



Элементы химической термодинамики и биоэнергетики.

Задачи химической термодинамики:

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

Терминология химической термодинамики:

Термодинамическая система –

Изолированные системы -

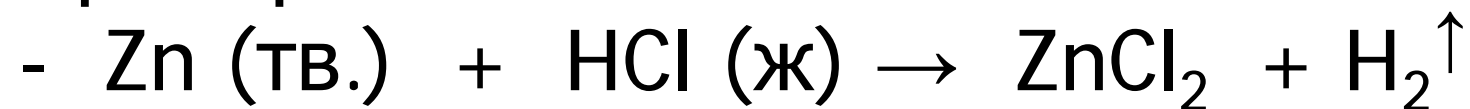
Закрытые системы -

Открытые системы -

Гомогенные и гетерогенные системы.

Гетерогенные системы –

Пример:



Фаза –

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ 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.

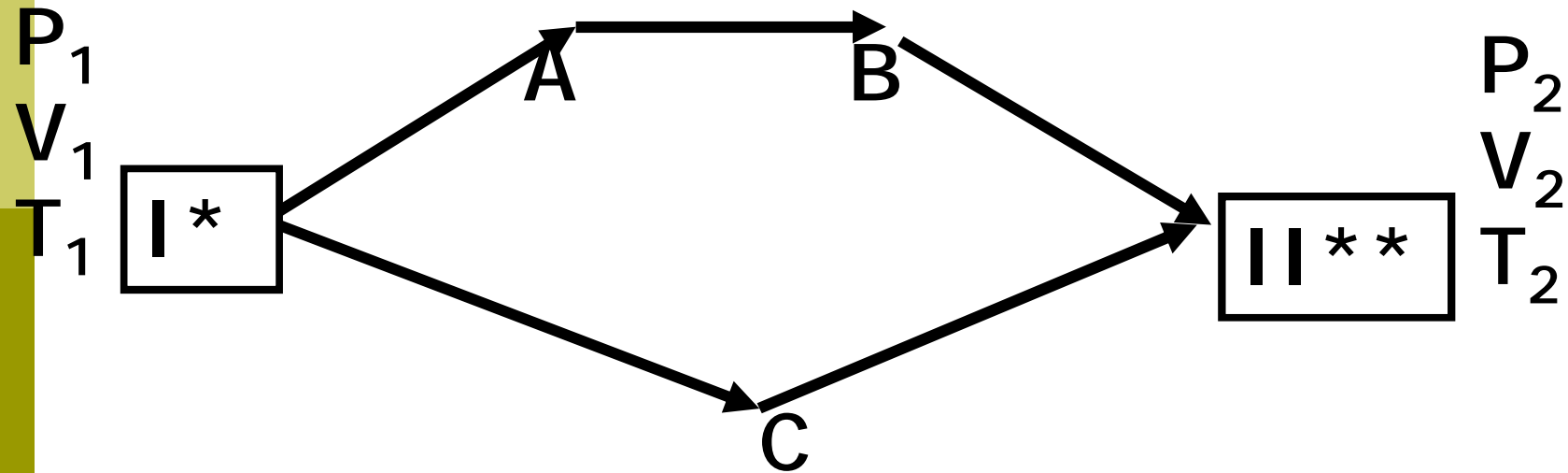
1 кал – 4,18 Дж.

- энтальпия, - энтропия, - свободная энергия Гиббса

$\Delta P = P_2 - P_1$

$\Delta V = V_2 - V_1$

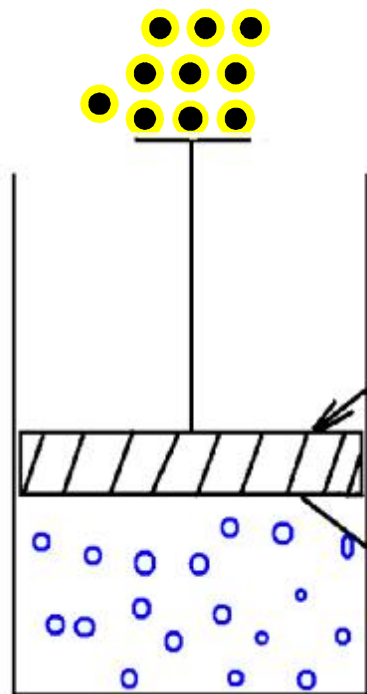
$\Delta T = T_2 - T_1$



Термодинамические процессы.

