

Лекция № 1

Элементы химической термодинамики и биоэнергетики

План лекции

- Основные понятия термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Второй закон термодинамики
- Третий закон термодинамики
- Свободная энергия Гиббса
- Уравнения изотермы и изобары химической реакции

Химическая термодинамика – это наука о взаимных превращениях различных видов энергии в макроскопических системах, а также о видах передачи энергии в форме теплоты и работы.

Задачи химической термодинамики:

- 1.** Установление тепловых эффектов химических и физико-химических процессов.
- 2.** Установление критериев самопроизвольного протекания физических и физико-химических процессов.
- 3.** Установление критериев равновесного состояния термодинамических систем.

Термодинамическая система – это тело или совокупность тел реального мира, отделенных от окружающей среды мысленно или реально существующими границами.

Изолированные системы

Закрытые системы

Открытые системы

Гомогенные и гетерогенные системы.

Гомогенные системы – это системы, отдельные участки которых обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами.

Гетерогенные системы – это такие системы, которые имеют реальную физическую границу раздела фаз.

Пример:

- лед в воде;



Фаза – это часть системы с одинаковыми физическими и химическими свойствами.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ (ТПСС)

Все величины, характеризующие то или иное макроскопическое свойство системы, называются *термодинамическими параметрами состояния системы (ТПСС)*.

1. Основные – T , p , V , m , ρ , η и т.д.

2. Функции состояния :

внутренняя энергия (U),

$$U = E_{\text{кин.}} + E_{\text{потенц.}}$$
$$\Delta U = U_2 \text{ кон.} - U_1 \text{ нач.}$$

В СИ : Дж.

Вне СИ – калория.

1 кал – 4,18 Дж.

- энтальпия, - энтропия, - свободная энергия Гиббса

Термодинамические процессы.

С термодинамической точки зрения все процессы делятся на 2 группы:

1. термодинамически **обратимые** процессы
2. термодинамически **необратимые** процессы.

Термодинамически **обратимые** процессы - это такие процессы, которые можно провести как в прямом, так и в обратном направлении через одни и те же стадии **без каких либо изменений в окружающей среде.**

Если термодинамические параметры состояния системы (ТПСС) не изменяются во времени, то система находится в состоянии термодинамического равновесия. Любое изменение состояния системы называется **термодинамическим процессом.**

ЭНЕРГИЯ

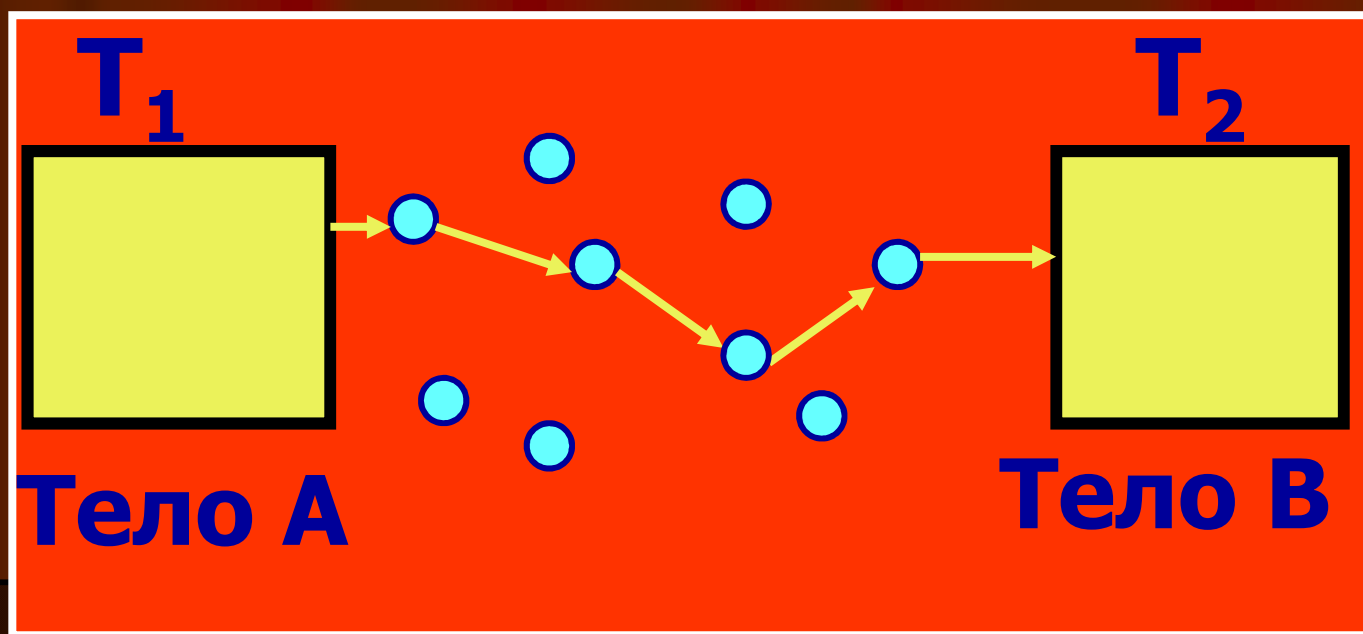
Каждой форме движения материи соответствует свой вид энергии. Различные формы энергии способны к взаимному превращению друг в друга.

В СИ (Дж). 1 кал – 4,18 Дж.

