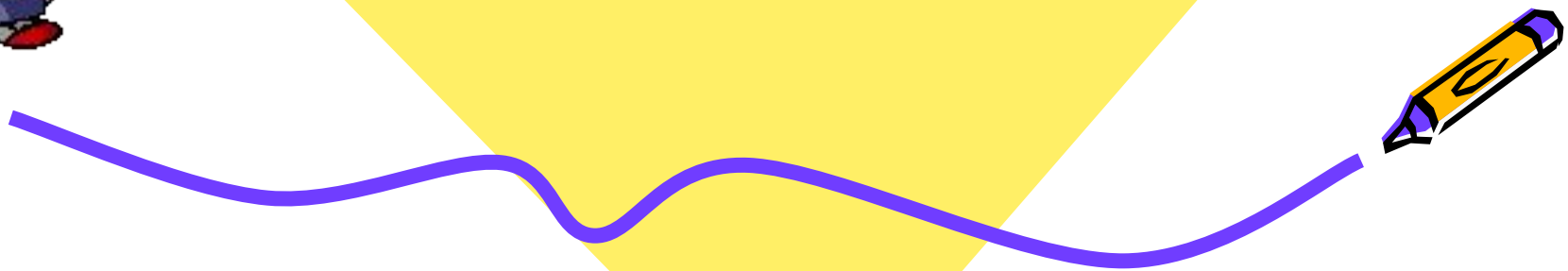
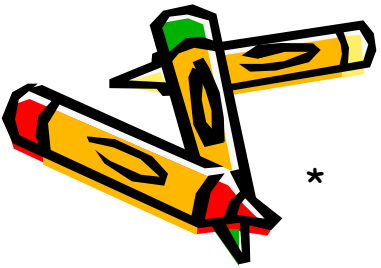
Основы химической термодинамики



*

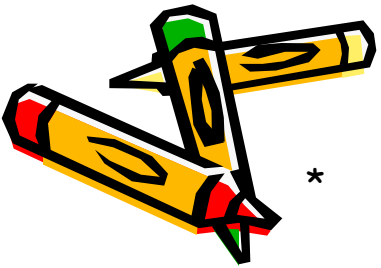
Термодинамика – это наука о взаимных превращениях различных видов энергии друг в друга, а также о формах передачи энергии в виде теплоты и работы.

Классическая термодинамика рассматривает вещество с точки зрения изменения макроскопических свойств, таких как давление, температура, объем, потенциал и т. п.



Система – это совокупность материальных объектов (тел), ограниченных мысленными или реально существующими границами от окружающей среды.

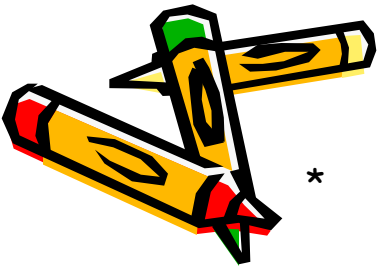
Примеры: газ в сосуде, клетка, орган, растение…



Системы бывают:

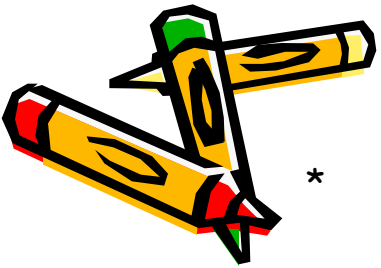
- **открытые**, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- **закрытые**, в которых существует обмен энергией, но нет обмена веществом;
- **изолированные**, в которых нет обмена ни энергией, ни веществом.

Живые организмы являются открытыми системами.



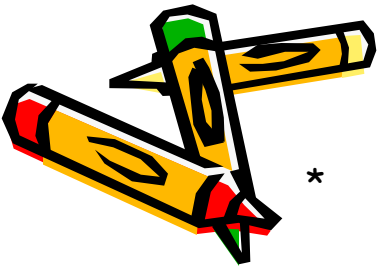
Две группы **параметров** характеризуют состояние любой т/д с-мы:

- **Интенсивные** т/д параметры (давление, температура, вязкость и др.), не зависящие от массы или числа частиц в с-ме;
- **Экстенсивные** т/д параметры (масса, объём, внутренняя энергия), зависящими от массы или числа частиц в с-ме.



