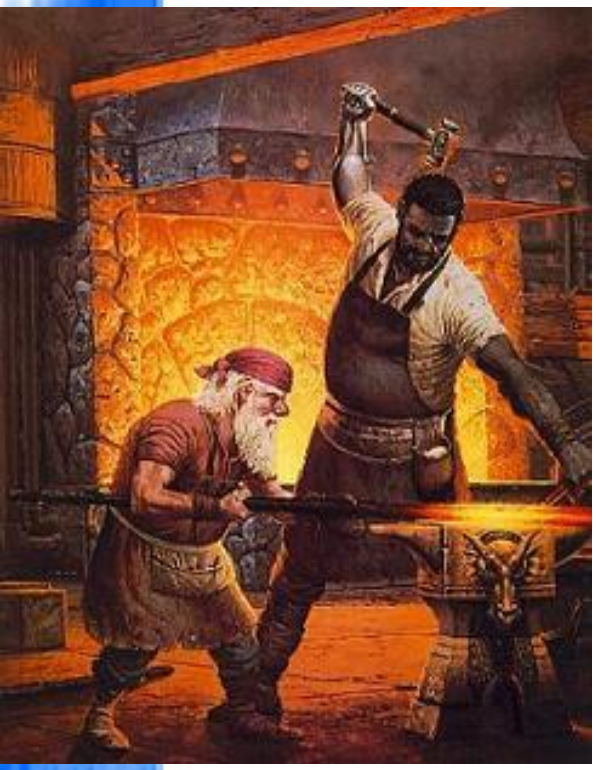
Запорожский государственный медицинский университет
Кафедра физколлоидной химии

# Термодинамика

# ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ

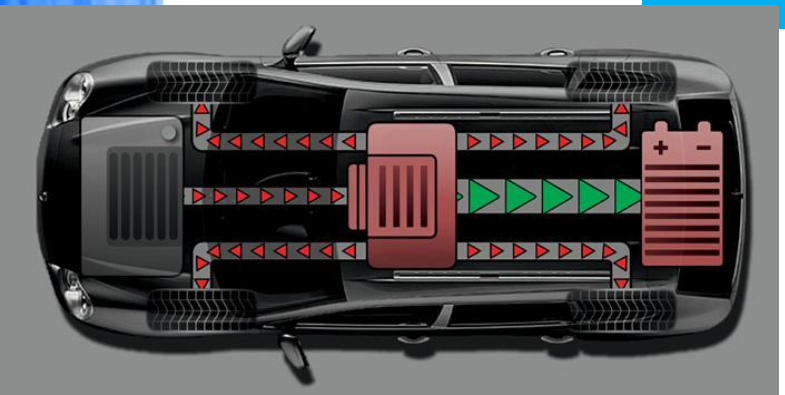
Тепловая энергия – форма энергии, связанная с движением атомов, молекул или других частиц, из которых состоит тело. Тепловая энергия — это суммарная кинетическая энергия структурных элементов вещества.

# ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ



**Механическая** энергия может переходить в тепловую энергию и *обратно*.

***Превращение механической энергии в тепловую и обратно совершается всегда в строго эквивалентных количествах***.



В этом и состоит суть первого начала термодинамики.

# *Термодинамика*

**Термодинамика –** раздел физики, изучающий соотношения и превращения теплоты и других форм энергии.

Термодинамика изучает:

1) переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой;

2) энергетические эффекты, сопровождающие различные процессы, их зависимость от условия протекания процессов;

3) возможность, направление и пределы протекания самопроизвольного течения самих процессов.

**Термодинамика** — наука, изучающая взаимные превращения различных видов энергии, связанные с переходом энергии в форме теплоты и работы.

**Термодинамика позволяет:**

1) рассчитать тепловые эффекты различных процессов;

2) предсказывать, возможен ли процесс;

3) указывать, в каких условиях он будет протекать;

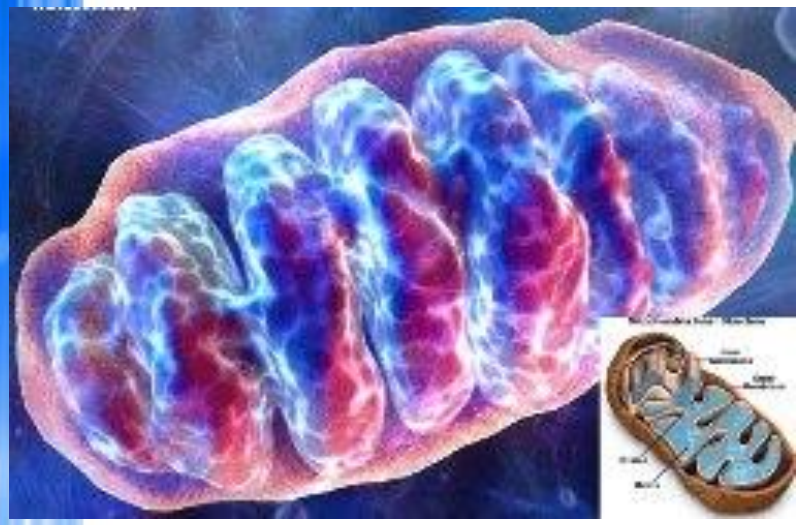
4) рассматривать условия химических и фазовых равновесий;