Внутренняя энергия U – это общий запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия. $U = E_{\text{кин.}} + E_{\text{потенц.}}$

Изменение внутренней энергии системы происходит в результате обмена энергией с окружающей средой. $\Delta U = U_2 - U_1$. Этот обмен энергией может осуществляться либо в форме теплоты (Q), либо в форме работы (A).

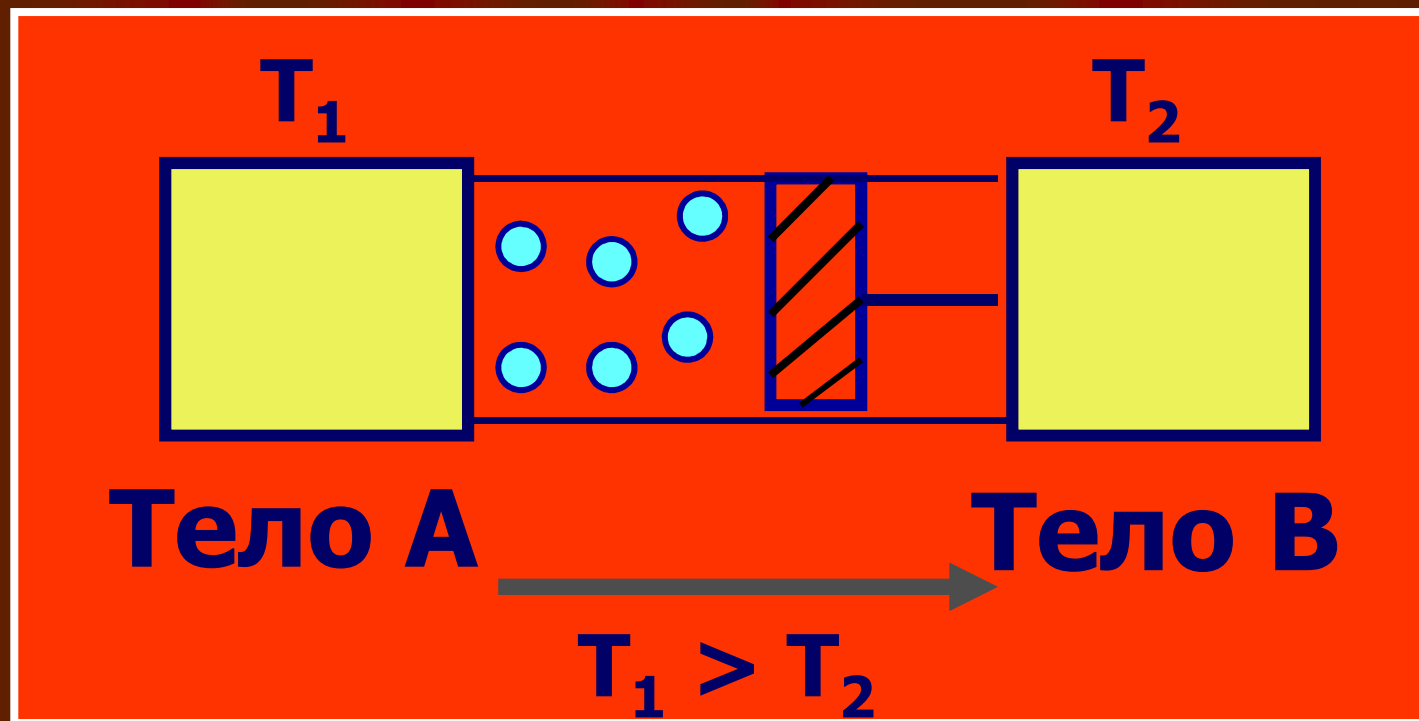
Теплота (с термодинамической точки зрения) – это такая форма передачи энергии от одного тела к другому, которая осуществляется в виде неупорядоченного движения материи и излучения при наличии градиента температуры между телами, и которая не связана с перемещением тел в пространстве.



$$T_1 > T_2$$

РАБОТА

Работа – это такая форма передачи энергии, которая осуществляется в виде упорядоченного движения материи с преодолением сил сопротивления и связана с перемещением тел в пространстве.



ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Установлен Р.Майером (1842 г.), Д. Джоулем (1842 г.) и Л. Гельмгольцем (1847 г.)

Формулировка и **математическое выражение первого закона** термодинамики

Если к системе подводится определенное количество энергии в форме теплоты (Q), то часть этой энергии расходуется на изменение внутренней энергии (ΔU), а часть – на совершение работы (A).

$$Q = \Delta U + A$$

Применение первого закона термодинамики к различным процессам.

1. Изохорные процессы. $V = \text{const}, \Delta V = 0$

Если система совершает работу против внешнего давления (работу расширения), то $A = p \cdot \Delta V$

Т.к. $\Delta V = 0$, то и $A = 0$. Тогда

$$Q_V = \Delta U$$

Q_V - это изохорный тепловой эффект реакции

В **изохорном процессе** энергия, сообщенная системе в форме теплоты, идет только на приращение внутренней энергии системы. Изменение внутренней энергии системы ΔU в изохорном процессе определяется тепловым эффектом процесса Q_V .

