

# Второе начало термодинамики. Понятие об экзэргонических и эндэргонических реакциях обмена. Принцип энергетического сопряжения

Лекция №3 курса  
«Общая химия»

Лектор: проф. Иванова Надежда  
Семёновна

# Вступление

I закон термодинамики позволяет определить  $\Delta H_{\text{реакции}}$ , но не даёт ответа на вопрос о её направлении. Ответ на этот вопрос даёт II закон термодинамики, который выделяет теплоту в особый вид энергии и вводит понятие **энтропии**.

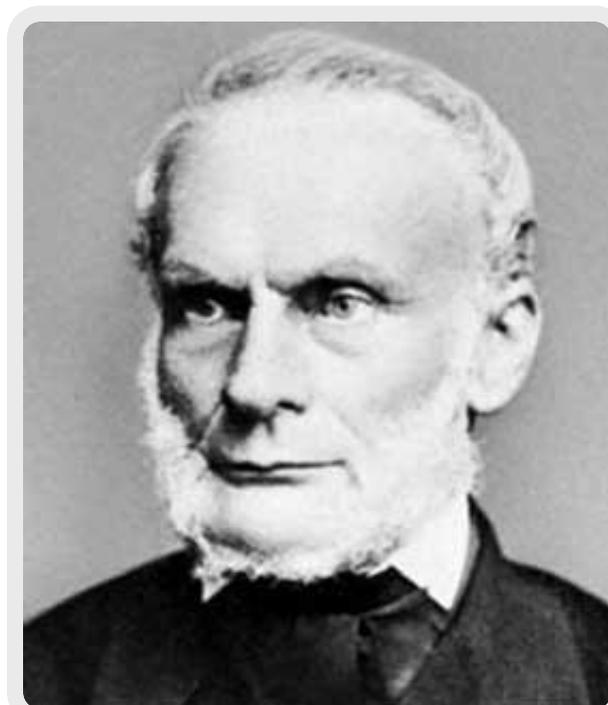
# Второе начало термодинамики

**Энтропия (S)** – мера рассеянной или обесцененной энергии.

*“Теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплomu” [Р.Клаузиус (1850)]*

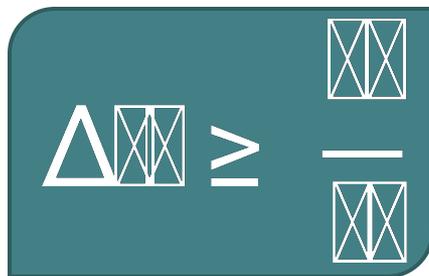
---

*“В природе невозможен процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершенная за счет охлаждения теплового резервуара” [У.Томсон (1851)]*



**Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус (1822-1888)**

# Второе начало термодинамики



В самопроизвольном процессе

$$\Delta S > 0$$

В равновесном процессе

$$\Delta S = 0$$

Для **изолированной системы**, где  $Q = 0$ :

В самопроизвольном процессе  $\Delta S > 0$

В равновесном процессе  $\Delta S = 0$

В общем случае в **изолированной системе**

$$\Delta S \geq 0$$

# Статистическая природа S

$$S = k_B \ln W$$

$W$  – число различных состояний системы, доступное ей при данных условиях, или термодинамическая вероятность макросостояния системы.

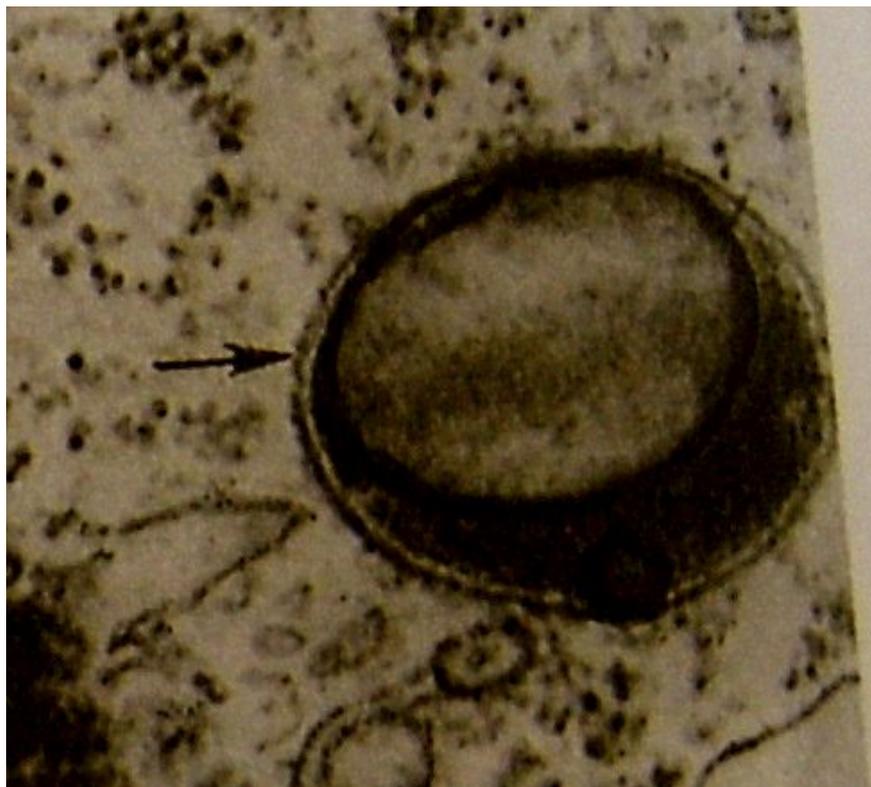
$k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-16}$  [эрг/град] – постоянная Больцмана