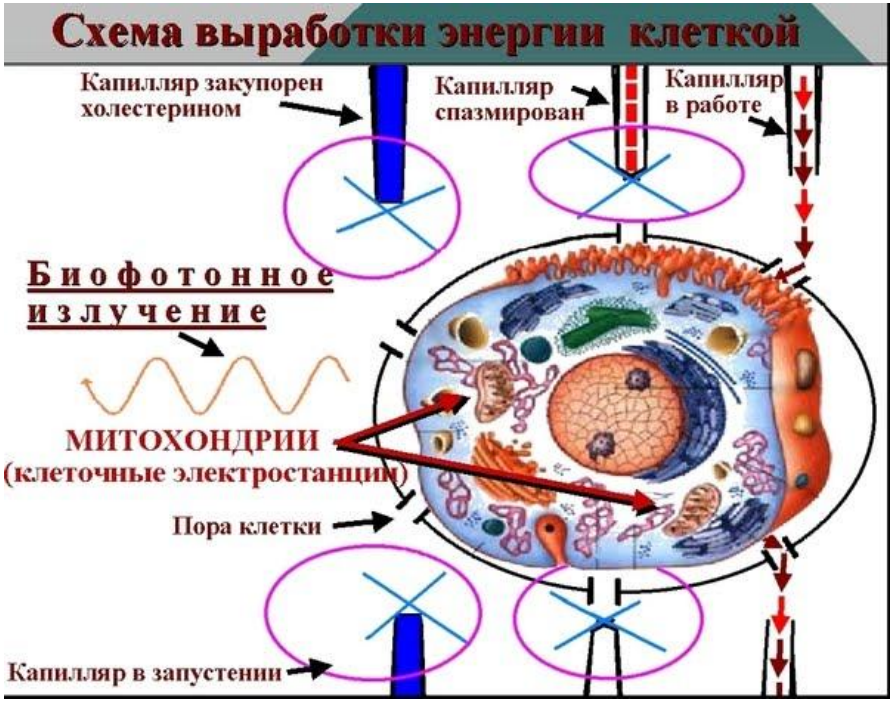
5) сформировать представление о энергетическом балансе организма

# *Приложение термодинамики к биологической материи*

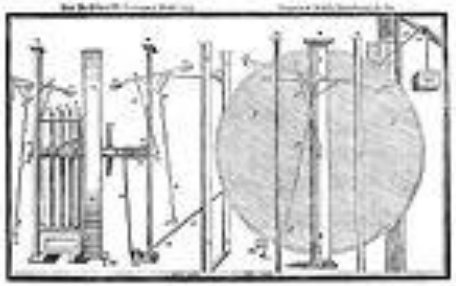
**Биоэнергетика - раздел термодинамики, изучающий биосистемы.**

- **Биоэнергетика** — раздел биохимии, изучающий энергетические процессы в клетке.





# Термохимия



**Термохимия** - это раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических процессов.

Изобарные процессы – проходят при постоянном давлении (p=const).

Изохорными называют процессы проходящие при постоянном объеме (V=const).

Изотермические процессы характеризутся постоянной температурой (T=const).

# ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ

**Система — это совокупность материальных объектов, отделённых от окружающей среды.**

**Окружающая среда — остальная часть пространства.**

**Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни массой, ни энергией.**

**Закрытая система — обменивается со средой лишь энергией,**

**Открытая система — обменивается с окружающей средой и массой, и энергией.**

**Гомогенная система - все её компоненты находятся в одной фазе и нет поверхностей раздела,**

**Гетерогенная система - состоит из нескольких фаз.**

**Фаза — часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделённая поверхностью раздела.**

**Энергия — количественная мера определённого вида движения материи.**

**Термодинамическими параметры :**
**экстенсивные и интенсивные.**

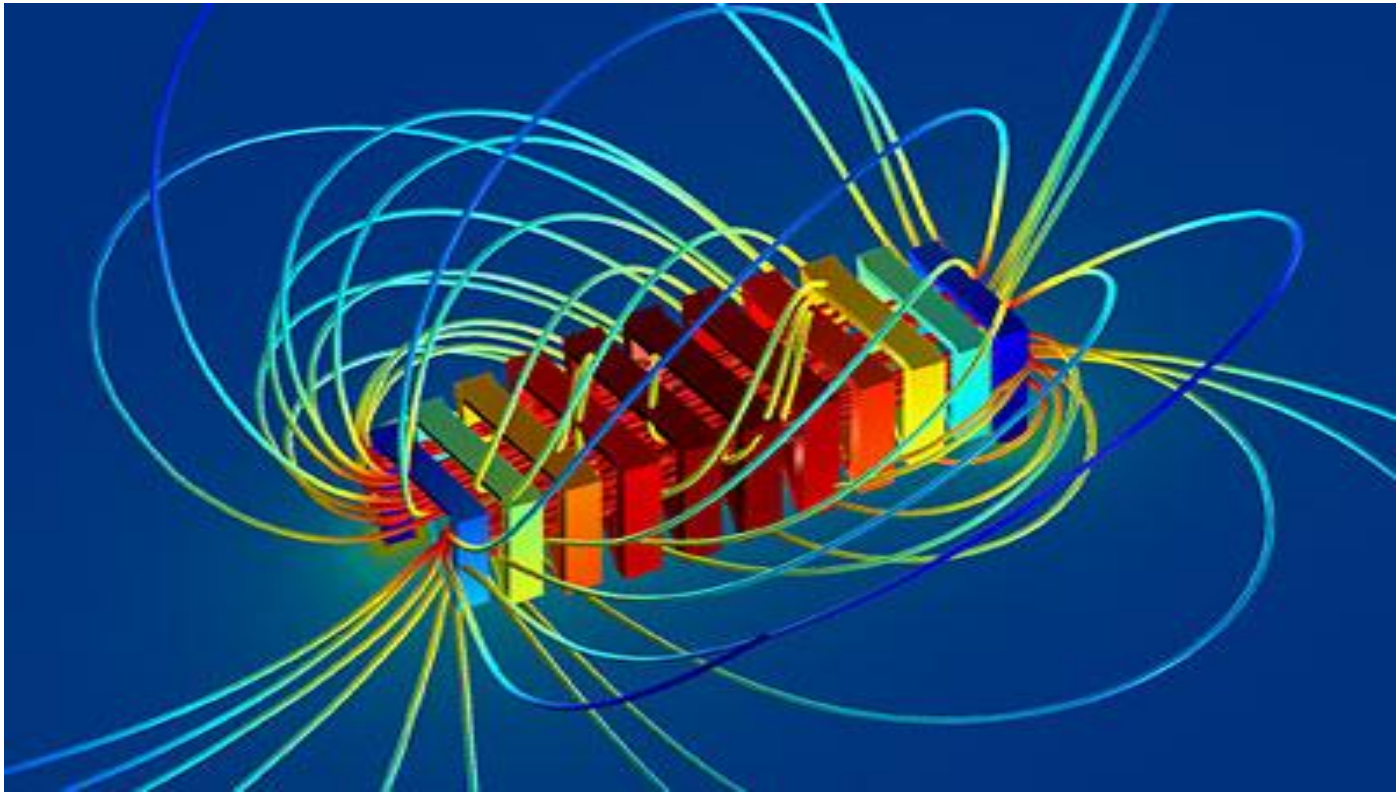
**Если система изменяет свои параметры, то в ней происходит термодинамический процесс.**

**Термодинамические функции состояния –**
**функции, зависящие от состояния системы, а не от пути и способа, которым это состояние достигнуто. Это:**

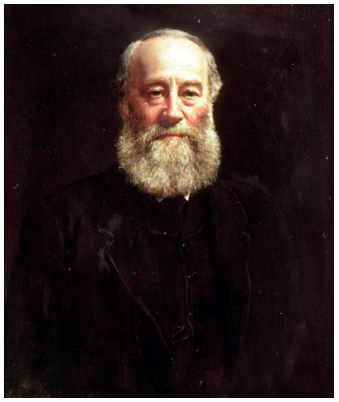
**внутренняя энергия (U),**
**энтальпия (H),**
**энтропия (S)**
**свободная энергия Гиббса (G)**
**свободная энергия Гельмгольца (F)**

# Нулевой закон термодинамики

*Если каждая из двух термодинамических систем находится в тепловом равновесии с некоторой третьей, то они находятся в тепловом равновесии друг с другом.*