1. термодинамически обратимые процессы
2. термодинамически необратимые процессы.

100 г



$$P_e = P_i$$

P_e (externus)-наружный

P_i (internus)-внутренний

$$A_e = P_e \cdot \Delta V$$

$$A_i = P_i \cdot \Delta V$$

Т.к. $P_e = P_i$, то $A_e = A_i$

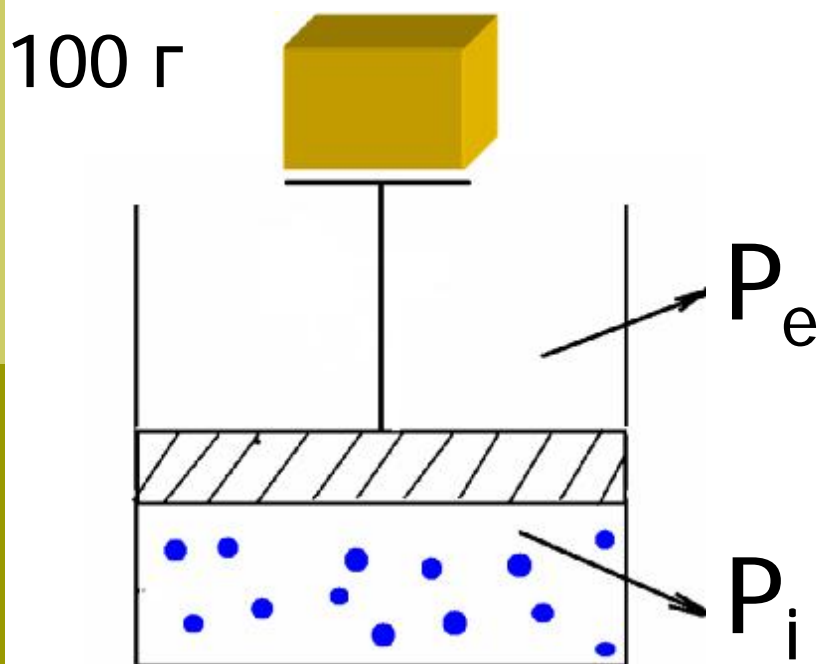
$$A_i = A_e. \quad \text{К.п.д.} = 100\%$$

