

Тема лекции №1:

**Элементы химической
термодинамики. 1 и 2
законы
термодинамики.
Химическое
равновесие.**

Основы химической термодинамики

Изолированная система

$$\Delta m = 0 \quad \Delta E = 0$$

Закрытая система

$$\Delta m = 0 \quad \Delta E \neq 0$$

Открытая система

$$\Delta m \neq 0 \quad \Delta E \neq 0$$

Основы химической термодинамики

Экстенсивные параметры:

- масса (m)
- объём (V)
- энергия (E)
- энтропия (S)

Интенсивные параметры:

- давление (P)
- температура (T)
- плотность (ρ)

Функциями состояния являются следующие величины:

- Температура (T)
- Объем (V)
- Давление (P)
- Внутренняя энергия (U)
- Энтальпия (H)
- Энтропия (S)
- Свободная энергия Гиббса (G)

**Математическое выражение первого
начала термодинамики**

$$Q = \Delta U + W$$

При изохорном процессе $V = \text{const}$,

тогда $\Delta V = 0$,

$$\mathbf{W = P \times \Delta V, \text{ то } W = 0}$$

Уравнение I начала термодинамики

принимает вид:

$$\mathbf{Q_v = \Delta U_v}$$

При изобарном процессе $P = \text{const}$

$$H = U + PV$$

$$Q_p = H_2 - H_1$$

$$Q_p = \Delta H$$

***I закон термодинамики для
изобарных процессов***

$$\Delta H_p = \Delta U + P\Delta V$$



ЗАКОН ГЕССА

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме или давлении не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы

Стандартные условия

$$***T = 298 K***$$

$$***P = 1,013 \times 10^5 \text{ Н/м}^2***$$

Первое следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^0 = \sum_n \Delta H^0_{298 \text{ обр. пр.р.}} - \sum_n \Delta H^0_{298 \text{ обр. исх. в-в.}}$$

Второе следствие из закона Гесса

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0 = \sum n \Delta H_{298 \text{ сгор. исх. в-в.}}^0 - \sum n \Delta H_{298 \text{ сгор. пр. р.}}^0$$

Первое начало термодинамики к живым организмам

$$\Delta U = 0, \text{ тогда}$$

$Q = W - I$ закон термодинамики для открытых систем

Все виды работ в организме совершаются за счет эквивалентного количества энергии, выделяющейся при окислении питательных веществ

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

$$S = f(Q)$$

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ 2-ГО
НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ**

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

$$[S] = \text{Дж/К},$$

$$[\Delta S] = \text{Дж/моль} \times \text{К}$$

**Условие самопроизвольного протекания
процессов в изолированной системе**

$$\Delta S > 0$$

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ

2-ГО

ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

$$\Delta S \geq 0$$

РАСЧЁТ ЭНТРОПИИ РЕАКЦИИ

$$\Delta S^0_{298} = \sum n \times S^0_{\text{прод. р-ции}} - \sum n \times S^0_{\text{исх. в-}}$$

В

Энергия Гиббса

Условие возможности протекания реакции в прямом направлении без затраты энергии

$$\Delta G < 0$$

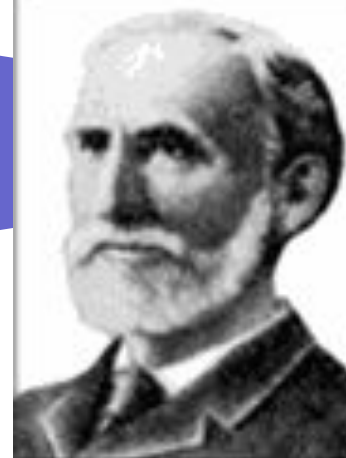
$\Delta G > 0$, то реакция неосуществима в прямом направлении

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

Расчёт изменения свободной энергии Гиббса

$$\Delta G^0 = \sum n \Delta G^0_{298 \text{ обр. пр.р.}} - \sum n \Delta G^0_{298 \text{ обр. исх. в-в.}}$$

УРАВНЕНИЕ ГИББСА



$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ ГИББСА

1) $\Delta G^0 < 0$, если $\Delta H^0 < 0$, $\Delta S^0 > 0$

2) $\Delta G^0 < 0$, если $\Delta H^0 < 0$, $\Delta S < 0$ при низких температурах и ΔS – очень мало

$$|\Delta H| > |T\Delta S|$$

3) $\Delta G^0 < 0$, если $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$ - при высоких температурах, $|T\Delta S| > |\Delta H|$

**Химические реакции, протекающие в
организме при $\Delta G < 0$
называют *экзергоническими***

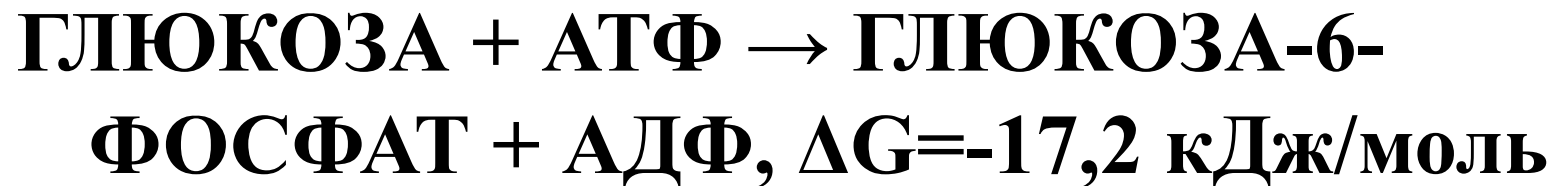
**Реакции, в которых $\Delta G > 0$ и над системой
совершается работа, наз. *эндергоническими***

Глюкоза → глюкоза–6-фосфат,

$$\Delta G^0 = 13,4 \text{ кДж/моль}$$



$\Delta G^0 = 13,4 - 30,6 = -17,2 \text{ кДж/моль}$



ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

$$K_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

[C], [D], [A], [B] – равновесные концентрации
веществ, моль/л

c, d, a, b – стехиометрические коэффициенты
реакции

*Выражение константы равновесия
через парциальное давление*

$$K_p = \frac{P^c_C \times P^d_D}{P^a_A \times P^b_B}$$

Признаки истинного равновесия

- 1) Равенство скоростей прямой и обратной реакции;
- 2) Сохранением своего состояния во времени при отсутствии внешних воздействий;
- 3) Минимальным значением энергии Гиббса G_{\min} и максимальным значением энтропии S_{\max} ;

Уравнение изотермы химической реакции
при стандартных условиях

$$\Delta G^0 = -2,3RT \times \lg K_c$$

K_c - константа равновесия реакции

*УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ
РЕАКЦИИ*

$$\Delta G = 2,3RT \times \lg \frac{\Pi_c}{K_c}$$

АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ

ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

-если $K_c > P_c$, то $\Delta G < 0$, равновесие сдвинуто в сторону прямой реакции, ;

если $K_c < P_c$, то $\Delta G > 0$, равновесие сдвинуто в сторону обратной реакции;

если $K_c = P_c$, то $\Delta G = 0$, наблюдается
химическое равновесие

Равнение изобары реакции

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Уравнение изобары химической реакции

после интегрирования

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^0 (T_2 - T_1)}{2,3R(T_1 \times T_2)}$$