

**Химическая
термодинамика:
теоретическая основа
биоэнергетики**

Термодинамика - это отрасль науки, изучающая взаимные превращения различных видов энергии, связанные с переходом энергии в форме теплоты и работы.

Объектом термодинамического исследования есть термодинамическая система.

Система - совокупность объектов отделенных из окружающего мира реально существующими или воображаемыми поверхностями.

Системой может быть газ в сосуде, раствор реагентов в колбе, кристалл вещества или даже мысленно выделенная часть этих объектов.

По взаимодействию с окружающей средой термодинамические системы делят на:

открытые – обмениваются с окружающей средой веществом и энергией (например, живые объекты) $\Delta m \neq 0$, $\Delta E \neq 0$;

закрытые – обмениваются только энергией (например, реакция в закрытой колбе или колбе с обратным холодильником), наиболее частый объект химической термодинамики $\Delta m = 0$, $\Delta E \neq 0$;

изолированные – не обмениваются ни веществом, ни энергией и сохраняют постоянный объем (приближение – реакция в термостате) $\Delta m = 0$, $\Delta E = 0$.

Система называется **гетерогенной**, если в системе есть реальные поверхности раздела , отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам (насыщенный раствор с осадком),

Система называется **гомогенной** если таких поверхностей нет, (истинный раствор).

Гетерогенные системы содержат не менее двух фаз.

Первое начало термодинамики

Состояние системы – совокупность свойств системы, позволяющих определить систему с точки зрения термодинамики.

Свойства и состояние системы определяются ее физико-химическими параметрами.

В качестве термодинамических обычно выступают параметры которые могут быть измерены: температура, объем, концентрация.

Если система изменяет свои параметры, то в ней происходит **термодинамический процесс**.

Внутренняя энергия

Каждая термодинамическая система обладает определенным запасом энергии, которая называется **внутренней энергией**.

Внутренняя энергия системы ΔU - это общий запас энергии, который складывается из кинетической энергии движения ее составных частей (молекул, ионов, атомов, других частиц) и потенциальной энергии их взаимодействия без учета кинетической энергии системы в целом и потенциальной энергии ее положения

Величина внутренней энергии зависит от природы тела, его массы, химического состава и параметров, которые обуславливают состояние системы – давления, объема, температуры.

Запас внутренней энергии системы не исчерпаем и не поддается определению. Определена только внутренняя энергия атома водорода.

Для термодинамического анализа достаточно знать только прирост внутренней энергии.

$$\Delta U = U_{\text{конеч}} - U_{\text{начал}}$$

Первый закон термодинамики

1. Энергия не исчезает без следа и не возникает ни из чего, а только переходит из одного вида в другой в эквивалентном количестве.

3. Вечный двигатель первого рода невозможен, то есть периодически действующая машина, что дает работу, не расходуя энергии, невозможна.

Математическое выражение первого закона термодинамики:

$$Q = \Delta U + A$$

Подводимое к системе тепло идет на изменение внутренней энергии и на совершение работы.

Первый закон термодинамики при различных термодинамических процессах:

Изохорный - происходит при постоянном объеме
($V=\text{const}$) $A=p^*(V_2-V_1)$; $\Delta V=0$; $A=0 \rightarrow \mathbf{Q=\Delta U}$

Изобарный - происходит при постоянном давлении
($p=\text{const}$) $\mathbf{Q=\Delta U+p\Delta V}$

Изотермический- происходящий при постоянной температуре ($T=\text{const}$) $\Delta U=0 \rightarrow \mathbf{Q=A}$

Адиабатический- происходящий без обмена тепла с окружающей средой, система не получает тепла извне и не отдает его окружающей среде ($Q = 0$) – изолированная система $\mathbf{A=-\Delta U}$

Изобарный процесс ($p=\text{const}$)

$$Q=\Delta U+p\Delta V$$

$$Q=(U_2-U_1)+p(V_2-V_1) = U_2-U_1+pV_2-pV_1=\\(U_2+pV_2)-(U_1+pV_1)$$

$H \equiv U+pV$ – энтальпия – запас энергии при постоянном давлении, является функцией состояния, не зависит от пути процесса.