Термодинамически необратимые процессы

1. Равновесие $P_e = P_i$

2. $P_e > P_i \Rightarrow A_e > A_i$

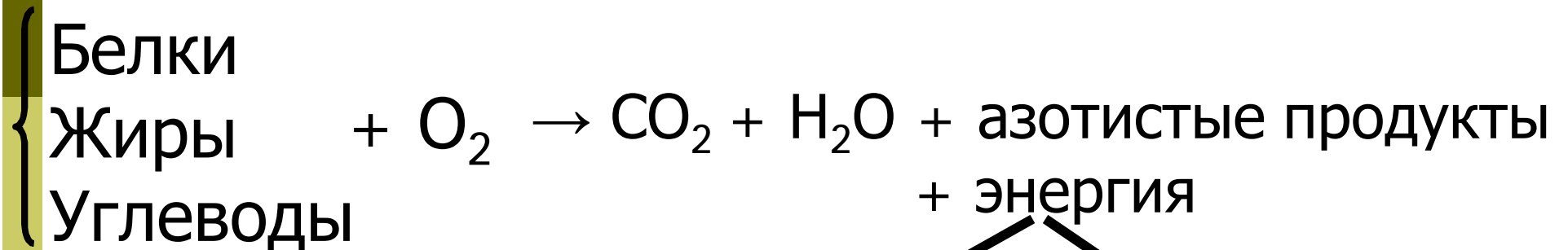
$$A_e - A_i = Q$$



$$A_{\text{обр.процесса}} > A_{\text{необр.процесса}}$$

$$A_{\text{обр.}} - A_{\text{необр.}} = Q$$

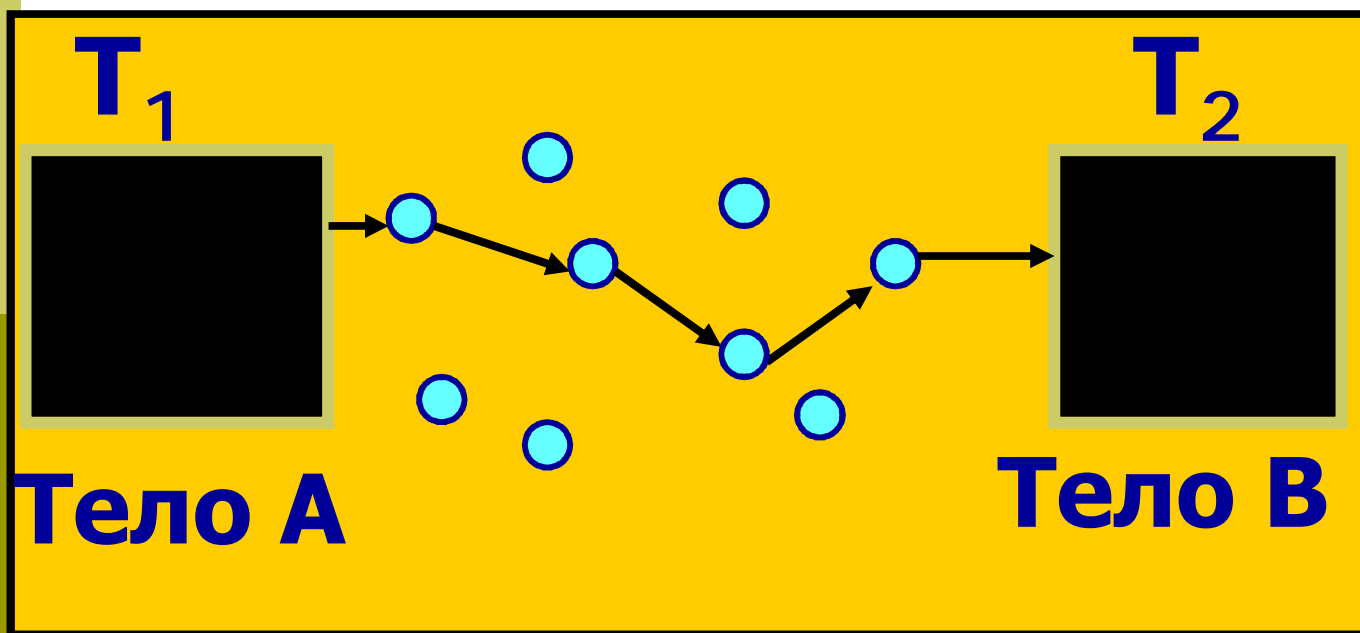
$$\text{К.п.д.}_{\text{необр.}} < 100 \%$$



25% на совершение
работы (A)