В 1872 г. Л.Больцман предложил **статистическую формулировку второго закона термодинамики:**  
*«Изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности»*

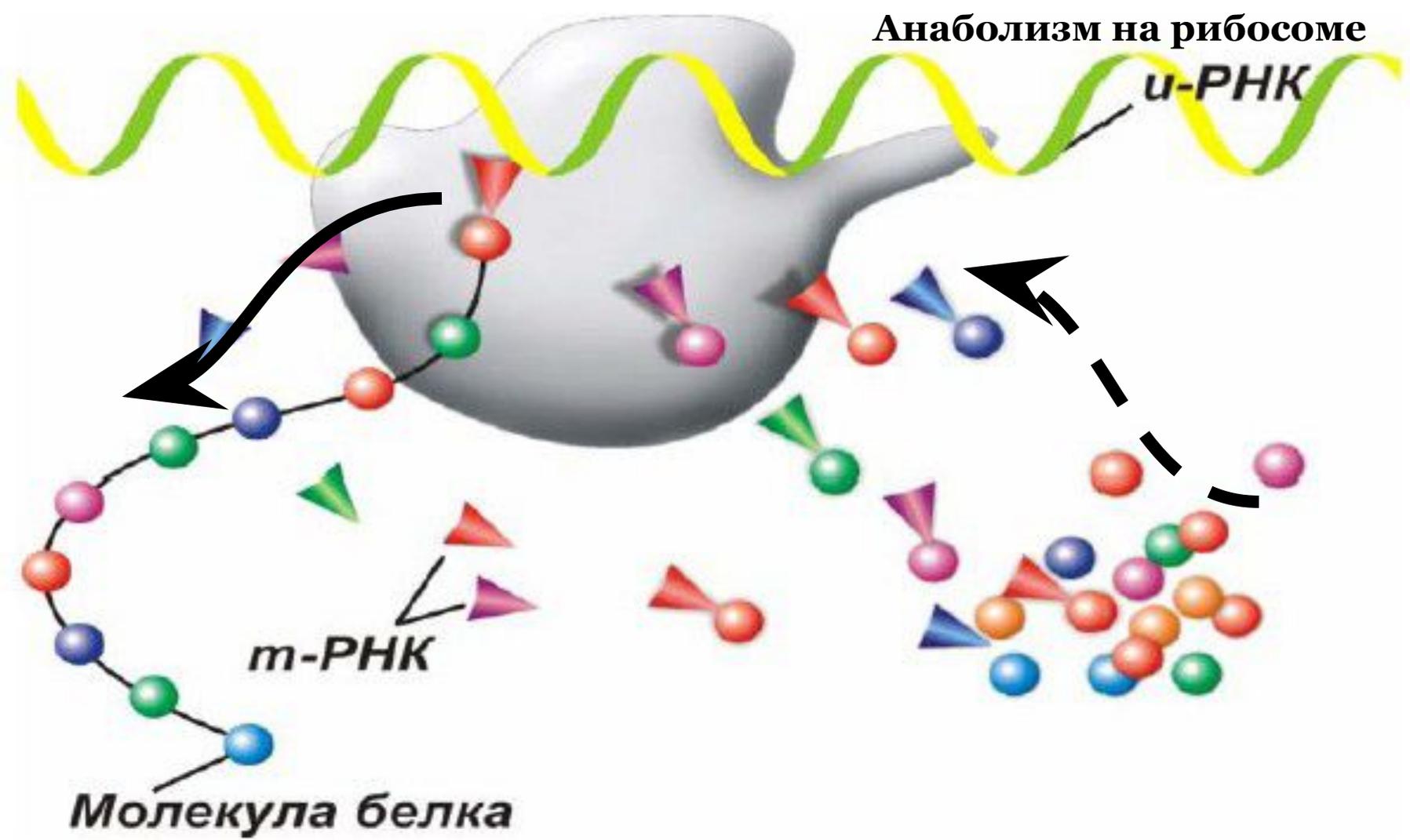


# Приложение 2-го начала к биосистемам

## Катаболизм в лизосоме



# Приложение 2-го начала к биосистемам



# Уравнение Гиббса...

... является объединённым

выражением I и II начал

термодинамики.

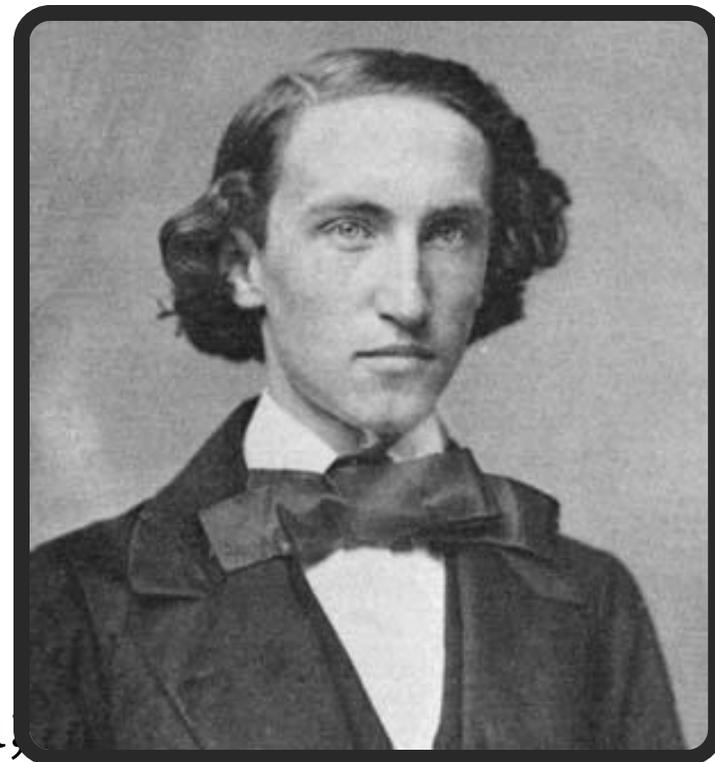
Для данной температуры

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

При  $\Delta G < 0$  реакция возможна;

При  $\Delta G > 0$  реакция невозможна,

При  $\Delta G = 0$  система находится в  
равновесии