$Q=\Delta H$ – все подводимое к системе тепло идет на изменение энтальпии ($p=\text{const}$).

$$\Delta H = \Delta U+p\Delta V; \quad p\Delta V= \Delta nRT$$

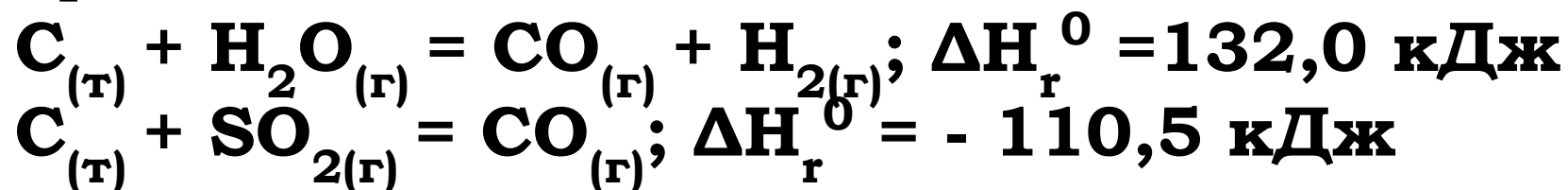
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Термохимические уравнения:

Термохимическими называют уравнения в которых кроме формул исходных веществ и продуктов реакции со стехиометрическими коэффициентами указаны соответственные этим уравнениям тепловые эффекты (изменение энтальпии).

В термохимических уравнениях обязательно указывают агрегатное состояние исходных веществ и продуктов реакции.

Стехиометрические коэффициенты в термохимических уравнениях могут быть дробными.



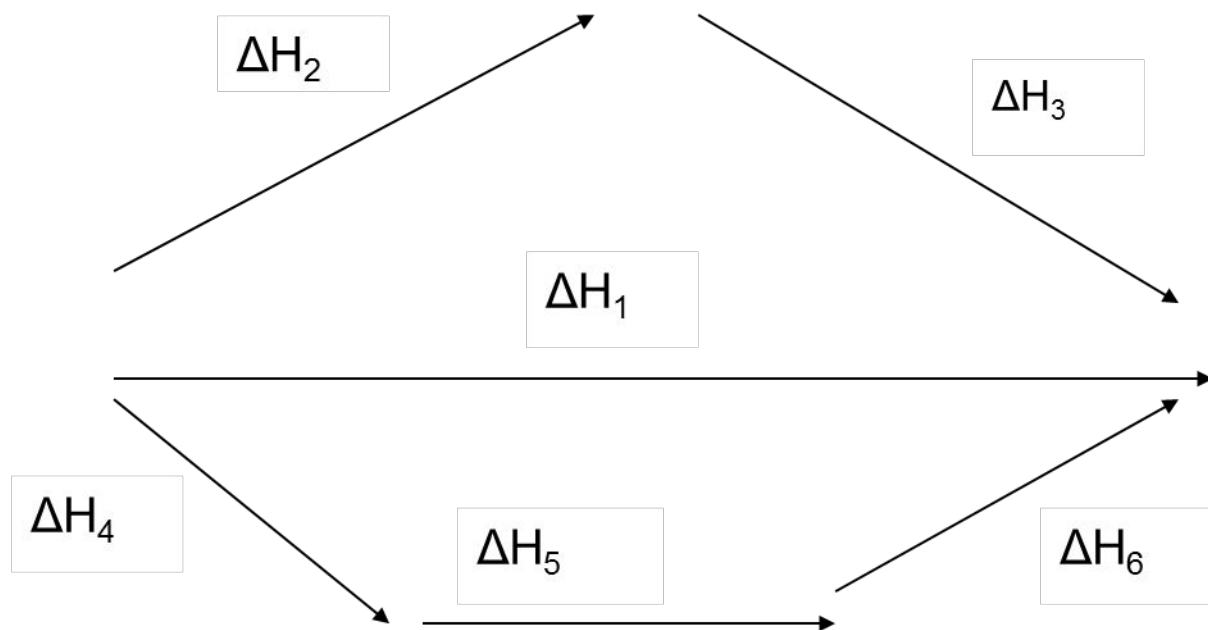
Тепловым эффектом химической реакции называют максимальное количество теплоты, которая выделяется или поглощается при постоянном объеме или давлении.

Тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях (ΔH_r°) это тепловой эффект измеренный при температуре 298,15K и давлении 101,3 кПа.

Тепловой эффект при стандартных условиях рассчитывают по стандартным теплотам образования и сгорания.

Закон Гесса:

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути (механизма) ее течения, а только определяется начальным и конечным состоянием системы.



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

Самостоятельно повторить
пять следствий закона Гесса

Второе начало термодинамики

Процессы могут быть:

Термодинамически обратимым называется процесс, который можно реализовать в прямом и обратном направлениях при этом система возвращается в исходное состояние через промежуточные состояния равновесия не оставляя изменений в окружающей среде.

Необратимыми называют процессы, при которых в результате прямого и следующего за ним обратного перехода в системе или окружающей среде возникают какие либо исчезающие изменения.