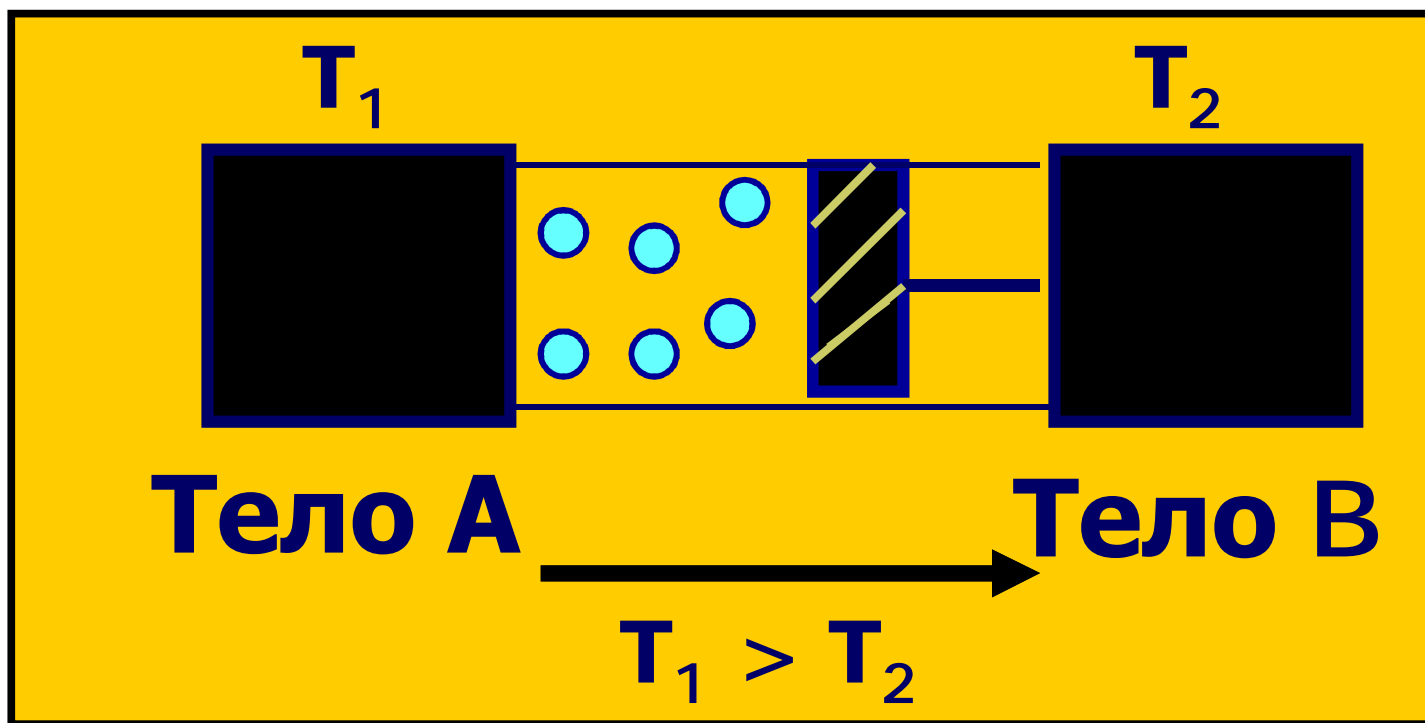
75% рассеивание
в окр.среду в
виде теплоты (Q)

ТЕПЛОТА



$$T_1 > T_2$$

РАБОТА



ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Р.Майер (1842 г.), Д. Джоуль (1842 г.),

Л. Гельмгольц (1847 г.)

$$Q = \Delta U + A$$

Применение первого закона ($Q = \Delta U + A$) термодинамики к различным процессам.

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

$$A = p \cdot \Delta V$$

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

Q_V - изохорный тепловой эффект реакции

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

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Q_p - изобарный тепловой эффект реакции

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

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

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

H- энтальпия

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

$$Q_p = \Delta H$$

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

$$Q = \Delta U + A$$

$$\Delta T = 0, \quad \Delta U = 0$$

$$Q_T = A$$

4. Адиабатические процессы.

$$\Delta Q = 0. \quad 0 = \Delta U + A$$

$$A = -\Delta U$$

ТЕРМОХИМИЯ -

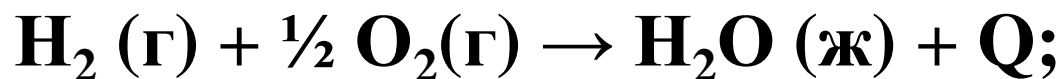
Тепловой эффект реакции -

Стандартный тепловой эффект -

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

Термохимические уравнения -

1) Термохимическая форма записи:



Q – термохимический тепловой эффект реакции

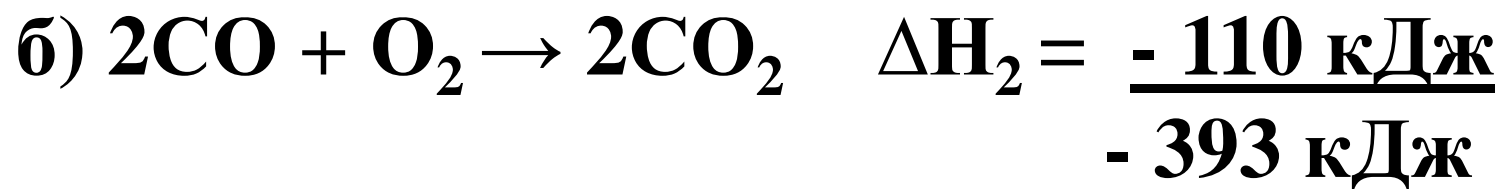
2) Термодинамическая:



ΔH – термодинамический тепловой эффект

$$Q = - \Delta H$$

Закон Гесса (1840 г.)



$$\Delta\text{H} = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2$$

Следствия из закона Гесса

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}$) –

$$1. \Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.прод.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.исх.в-в.}}$$



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

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

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

$$2. \Delta H^\circ_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{сг.исх.в-в.}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{сг.прод.}}$$

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” (М. Фримантл, с.226)

Табл.2

Продукты	Калорийность	
	кДж/г	ккал/г
Сливочное масло	30,41	7,40
Орехи	23,64	5,70
Сыр	16,82	4,06
Сахар	16,80	3,94
Рис	15,36	3,61
Мясо	11,07	2,66
Белый хлеб	9,91	2,33
Мороженое	6,98	1,66
Картофель	3,69	0,86
Апельсины	1,50	0,35
Пиво	1,29	0,31

Таблица 3. Расход энергии при различных режимах двигательной активности

Режим	Расход энергии	
	кДж/мин	ккал/мин
Сидение	6	1,5
Стояние	10	2,5
Ходьба	16	3,8
Бег	40	9,6

Общий расход энергии в сутки:

Мужчины \approx 9200 - 12100 кДж;

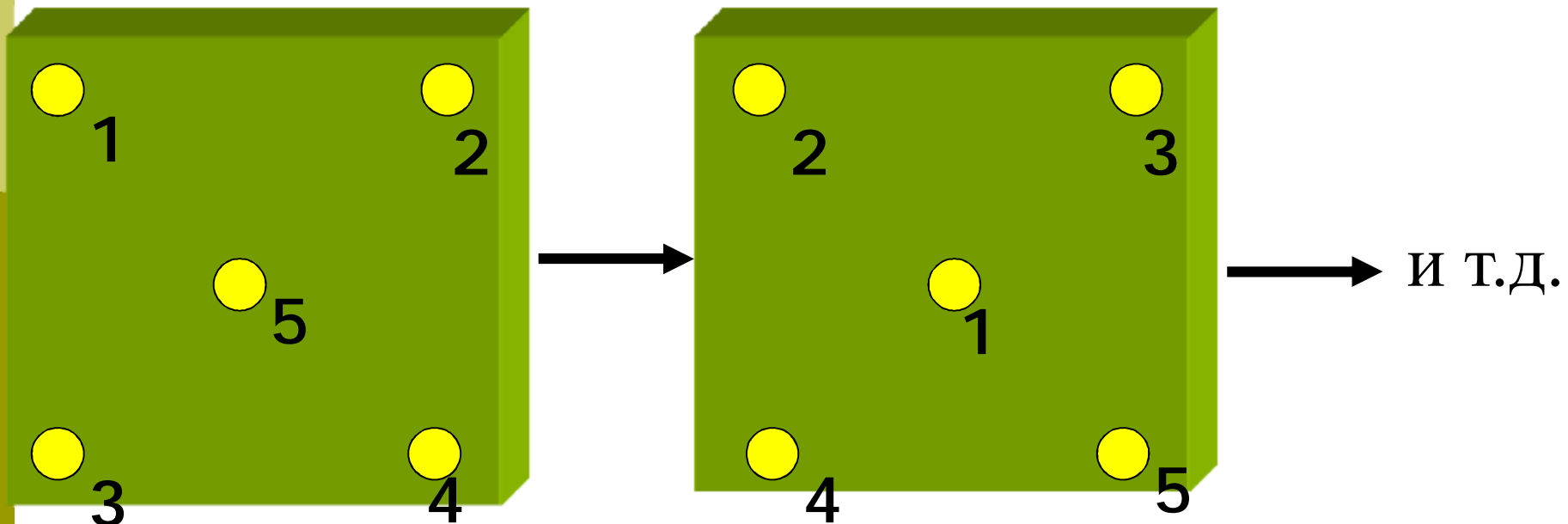
Женщины \approx 6700 - 8800 кДж

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Статистическое толкование энтропии (S)

Людвиг Больцман

термодинамическая вероятность (W)



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

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

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

R = 8,31 Дж/моль·К;

Чем $\uparrow W$, тем $\uparrow S$

N_A - число Авогадро.