2. Изобарные процессы. $p = \text{const}, \Delta p = 0,$

$$Q = \Delta U + A \quad A = p \cdot \Delta V \quad Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V,$$

Q_p - изобарный тепловой эффект реакции

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$$

$$Q_p = \underbrace{(U_2 + p \cdot V_2)} - (U_1 + p \cdot V_1)$$

$U + pV$ называют **энтальпией** и обозначают **H**.

$$H = U + p \cdot V; \quad Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad \boxed{Q_p = \Delta H}$$

В изобарном процессе вся энергия, сообщенная системе в форме теплоты, идет на приращение ее **энтальпии**.

3. Изотермические процессы. $T = \text{const}, \Delta T = 0$

$$Q = \Delta U + A$$

ΔU зависит от ΔT , т.к. $\Delta T = 0$, то $\Delta U = 0$

$$Q_T = A$$

При изотермических процессах теоретически возможно полное превращение теплоты в работу.

4. Адиабатические процессы.

(без теплообмена с окружающей средой),

т.е. $\Delta Q = 0$.

$$A = -\Delta U$$

Система совершает работу за счет уменьшения внутренней энергии.

ТЕРМОХИМИЯ

- это раздел химической термодинамики, изучающий энергетические эффекты химических и физико-химических процессов.

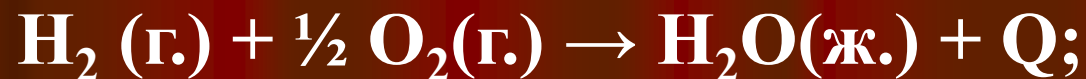
Тепловой эффект реакции - это количество энергии, которое выделяется или поглощается в результате реакции. (Если $Q > 0$ - экзопроцесс, если $Q < 0$ - эндопроцесс).

Тепловой эффект реакции, измеренный при *стандартных* условиях, называется **стандартным тепловым эффектом** реакции.

$P = 1 \text{ атм}; 101,3 \text{ кПа}; T = 298 \text{ К}; 25 \text{ }^\circ\text{C}; n = 1 \text{ моль}$

Химические уравнения, содержащие в своем составе численное значение теплового эффекта, называются **термохимическими**.

1) **Термохимическая** форма записи:



Q – термохимический тепловой эффект реакции, отражает энергетические изменения, происходящие в окружающей среде.

2) **Термодинамическая:**

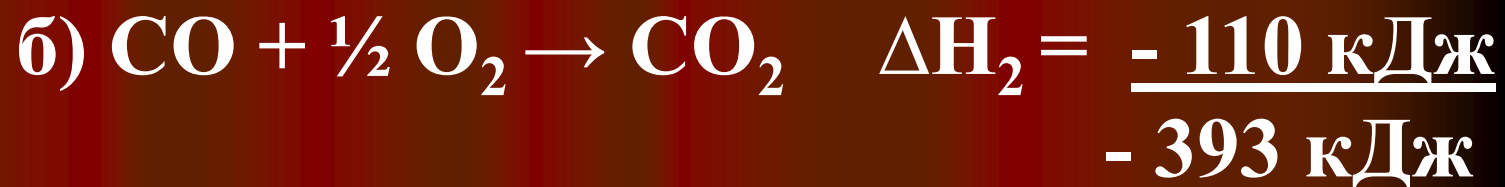


ΔH – термодинамический тепловой эффект, отражающий энергетические изменения, происходящие в самой реакционной системе.

$$Q = - \Delta H$$

Закон Гесса (1840 г.)

Изохорный (Q_v) и изобарный (Q_p) тепловые эффекты реакций не зависят от пути протекания реакции, т.е. от числа промежуточных стадий, через которые происходит превращение исходных веществ в продукты реакции, а зависит от начального и конечного состояния реакционной системы.



Стандартный тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме тепловых эффектов промежуточных стадий: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Таблица 1. Калорийность основных составных частей пищи и алкогольных напитков

Составные части пищи и напитков	Калорийность	
	кДж/г	ккал/г
Углеводы	16	3,8
Белки	17	4,1
Жиры	38	9,1
Спирт (этиловый)	29	6,9

“Химия в действии” (автор - М. Фримантл), с.226

Следствия из закона Гесса

1) следствие: Закон Лавуазье-Лапласа

Энтальпия образования одного моль вещества равна энтальпии разложения этого вещества, но противоположна по знаку.

$$\Delta H_{\text{обр.}} = - \Delta H_{\text{разл.}}$$

2) следствие: Введем понятие: Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}$) –

это тепловой эффект реакции образования одного моль вещества из простых веществ при стандартных условиях.

В справочниках $\Delta H^{\circ}_{\text{обр.298}}$

Формулировка: **Тепловой эффект реакции** равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции минус сумма стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.прод.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.исх.в-в.}}$$



$$\Delta H^{\circ}_{\text{р-ции}} = (6\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} \text{CO}_2 + 6\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}) - (\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} \text{O}_2)$$

$$= 6 \cdot (-286) + 6 \cdot (-393) - (-1274 + 0) = -2800 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} = -2800 \text{ кДж}$$

Стандартная энтальпия образования простых веществ = 0.

3) следствие: Введем понятие:

Стандартная энтальпия сгорания вещества ($\Delta H^\circ_{\text{сг.}}$)

– это тепловой эффект реакции полного окисления 1 моль сложного вещества с образованием высших оксидов.

Формулировка: Тепловой эффект реакции равен сумме стандартных энтальпий сгорания исходных веществ минус сумма стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции. ($\Delta H^\circ_{\text{сг.}}$ в справочниках).