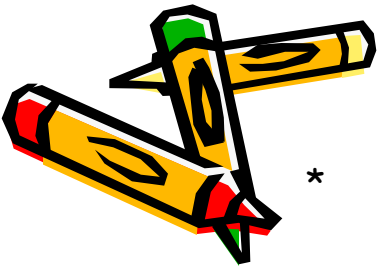
Наряду с параметрами состояния используют **функции состояния** (энергию, энтальпию, энтропию…). Функции состояния рассчитывают исходя из параметров, описывающих данное состояние с-мы, это всегда экстенсивные величины.

Изменение параметров т/д с-мы называется **термодинамическим процессом**.



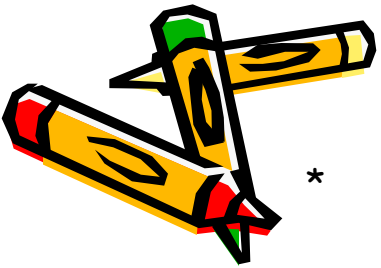
Состояние с-мы характеризуется значением параметров и функций состояния (T, p, V и т.д.), процесс характеризуется изменением или постоянством параметров и функций.

Жизнедеятельность человека протекает при постоянстве температуры и давления, т. е. при **изобарно-изотермических условиях** (p,T - const).

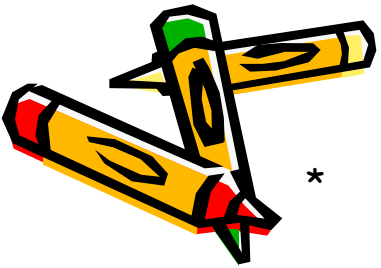


Для описания движения материи в живых организмах, используется:

- **Энергия** – общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи.
- **Энтропия** – т/д функция, характеризующая меру неупорядоченности системы, (неоднородности расположения ее частиц).



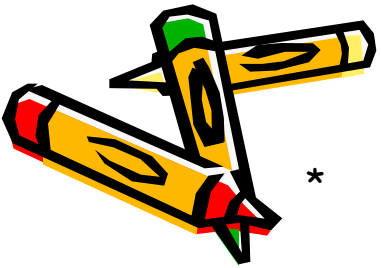
- **Информация** – мера организованности системы, т. е упорядоченности расположения и движения ее частиц.



Первый закон т/д:

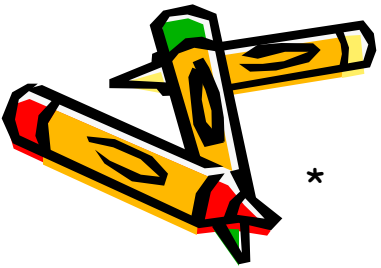
1) энергия не исчезает и не возникает из ничего, а только превращается из одного вида в другой в строго эквивалентных соотношениях.

2) т/д система может совершать работу только за счёт своей внутренней энергии или каких-либо внешних источников энергии.



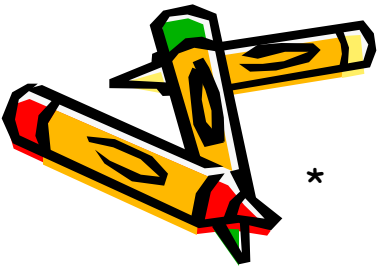
3) если к закрытой системе подвести теплоту Q, то эта энергия расходуется на увеличение внутренней энергии системы ΔU и на совершение системой работы A против внешних сил окружающей среды:

$$Q = \Delta U + A$$



Теплота Q – это форма беспорядочного (теплового) движения образующих тело частиц (в Дж или кал).

Работа А – это форма передачи энергии в виде упорядоченного движения.



