и продуктами реакции существует минимальное значение энергии Гиббса. Исходные вещества реагируют между собой с образованием продуктов до тех пор, пока не образуется смесь исходных веществ и продуктов реакции, которой соответствует это минимальное значение G .

Если продукты реакции могут взаимодействовать между собой с образованием исходных веществ, то реакция происходит в двух противоположных направлениях. Такие реакции называют **обратимыми**. На пример:



В обратимых реакциях различают прямую реакцию, происходящую со скоростью V_1 , (ей соответствует константа скорости k_1), и обратную, протекающую со скоростью V_2 (ей соответствует константа скорости k_2). Когда скорости прямой и обратной реакций станут равны, в системе установится состояние **химического равновесия**. Для обратимых процессов, находящихся в состоянии химического равновесия, наблюдается не только равенство скоростей взаимнопротивоположных реакций, но и постоянство равновесных концентраций исходных и конечных веществ.

Количественной характеристикой обратимой реакции служит константа равновесия.

Константа химического равновесия. Прогнозирование смещения химического равновесия

Если система находится в состоянии химического равновесия, то она будет в этом состоянии до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. Если эти условия изменяются, то система выходит из равновесия. Смещение равновесия происходит в соответствии с **принципом Ле Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то система будет ему противодействовать.

Сместить равновесие можно, меняя концентрацию, давление, температуру.

1. В случае увеличения **концентрации** любого из веществ, принимающих участие в процессе, равновесие смещается в сторону убывания этого вещества, и наоборот. Например, если в системе: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$, находящейся в равновесии, увеличить концентрацию водорода, то равновесие сместится в сторону образования HI.

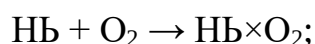
2. При повышении **давления** равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молекул газа, т.е. в сторону снижения давления, и наоборот. Например, в реакции: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ из трех молекул исходных газообразных веществ образуются две молекулы CO_2 , поэтому при увеличении давления равновесие сместится в сторону образования CO_2 . При равных объемах исходных веществ и продуктов реакции давление не влияет на систему.

3. Влияние **температуры**. Термодинамическим условием равновесия является $\Delta G = 0$, т. е. и из уравнения Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, при равновесии $\Delta H = T\Delta S$, энтальпийный и энтропийный факторы равны.

Чтобы в такой системе компенсировать повышение температуры, следует увеличивать энтальпийный фактор. Это возможно тогда, когда теплота поглощается, т.е. $\Delta H > 0$. Система должна быть эндотермической. И, наоборот, уменьшение температуры система компенсирует увеличением теплоты, т.е. экзотермической реакцией.

Например, в системе: $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$, $\Delta H < 0$ со снижением температуры равновесие смещается вправо, в сторону экзотермической реакции, а с повышением температуры – влево, в сторону эндотермической реакции.

Связывание гемоглобином (НЬ) кислорода (O_2) с образованием оксигемоглобина ($\text{НЬ} \times \text{O}_2$) происходит в соответствии с уравнением:



$$K_{\text{равн}} = [\text{Hb} \times \text{O}_2] / ([\text{Hb}][\text{O}_2]) = 1300$$

Увеличение концентрации O_2 приводит к связыванию O_2 с НЬ и смещению равновесия вправо - в сторону образования оксигемоглобина. Наоборот, если угарный газ CO связывается с гемоглобином, образуя более устойчивый комплекс, концентрация гемоглобина при этом уменьшается, и равновесие смещается влево - в сторону разрушения оксигемоглобина.

Равновесие смещается вправо, если какой-либо из продуктов выводится из сферы реакции, т.е. его концентрация уменьшается. Это происходит в случае образования газа, осадка или малодиссоциирующего вещества. Например, в желудке происходит реакция, снижающая кислотность его содержимого: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Умение использовать принцип Ле Шателье дает возможность прогнозировать многие изменения в организме, вызванные внешними воздействиями, и управлять ими.