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{сг.исх.в-в.}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{сг.прод.}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = (\sum \Delta H^\circ_{\text{сг.}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 0) - (0+0)$$

Стандартная энтальпия сгорания высших оксидов и кислорода равна нулю.

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Самопроизвольные процессы: протекают без затрат энергии извне; в соответствующих условиях за счет энергии этих процессов может совершаться работа. **Несамостоятельные процессы** требуют затрат энергии для своего протекания.

Согласно **второму закону термодинамики** критерием самостоятельности процесса и равновесного состояния изолированной системы является изменение **энтропии (ΔS)**.

Статистическое толкование энтропии

Людвиг Больцман

Одному и тому же макросостоянию системы соответствует огромное число микросостояний.

Число микросостояний, через которое реализуется данное макросостояние, называется **термодинамической вероятностью (W)**.

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

$$k = \frac{R}{N_A}$$

Чем $\uparrow W$, тем $\uparrow S$

W - термодинамическая
вероятность; S – энтропия;
 k – постоянная Больцмана;

$R = 8,31$ Дж/моль·К;

N_A - число Авогадро.

Кристалл. вещество \longrightarrow Жидкость \longrightarrow Газ

Min S

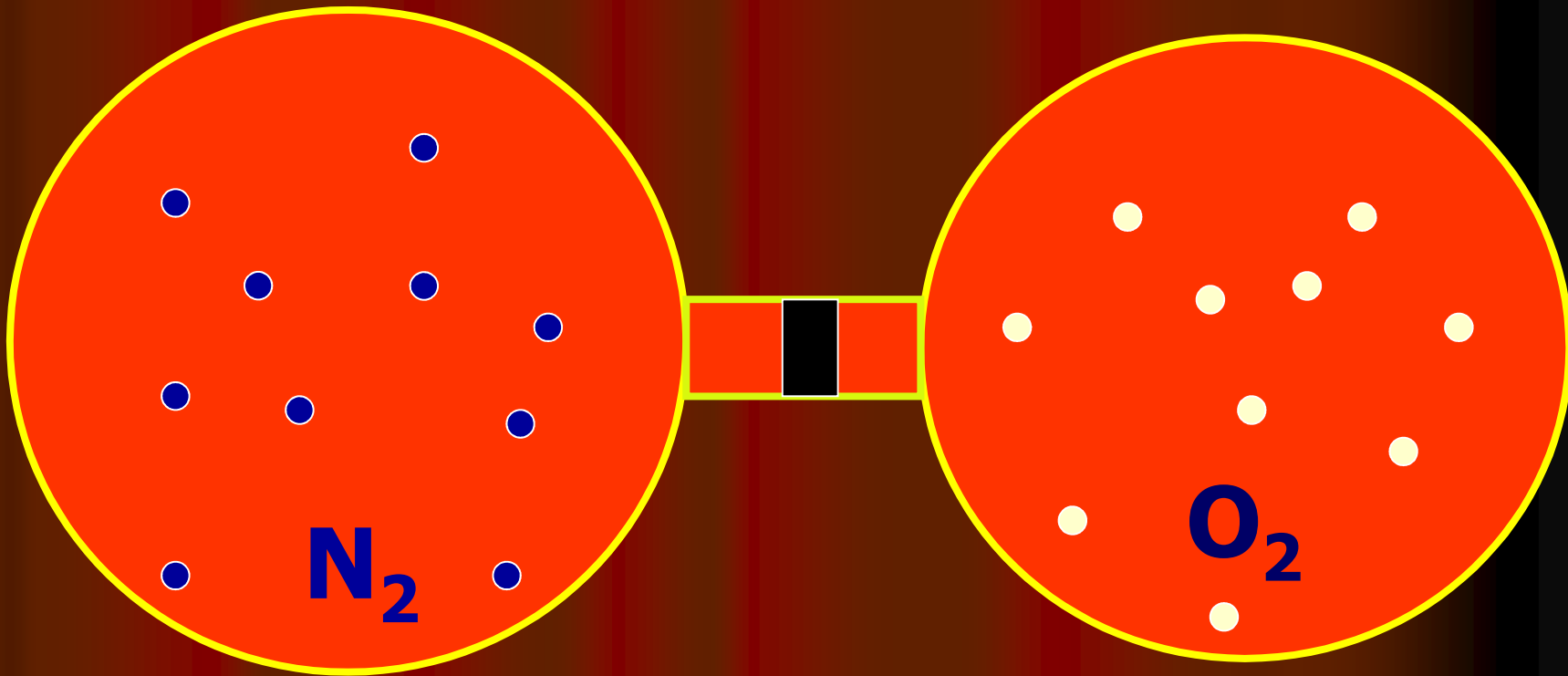
Max S



S \uparrow

Энтропия (S) – термодинамическая
функция состояния, которая служит мерой
беспорядка (неупорядоченности) системы.