Твердое вещество \longrightarrow Жидкость \longrightarrow Газ

Min S

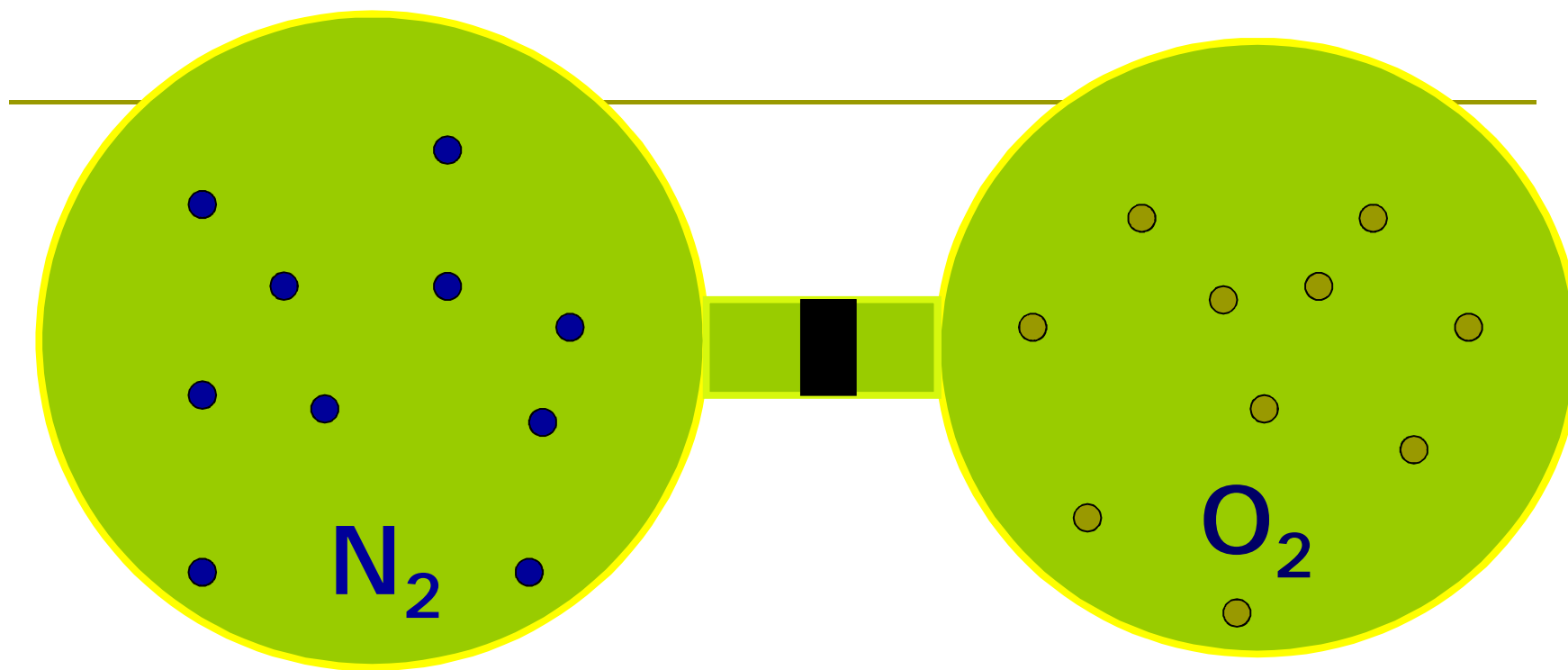
Max S



S \uparrow

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

I система:



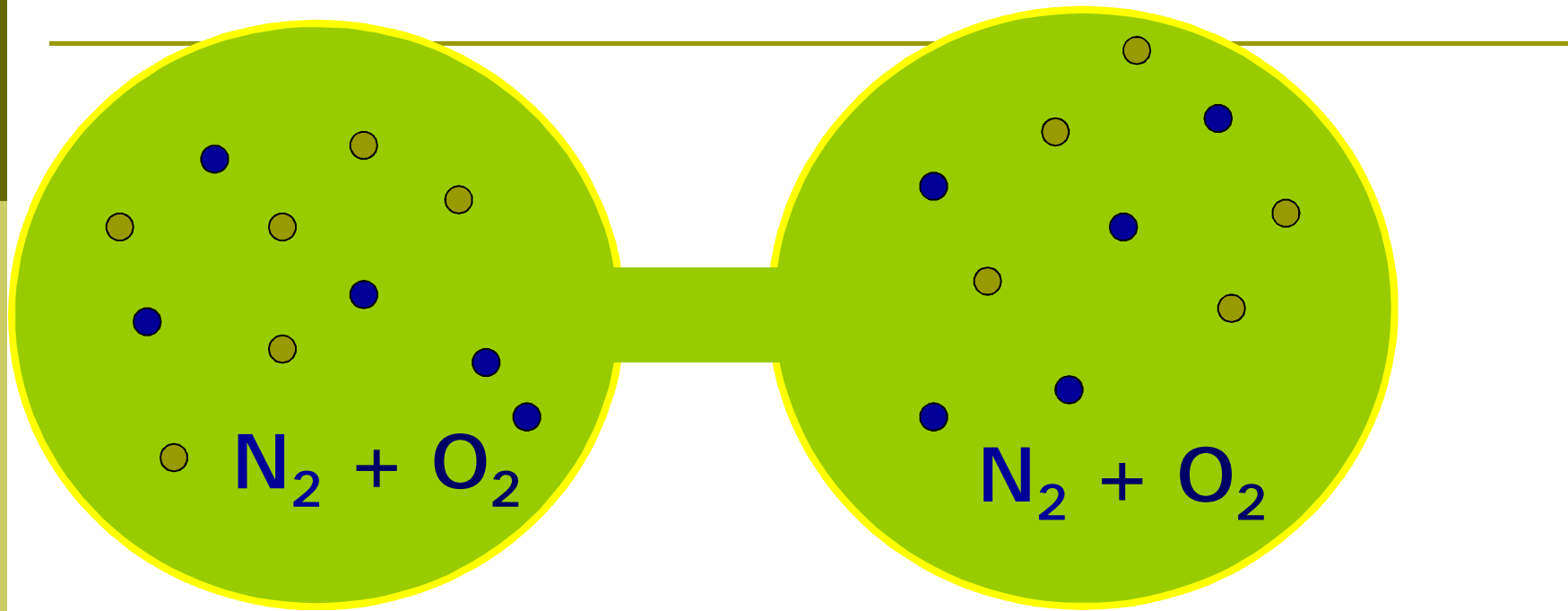
$$T_{N_2} = T_{O_2}$$

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

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

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

II система



$$W_2 \quad S_2 = k \ln W_2$$

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

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

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

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

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

$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$ математическое выражение второго закона термодинамики.

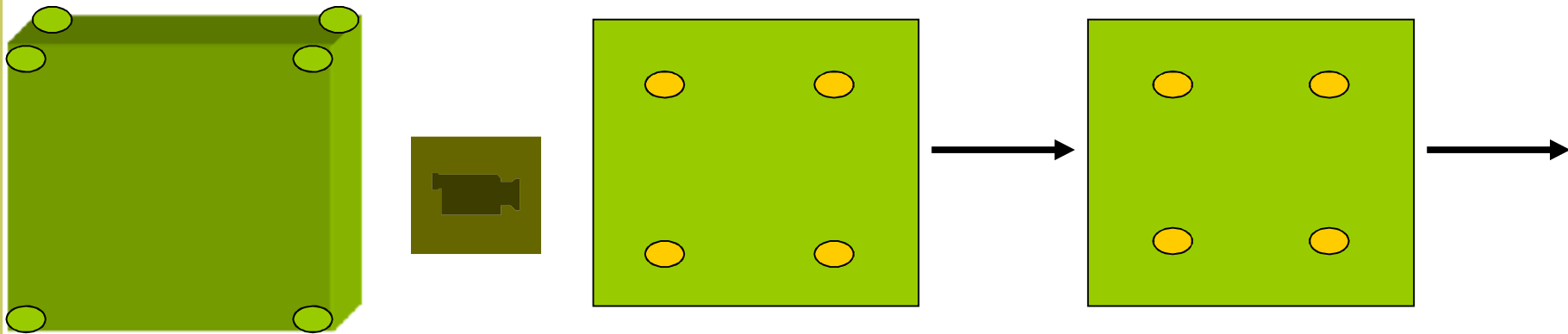
[S] – [Дж/ моль·К]