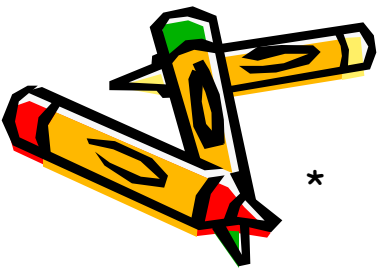
При p,T – const:

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

$$Q = \Delta U + A = (U_{кон} - U_{нач}) + p \cdot (V_{кон} - V_{нач}) =$$

$$= (U_{кон} + p \cdot V_{кон}) - (U_{нач} + p \cdot V_{нач}) =$$

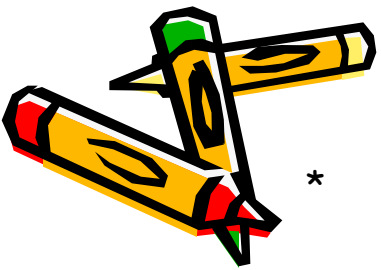
$$= H_{кон} - H_{нач} = \Delta H$$



Энтальпия H – это т/д функция, характеризующая энергетическое состояние системы при изобарно-изотермических условиях (p,T – const).

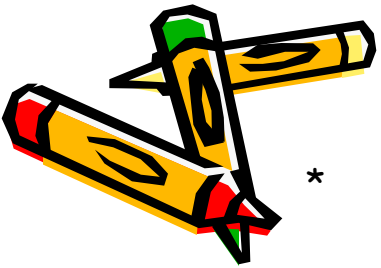
Раздел т/д, изучающий энергетические эффекты процессов – **термохимия**.

Тепловой эффект реакции – это количество энергии, которое выделяется или поглощается в результате реакции.



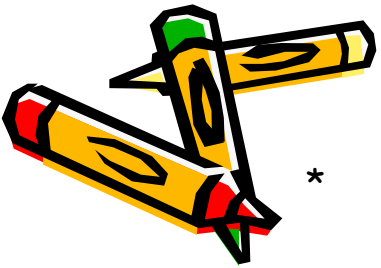
*

- **Экзотермические процессы** сопровождаются выделением энергии из системы в окружающую среду, $\Delta H<0$.
- **Эндотермические процессы** сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды, $\Delta H>0$.



В т/д для оценки энергетического состояния веществ используются значения стандартных энтальпий образования этих веществ ΔH^0 (ΔH в с. у.: p=101,3 кПа и T=298 К).

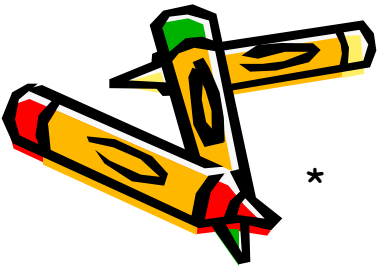
Для простых веществ $\Delta H^0=0$, для сложных ΔH^0 равна энтальпии реакции получения 1 моль этого вещества из простых веществ при с. у.



$$H_{2(г)} + ½\ O_{2(г)} = H_2O_{(ж)}$$

$$\Delta H^0_{р\text{-}ии} = \Delta H^0_{обр}(H_2O_{(ж)})$$

Закон Гесса: энтальпия реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути, по которому протекает реакция.

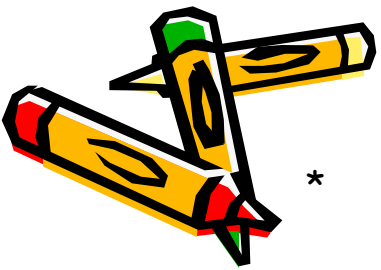


$$C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(Г)};\quad \Delta H^0$$

$$C_{(тв)} + ½\ O_{2(г)} = CO_{(Г)};\quad \Delta H_1^{\ 0}$$

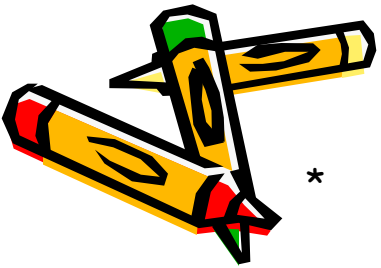
$$CO_{(г)} + ½\ O_{2(г)} = CO_{2(Г)};\quad \Delta H_2^{\ 0}$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_1^{\ 0} + \Delta H_2^{\ 0}$$



Первое следствие закона Гесса:

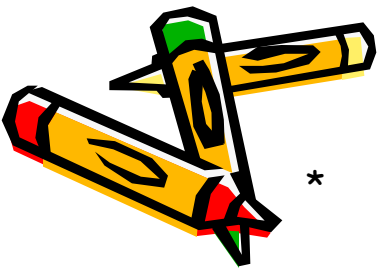
энтальпия реакции равна разности алгебраической суммы $\Delta H^0_{обр}$ всех продуктов реакции и алгебраической суммы $\Delta H^0_{обр}$ всех исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов



Для реакции

$$aA + вB = dD + cC$$

$$\Delta H^0_{р\text{-}ии} = \{d\Delta H^0(D) + c\Delta H^0(C)\} - \{a\Delta H^0(A) + b\,\Delta H^0(B)\}$$



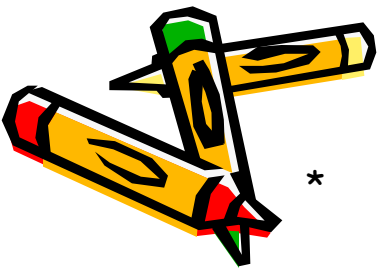
Второе следствие закона Гесса:

энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но с противоположенным знаком.

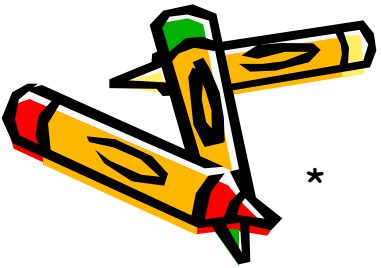
$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(Г)};\quad \Delta H^0_1$$

$$2NH_{3(Г)} = N_{2(г)} + 3H_{2(г)};\quad \Delta H^0_2$$

$$\Delta H^0_1 = -\ \Delta H^0_2$$



В медицине энергетическую характеристику продуктов питания принято выражать в калориях (1 калория = 4,18 Дж) и рассчитывать не на 1 моль, а на 1 г пищи, так как пища обычно представляет собой смесь питательных веществ сложного состава.

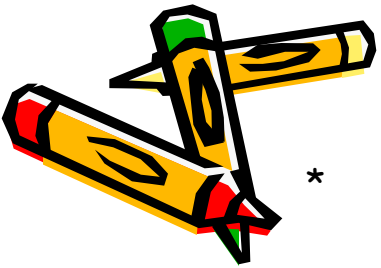


Для определения калорийности пищи пользуются выражением

Q = Q(белка) + Q(жира) + Q(углеводов)

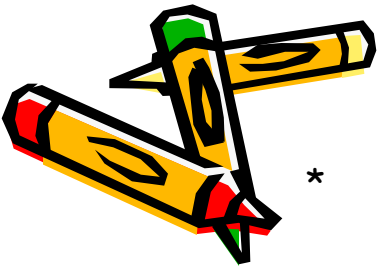
и табличными значениями удельных теплот полного ок-ия веществ в усл. организма:

условный белок – 17 кДж/г (4,1 ккал/г);
условный жир – 39 кДж/г (9,3 ккал/г);
углеводы – 17 кДж/г (4,1 ккал/г).



обобщенной т/д функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно-изотермических условиях является **энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал, свободная энергия Гиббса)**:

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

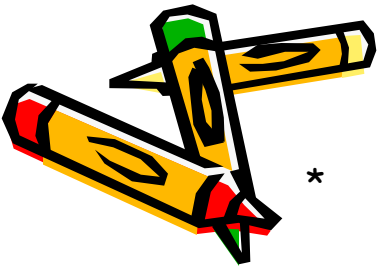


Изменение энергии Гиббса в результате любого процесса определяется только конечным и начальным состоянием системы, независимо от пути процесса:

$$\Delta G = G_{кон} - G_{нач}$$

В стандартных условиях используют стандартную энергию Гиббса образования этих веществ G^0.

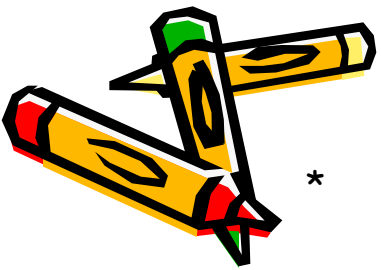
Для простых веществ $\Delta G^0 = 0$.