I система:



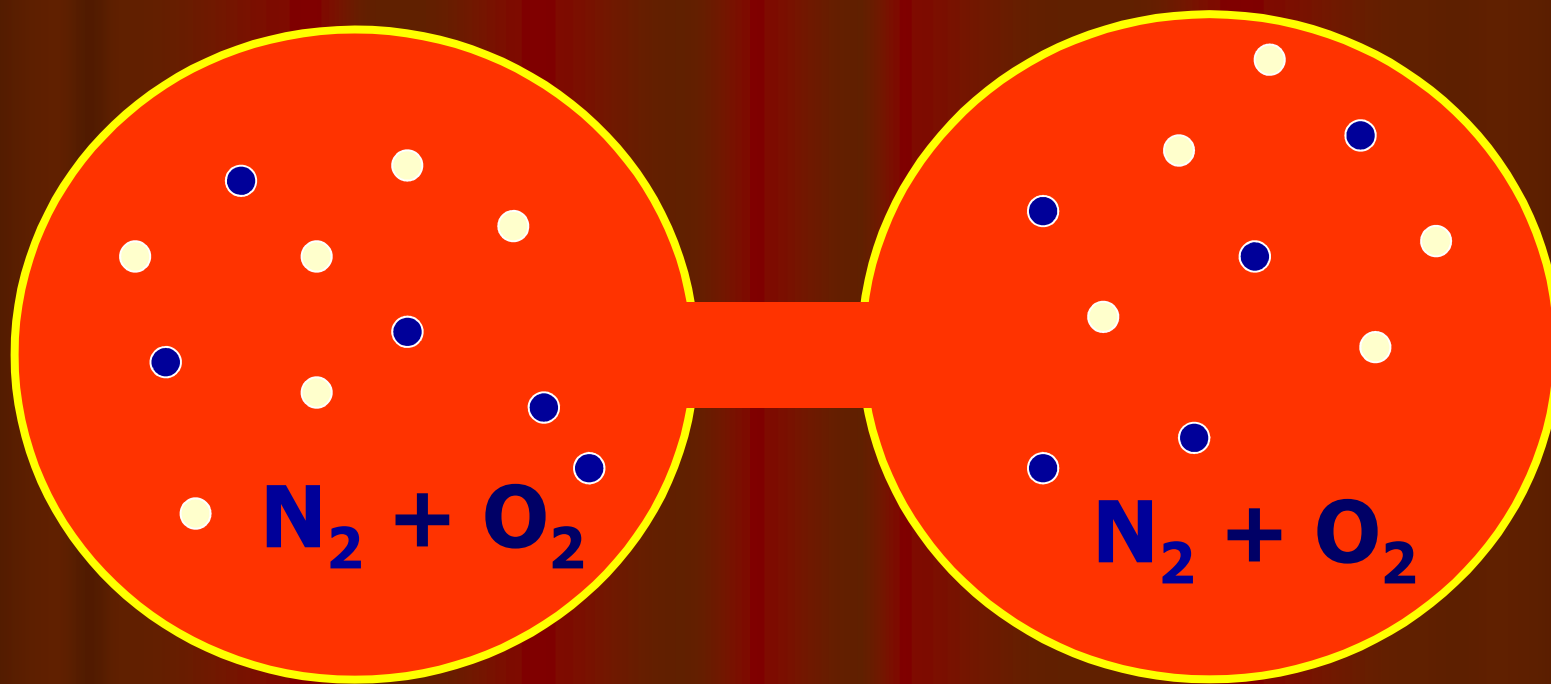
$$T_{N_2} = T_{O_2}$$

$$P_{N_2} = P_{O_2}$$

$$V_{N_2} = V_{O_2}$$

$$W_1 \quad S_1 = k \ln W_1$$

II система



T, p, V не изменились

W_2

$S_2 = k \ln W_2$

$$W_2 > W_1 \Rightarrow S_2 > S_1$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1$$

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1} > 0$$

$\Delta S > 0$ - критерий самопроизвольности протекания процесса.

$\Delta S = 0$ - критерий термодинамического равновесия.

$\Delta S \geq 0$ - математическое выражение второго закона термодинамики.

Если процесс проводили обратимо, значит

$$\Delta S_{\text{обр.}} = Q_{\text{обр.}} / T$$

Если процесс проводили необратимо, значит

$$\Delta S_{\text{необр.}} > Q_{\text{необр.}} / T$$

в общем случае:

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

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

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

математическое выражение второго закона термодинамики.

[S] – [Дж/ моль · К]

Второй закон термодинамики:

«Если в изолированной системе протекают самопроизвольные процессы, то ее энтропия возрастает» (**закон возрастания энтропии**)

Абсолютные и стандартные энтропии

Постулат Планка

(называемый третьим законом термодинамики):

При абсолютном нуле энтропия идеального кристалла чистого вещества равна нулю.

Абсолютную энтропию можно вычислить, зная зависимость теплоёмкости вещества от температуры:

$$S_T = \int_0^T \frac{C dT}{T}$$

S°_{298} - стандартная энтропия из справочника.

Расчет энтропии в химической реакции:

$$\Delta S^{\circ}_{298 \text{ реакции}} = \sum S^{\circ}_{298 \text{ прод.р-ции}} - \sum S^{\circ}_{298 \text{ исх. в-в}}$$

С учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

По ΔS можно судить о направлении и пределах протекания процессов только в изолированных системах. Для закрытых и открытых систем нужно также учитывать и ΔS окружающей среды, что крайне сложно. Поэтому, для этих систем используют другую термодинамическую функцию.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики.

$$\text{I. } Q = \Delta U + A$$

$$\text{II. } \Delta S = \frac{Q}{T} \quad Q = T \cdot \Delta S$$

$$T \cdot \Delta S = \Delta U + A$$

Объединенное уравнение

До сих пор под работой, совершаемой системой, мы понимали только работу расширения : $A = p \cdot \Delta V$.