Теплота не может сама собой переходить от холодного тела к горячему, не оставляя изменений в окружающей среде.

Различные виды энергий стремятся превратиться в теплоту, а теплота, в свою очередь, стремится рассеяться, то есть теплоту нельзя полностью превратить в работу – закон деградации (рассеивания) энергии.

В изолированной системе энтропия всегда возрастает

Энтропия

1) Энтропия есть мерой рассеянной (обесцененной) энергии.

Чем больше величина энтропии тем меньшая часть энергии может превратиться в работу, то есть энтропия выступает как мера необратимости процесса.

Энтропия – функция состояния, ее изменение не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния системы

2) $S = \frac{Q}{T}$ - энтропия мера приведенного тепла (тепло, приходящееся на 1 град)

3) Энтропия- мера беспорядка, хаоса в системе.

Чем больше ΔT , тем беспорядочнее тепловое движение частиц, следовательно больше S
 $S_{\text{газообр.}} > S_{\text{жидк.}} > S_{\text{тверд.}}$

При абсолютном нуле частицы не двигаются
 $S=0$.

4) Энтропия- термодинамическая вероятность (W) существования системы.

$$S = k \ln W$$

Термодинамическая вероятность (W) – число микросостояний с помощью которого реализуется данное макросостояние.

В **изолированной системе** процесс протекает самопроизвольно только, если энтропия возрастает:

$$\Delta S \geq 0$$

В открытых и закрытых системах для определения самопроизвольности протекания процесса изменение энтропии и изменение внутренней энергии не являются критерием самопроизвольности → используют энергию Гиббса.

Свободная энергия Гиббса – функция состояния при **изобарно-изотермическом** процессе – это та часть энергии, которая может быть превращена в работу.

$$G = H - TS$$

$$G = U + pV - TS$$

$$\mathbf{G = \Delta H - T \Delta S}$$

Процесс протекает самопроизвольно при
 $\Delta G < 0$

(исключение: кинетические препятствия)

Химические реакции при **$\Delta G < 0$** – **экзергоническими**
(система совершает работу);

$\Delta G > 0$ – **эндергоническими**
(над системой совершается работа).

Химическое равновесие

Обратимая реакция - химическая реакция, которая при одних и тех же условиях может идти в прямом и в обратном направлениях.

Необратимой называется реакция, которая идет практически до конца в одном направлении.

Химическое равновесие - состояние системы, в котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

В состоянии химического равновесия

$$\Delta G = 0$$

Существует полезное соотношение, связывающее изменение свободной энергии Гиббса ΔG в ходе химической реакции с её константой равновесия K :

$$\Delta G = -RT \ln K.$$

Вообще говоря, любая реакция может быть рассмотрена как обратимая (даже если на практике она таковой не является). При этом константа равновесия определяется как

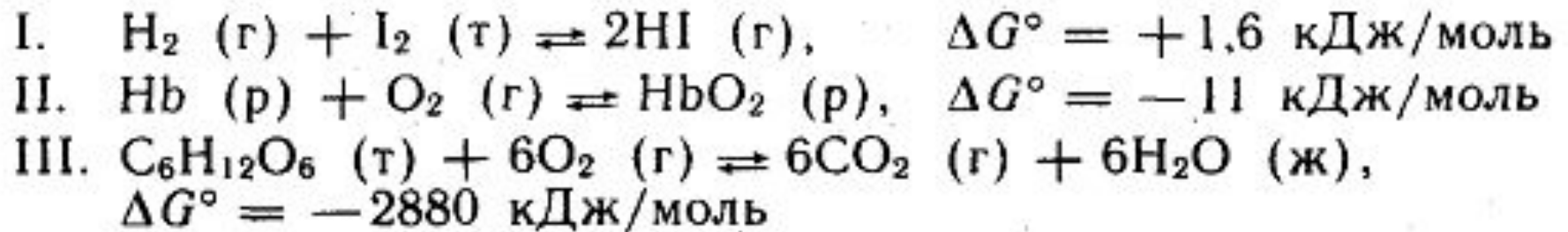
$$K = k_1 / k_{-1},$$

где k_1 — константа скорости прямой реакции,
 k_{-1} — константа скорости обратной реакции.

Если

$|\Delta G| \leq 10$ кДж/моль – реакция обратима

$|\Delta G| \gg 10$ кДж/моль – реакция необратима.



Реакции I и II – обратимы,

Реакция III – необратимы (при данных условиях)

Однако, например, реакция III окисление глюкозы кислородом становится обратимой в листьях растений при освещении.