Для реакции

$$aA + вB = dD + cC$$

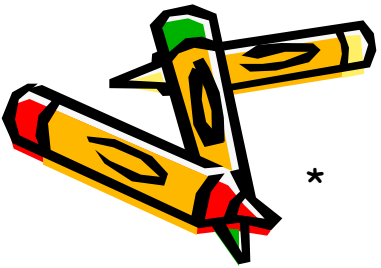
$$\Delta G^0_{р\text{-}ии} = \{d\Delta G^0(D) + c\Delta G^0(C)\} - \{a\Delta G^0(A) + b\,\Delta G^0(B)\}$$



ΔG для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений по уравнению:

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

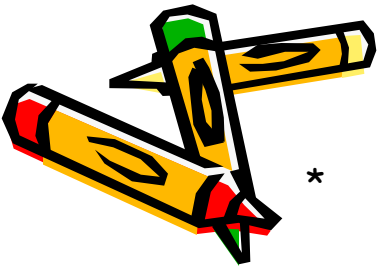
ΔG характеризует возможность самопроизвольного протекания процессов (второй закон т/д).



Второй закон термодинамики:

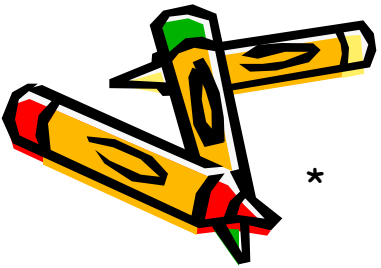
в системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т. е. $\Delta G<0$.

$\Delta G<0$ говорит только о т/д возможности протекания данного процесса и ничего не говорит о скорости процесса и необходимых условиях для его начала.



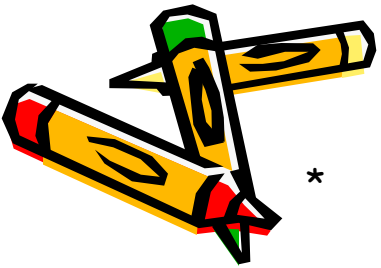
Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, называют **экзэргоническими реакциями**, они могут совершаться самопроизвольно.

Биохимические реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, называют **эндэргоническими реакциями**, они не возможны без внешнего подвода энергии.



*

Чтобы в живых системах протекали эндэргонические реакции, необходимо, чтобы они были сопряжены с экзэргоническими реакциями. Такое сопряжение возможно, если обе реакции имеют какое-либо общее промежуточное соединение и на всех стадиях сопряженных реакций суммарный процесс характеризуется отрицательным значением изменения энергии Гиббса.



Например, эндэргоническая реакция

глюкоза+фруктоза = сахароза +H_2O,

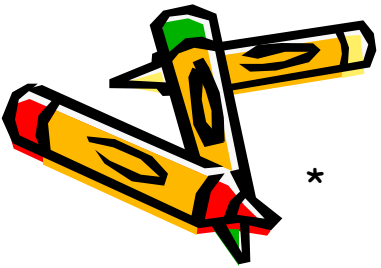
$\Delta G>0$

протекает только с экзэргонической реакцией гидролиза АТФ:

глюкоза+фруктоза+АТФ =

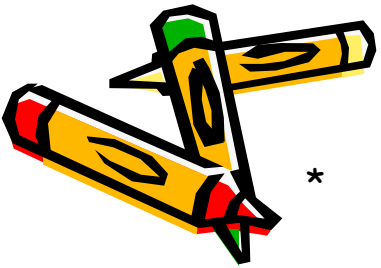
=сахароза +H_2O+АДФ + Ф,

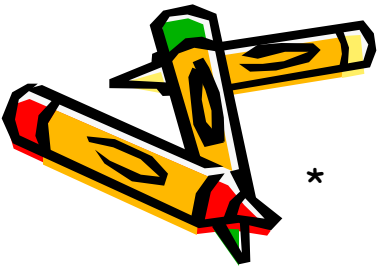
$\Delta G<0$



особенности протекания обратимых биохимических реакций:

1. стремление достичь динамического равновесия (равенства скоростей прямой и обратной реакций;
2. энергетическая выгодность ($\Delta G<0$);



3. отсутствие изменений величин параметров и функций состояния системы: концентрации реагентов, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса).

4. многостадийность (вероятность протекания отдельных стадий выше, чем процесса в целом)