Изолированная система: $Q = 0 \quad \Delta S \geq 0$

Второй закон термодинамики:

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

Термодинамическое толкование энтропии.



$$W = 1 \Rightarrow S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln 1 = 0, \text{ т.к. } \ln 1 = 0, \text{ т.е. } S = 0$$

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики.

$$\text{I. } Q = \Delta U + A \quad \text{II. } \Delta S = \frac{Q}{T} \quad Q = T \cdot \Delta S$$

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

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

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

↑
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. $A > 0, \Delta G < 0$

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

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

**Влияние энтальпийного (ΔH) и
энтропийного (ΔS) фактора на ΔG .**

Анализ:

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

1) если $\Delta H < 0$ (экзо-) и $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$

2) если $\Delta H > 0$ (эндо-) и $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$

3) $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, или $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то знак ΔG зависит от абсолютных значений ΔH и ΔS .

$|\Delta H| > |T\Delta S|$; то $\Delta G < 0$ – самопроизвольный процесс;

$|\Delta H| < |T\Delta S|$; то $\Delta G > 0$ – самопроизвольно

в стандартных условиях не идет.

$|\Delta H| = |T\Delta S|$; то $\Delta G = 0$ – равновесие.

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

$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр.}}$ - стандартная из справочника

1) $\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{обр.продуктов}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{обр.исх. в-в.}}$
с учетом стехиометрических коэффициентов.

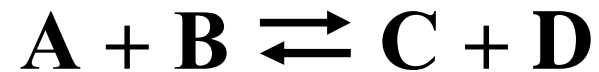
2) $\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} = \Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} - T \Delta S^{\circ}_{\text{реакции}}$

$\Delta G < 0$, самопроизвольные (экзергонические)
реакции

$\Delta G > 0$, не самопроизвольные (эндергонические)
реакции.

$\Delta G = 0$, равновесие.

Расчет $\Delta G_{\text{реакции}}$ в реальных условиях.

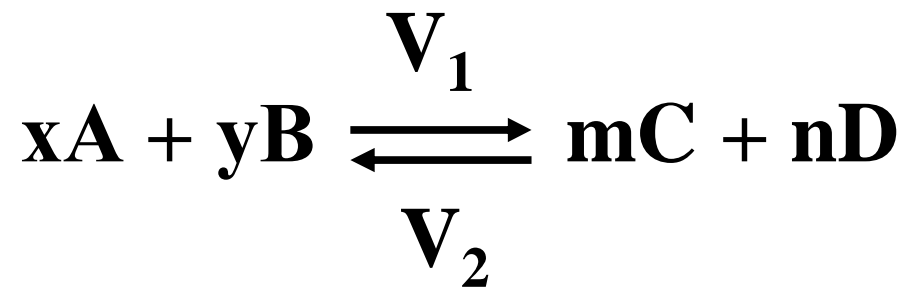


$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

$R - 8,31$ Дж/моль·К ;

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

Термодинамика химического равновесия.



$$V_1 = V_2 \quad \underline{\text{химическое равновесие.}}$$

Равновесные концентрации -

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

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

$K_{\text{х.р.}}$ зависит:

1. от T ;

2. от природы реагентов

Уравнение изотермы химической реакции.



(*) $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$ Реальные концентрации веществ и T

в равновесии: $\Delta G = 0$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad \text{- равновесные концентрации}$$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K_{x.p.}$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_{x.p.}$$

! Взаимосвязь ΔG^0 и $K_{x.p.}$

Подставим это выражение в формулу (*).

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} - \ln K_{x.p.} \right) \quad \text{- уравнение изотермы}$$

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

R, T, $K_{x.p.}$ - это const в уравнении, поэтому, знак ΔG зависит от соотношения концентрационного переменного члена –

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

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

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

Уравнение изобары химической реакции.

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



$\left. \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -RT \ln K_{x.p.} \\ \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \end{array} \right\} \Rightarrow$ интегральная форма
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 $K_{x.p.}$ при T_1 ;

K_2 - это $K_{x.p.}$ при T_2 ;

ΔH° - тепловой эффект реакции;

$R = 8,31$ Дж/моль·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

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

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

а) $\uparrow T \rightarrow$ равновесие вправо

б) $\downarrow T \leftarrow$ равновесие влево