Джозайя Уиллард Гиббс  
(1839-1903)

# Соотношение энтальпийного и энтропийного факторов

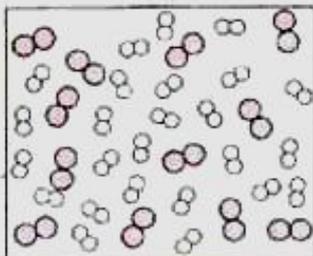
Знак $\Delta H$	Знак $\Delta S$	Знак $\Delta G$	Возмож-ть самопроизв. реакции
+	-	+	Нет
-	+	-	Да
-	-	-	Зависит от соотношения $\Delta H$ и $T\Delta S$

$\Delta H$ : изменение  
энтальпии,  
теплообмен

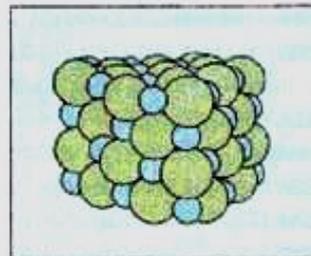
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$\Delta S$ : изменение  
энтропии, т.е. степени  
упорядоченности  
системы

1 моль  $H_2$   
1/2 моля  $O_2$



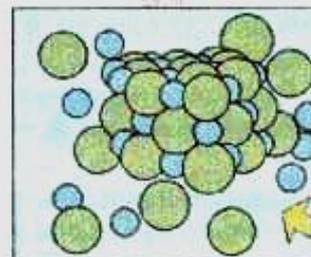
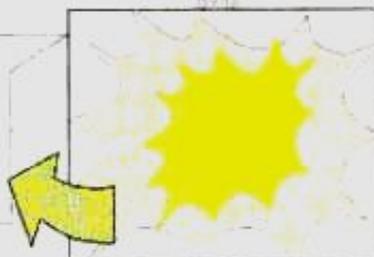
Низкая степень  
упорядоченности