Однако, система может совершать не только работу расширения, но и другие виды работ. Поэтому, в термодинамике различают два вида работ:

1) работа расширения $A = p \cdot \Delta V$

2) все остальные виды работ, кроме работы расширения, которые обозначим $A_{\text{полезная}}$

$$A_{\text{общ.}} = p \cdot \Delta V + A_{\text{полезн.}}$$

$$T \cdot \Delta S = \Delta U + A$$

↑
общая

$$T \cdot \Delta S = \underbrace{\Delta U + p \cdot \Delta V}_{\Delta H} + A_{\text{полезн.}}$$

$$T \cdot \Delta S = \Delta H + A_{\text{полезн.}}$$

$$- A_{\text{полезн.}} = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$- A_{\text{полезн.}} = (H_2 - H_1) - (T \cdot S_2 - T \cdot S_1);$$

$$- A_{\text{полезн.}} = \underbrace{(H_2 - T \cdot S_2)} - (H_1 - T \cdot S_1);$$

$H - TS = G$ – свободная энергия Гиббса

$$- A_{\text{полезн.}} = G_2 - G_1 = \Delta G$$

$$A_{\text{полезн.}} = - \Delta G$$

1. $A > 0, \Delta G < 0$

критерии **самопроизвольности** протекания процесса.

2. $A = 0, \Delta G = 0$

критерии **равновесного** состояния термодинамической системы.

3. $A < 0, \Delta G > 0$

процесс самопроизвольно **не** идет

Анализ объединенного уравнения.

Влияние энтальпийного и энтропийного фактора на ΔG . ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)

- 1. ΔH** – энтальпийный фактор. Отражает стремление системы к **min** энергии. ($\Delta H < 0$)
- 2. ΔS** – энтропийный фактор. Характеризует стремление системы к неупорядоченности (**max** беспорядка). ($\Delta S > 0$)

Расчет свободной энергии Гиббса при стандартных условиях (ΔG°) в химических реакциях.

$$1) \Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \Delta H^\circ_{\text{реакции}} - T\Delta S^\circ_{\text{реакции}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{обр.прод.}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{обр.исх.в-в.}}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{реакции}} = \sum S^\circ_{\text{прод.р-ции}} - \sum S^\circ_{\text{исх. в-в}}$$

$$T = 298 \text{ К}$$

$$2) \Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{обр.продуктов}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{обр.исх. в-в.}}$$

$\Delta G^\circ_{298 \text{ обр.}}$ - стандартная из справочника
с учетом стехиометрических коэффициентов.

Если $\Delta G < 0$, то реакция идет самопроизвольно при стандартных условиях. Химические реакции, для которых $\Delta G < 0$, ($\Delta H < 0$), называются экзергоническими.

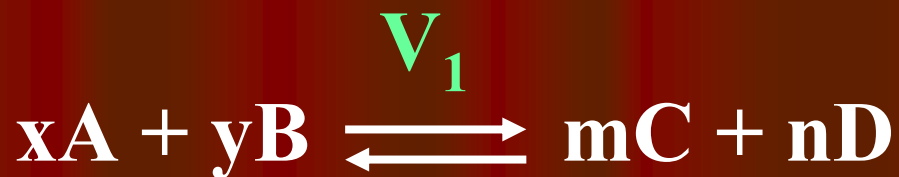
Если $\Delta G > 0$, то реакция самопроизвольно не протекает. Химические реакции, для которых $\Delta G > 0$, ($\Delta H > 0$), называются эндергоническими.

Если $\Delta G = 0$, реакция находится в состоянии равновесия.

Принцип сопряжения биохимических реакций.

Термодинамика химического равновесия.

Реакции, которые могут идти как в прямом, так и в обратном направлении, называются обратимыми.



$V_1 = V_2$ химическое равновесие.

Концентрации исходных веществ и продуктов реакции при установлении химического равновесия, называются равновесными концентрациями.

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам, есть постоянная величина при данной температуре, и называется константой химического равновесия.

$$K_{\text{х.р.}} = \frac{[C]^m [D]^n}{[A]^x [B]^y} = \text{const при } T = \text{const}$$

Чем $> K_{\text{х.р.}}$, тем более глубоко процесс идет вправо \longrightarrow

$K_{\text{х.р.}}$ зависит:

1. от T ;

2. от природы реагентов

Расчет ΔG в реакции при $T = \text{const}$.



$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

$R - 8,31$ Дж/моль·К ;

$\Delta G^{\circ} - \text{const}$ для данной реакции

ΔG – переменная, которая зависит от реальных условий: конкретной температуры, концентраций исходных веществ, продуктов реакции. Может быть <0 , $=0$, >0 .