1 моль NaCl  
(кристал-  
лический)

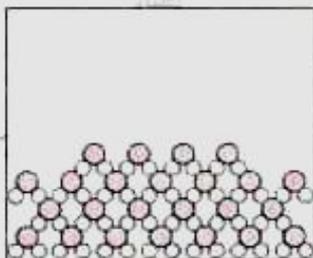
Высокая степень  
упорядоченности

Система  
выделяет  
тепло,  $\Delta H < 0$   
(экзотерми-  
ческий  
процесс)

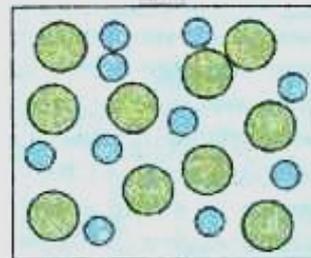


Система  
поглощает  
тепло,  $\Delta H > 0$   
(эндотерми-  
ческий  
процесс)

1 моль  $H_2O$   
(жидкое  
состояние)



Степень  
упорядочен-  
ности высокая,  
 $\Delta S < 0$



1 моль  $Na^+$   
1 моль  $Cl^-$

Степень  
упорядочен-  
ности низкая,  
 $\Delta S > 0$

$$\Delta H = -287 \text{ кДж / моль}$$

$$-T \cdot \Delta S = +49 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta G = -238 \text{ кДж / моль}$$

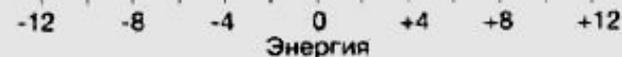


1. Взрыв гремучей смеси

$$\Delta H = +3,8 \text{ кДж / моль}$$

$$-T \cdot \Delta S = -12,8 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta G = -9,0 \text{ кДж / моль}$$