Свободная энергия Гиббса идеального газа при изменении числа микросостояний

- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - RT\ln(W_2/W_1)$
- Потому что
- $S = k\ln W$, для 1 моля $S = R\ln W$
- $\Delta S = R\ln(W_2/W_1)$

Молекулярный докинг

Results Table

Rank	Est. Free Energy of Binding	Est. Inhibition Constant, Ki	vdW + Hbond + desolv Energy	Electrostatic Energy	Total Intermolec. Energy	Frequency	Interact. Surface	Download
2.	-6.92 kcal/mol	8.44 uM	-6.92 kcal/mol	-0.30 kcal/mol	-7.22 kcal/mol	95%	567.91	download

+ Protein

+ Interacting Side Chains

+ Ligand

+ Reference Ligands

+ Preferences

LeftMouse Rotate
Shift+Left Scale/Rotate
Ctrl+Left Translate
Click Select

JSmol

Save Image Clone Generate Report

Расчёт константы связывания

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_{\text{равн}}$$

- $\ln(K_{\text{равн}}) = - \Delta G^0 / (RT)$
- $K_{\text{равн}} = C_{\text{комп}} / C_{\text{лиг}} \cdot C_{\text{рец}}$
- Если 1 моль рецепторов связал лиганд, а 1 моль не связал, то:
- $C_{\text{лиг}} = 1 / K_{\text{равн}}$
- Так рассчитывают константу ингибирования

Изотерма х.р.: $\Delta G = RT \left(\ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} - \ln K_{x.p.} \right)$

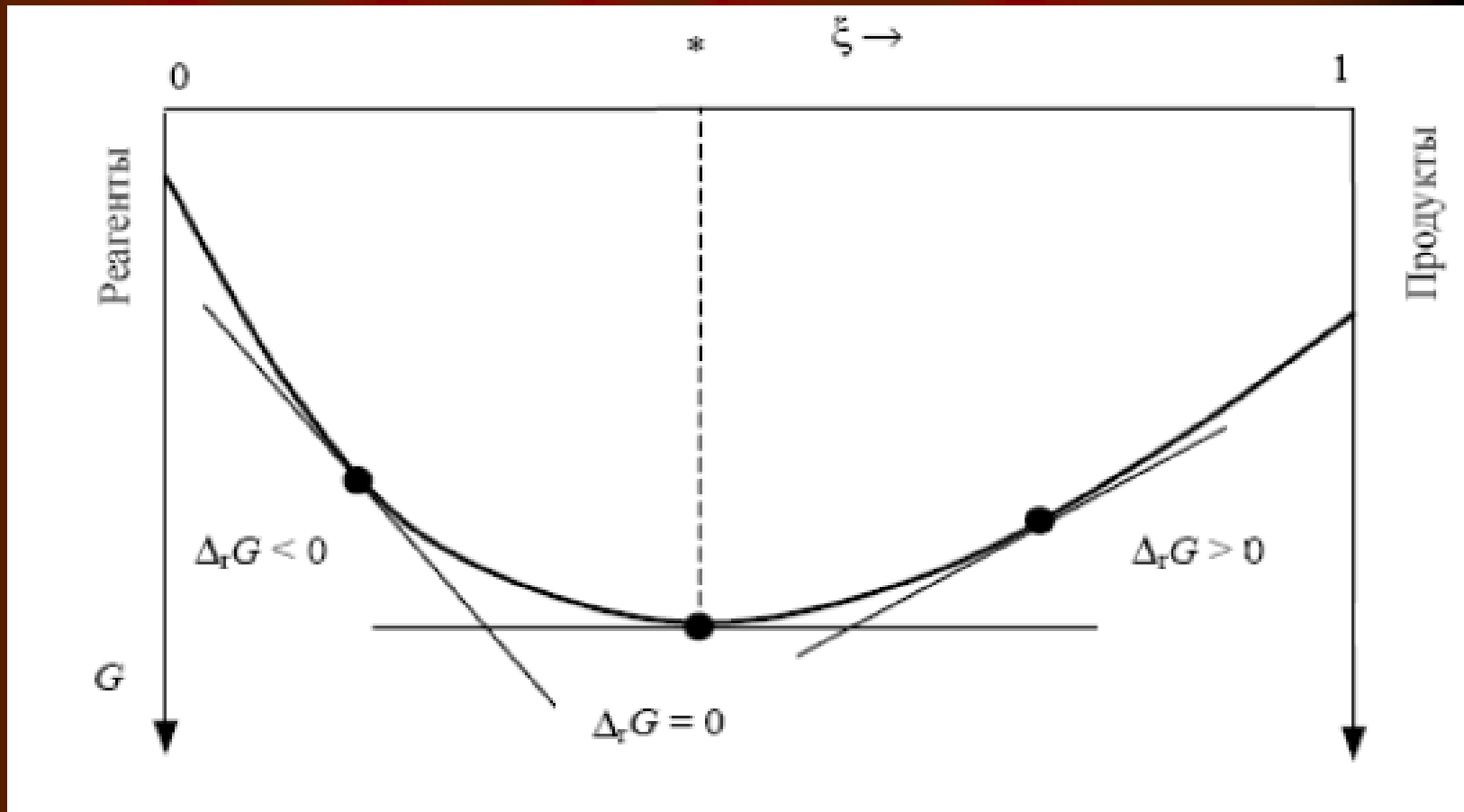
R , T , $K_{x.p.}$ - это const в уравнении, поэтому, знак ΔG зависит от соотношения концентрационной переменной —

$\ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$ обозначим (1)

и постоянной $\ln K_{x.p.}$ обозначим (2).

- 1) Если (1) > (2), то $\Delta G > 0$ прямая реакция самопроизвольно не идет и равновесие влево ←
- 2) Если (1) < (2), то $\Delta G < 0$ самопроизвольно идет прямая реакция и равновесие вправо →
- 3) Если (1) = (2), то $\Delta G = 0$ состояние равновесия.