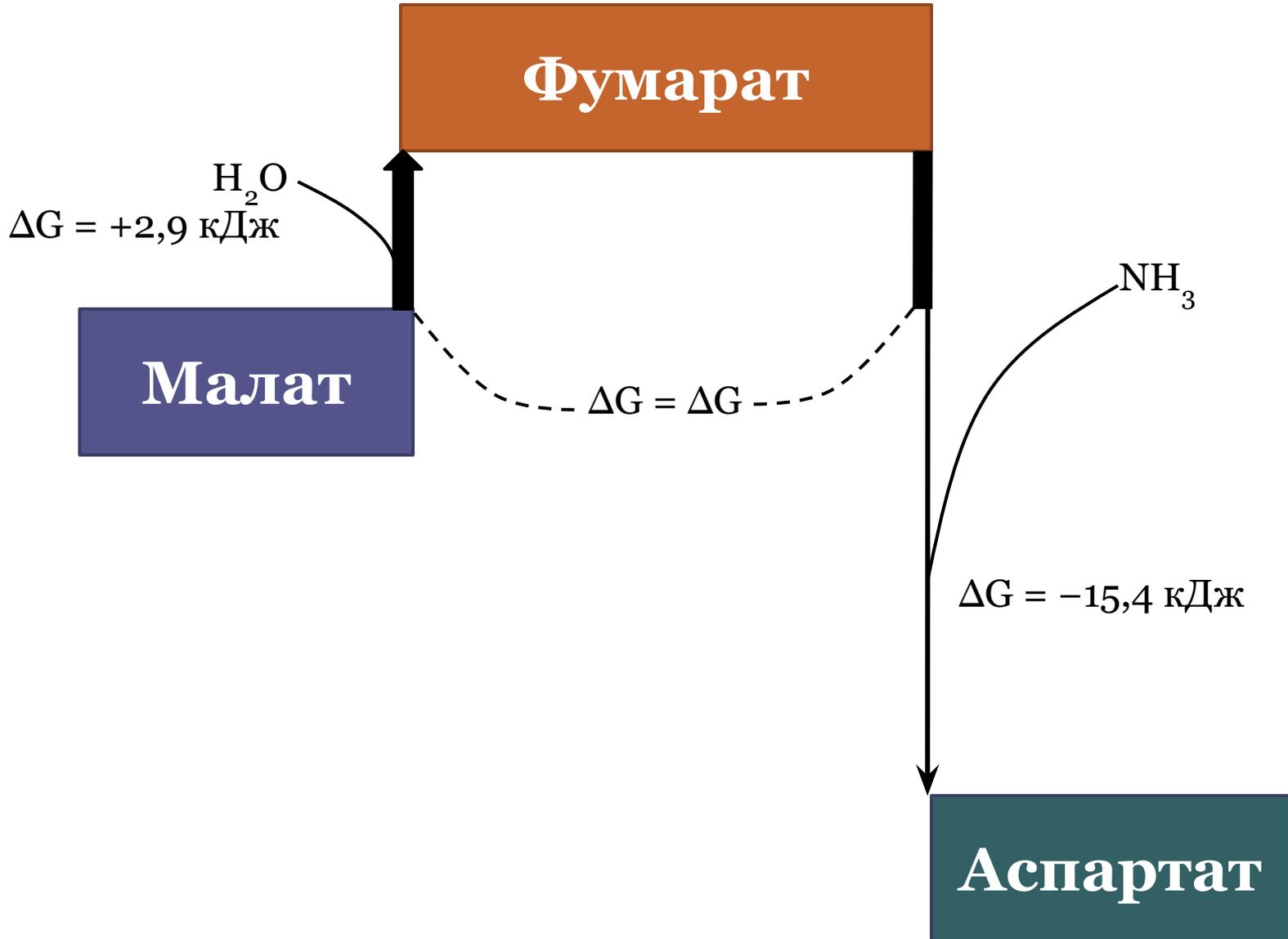
2. Растворение NaCl в воде

## Реакции обмена

**Экзэргонические** – реакции обмена, идущие с выделением энергии ( $\Delta G < 0$ ).

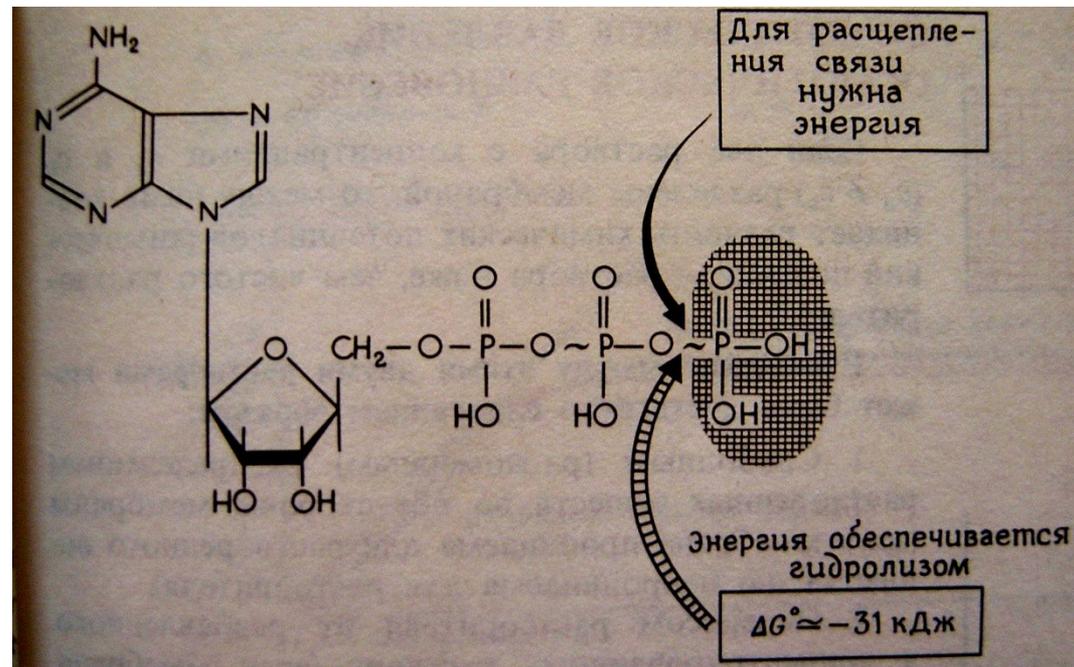
**Эндэргонические** – реакции обмена, идущие с потреблением энергии ( $\Delta G > 0$ ).

# Энергетическое сопряжение



# Макроэррги

Вещества	$G^{\circ}$ , кДж/моль
Креатинфосфат	42,70
Аргининфосфат	29,30
Фосфоенолпируват	54,05
Ацетилфосфат	43,90
$ATP \rightarrow ADP + P$	32,23
$ATP \rightarrow AMP + P \sim P$	36,00
$P \sim P \rightarrow P + P$	33,40
Ацетил-СоА	34,30



**СПАСИБО ЗА  
ВНИМАНИЕ!**