Изотерма химической реакции



Изобара х.р.

$$p = \text{const}; \Delta p = 0$$



$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{х.р.}} \\ \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \end{array} \right\} \Rightarrow \text{интегральная форма} \\ \text{уравнения изобары:}$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ где}$$

K_1 - это $K_{\text{х.р}}$ при T_1 ;

K_2 - это $K_{\text{х.р}}$ при T_2 ;

ΔH° - тепловой эффект реакции;

$$R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К.}$$

Анализ:

1. экзотермические реакции: $\Delta H < 0$

а) повышаем $T \Rightarrow T_2 > T_1$ и $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} < 0$;

тогда $\ln \frac{K_1}{K_2} > 0$ и $K_1 > K_2 \Rightarrow$ равновесие \leftarrow

Вывод: при повышении температуры глубина протекания экзотермической реакции уменьшается, т.е. равновесие сместится влево.

б) понижаем **T** $\Rightarrow T_2 < T_1$ и $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} > 0$

тогда $\ln \frac{K_1}{K_2} < 0$ и $K_1 < K_2 \Rightarrow$ равновесие \rightarrow

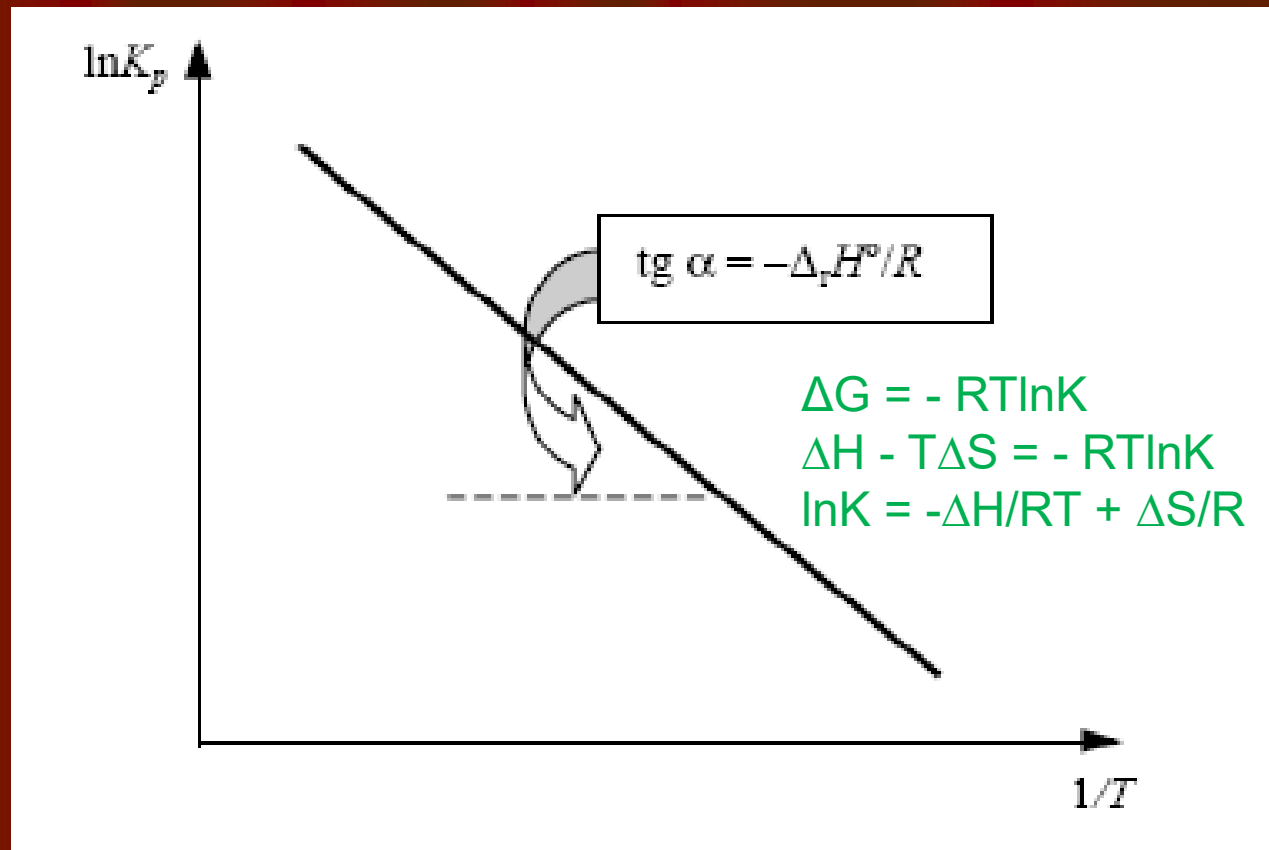
Вывод: при понижении температуры глубина протекания экзотермической реакции увеличивается, и равновесие смещается вправо.

2. **эндотермические** реакции: $\Delta H > 0$

а) $\uparrow T \rightarrow$ равновесие вправо

б) $\downarrow T \leftarrow$ равновесие влево

Изобара эндотермической химической реакции



Уравнения изотермы и изобары – это математическое обоснование принципа Ле-Шателье:

Если система находится в состоянии динамического равновесия, и мы воздействуем на это равновесие изменением T , P , C , то в системе преимущественно протекает та из двух противоположных реакций, которая уменьшает приложенное воздействие.

Спасибо за внимание!