# 1-й закон термодинамики



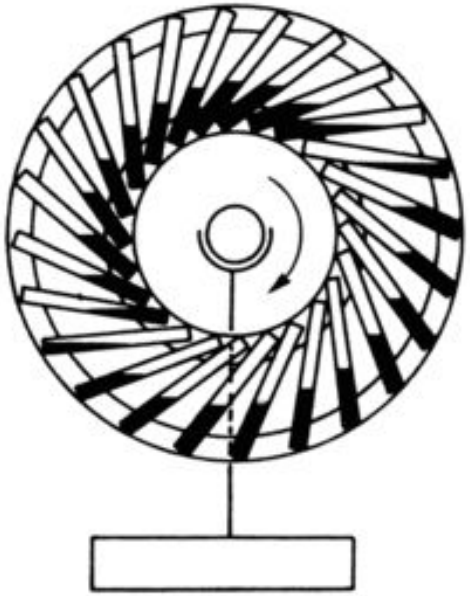
**1-й закон термодинамики – это закон сохранения энергии. Впервые он был сформулирован Ломоносовым (1744г.) затем подтвержден работами Гесса (1836 г.), Джоуля (1840 г.), Гельмгольца (1847 г.).**

***Формулировки 1-го закон термодинамики:***

**I. Энергия не возникает и не исчезает, а переходит из одной формы в другую, количественно не изменяясь.**

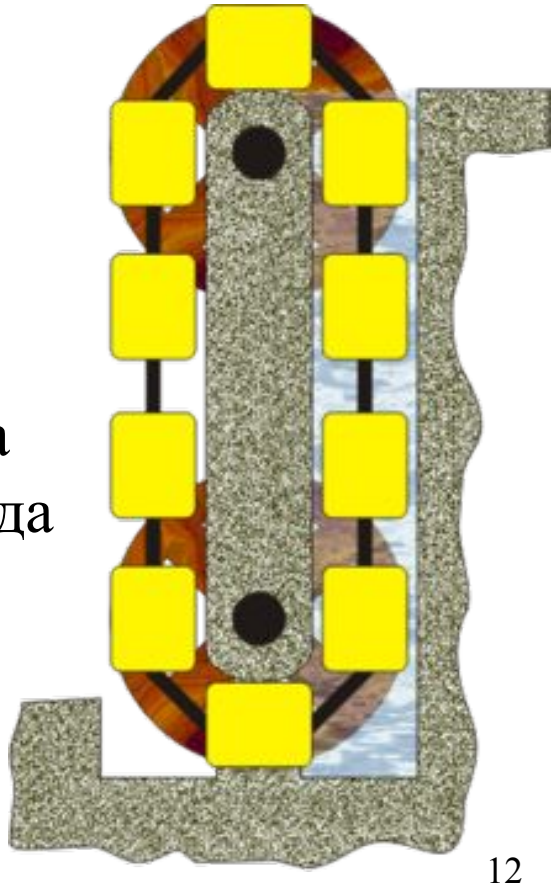
# 1-й закон термодинамики

**II. Невозможно создать перпетум-мобиле, или двигатель первого рода, т.е. осуществлять работу, не затрачивая энергии.**



Индийский или арабский вечный двигатель с небольшими косо закреплёнными сосудами, частично наполненными ртутью

Конструкция вечного двигателя, основанного на законе Архимеда



# 1-й закон термодинамики

**III. Теплота, подведенная к системе (или выделенная ею) расходуется на изменения внутренней энергии системы и совершение работы.**

$$Q=\Delta U+A$$

**где Q – количество теплоты, ΔU – изменение внутренней энергии системы, A – работа.**

**Внутренняя энергия U – это полная энергия системы, которая состоит из энергии движения молекул, атомов, энергии связей и др.**

# 1-й закон термодинамики

**IV. Увеличение внутренней энергии системы равно теплоте, которую система получает извне, за исключением работы, которую совершила система против внешних сил.**

**Это еще одна формулировка I-го закона термодинамики.**

# 1-й закон термодинамики

$$A = p \Delta V$$

**Для изохорного процесса:**

$A=0$ и $Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$

**Для изобарного:** $Q_p = \Delta U + p\Delta V$

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

или $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$

$U + pV = H$ (энтальпия)

таким образом $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

теплосодержание системы

$+\Delta H$ - соответствует поглощению теплоты системой

$-\Delta H$ – выделение теплоты системой

# Природа теплового эффекта химических реакций. Термохимические уравнения.

**Тепловой эффект химической реакции** - это количество теплоты, которая поглощается или выделяется во время реакции, отнесенное к числу молей.

**Стандартным тепловым эффектом реакции $\Delta H_o$** называется такой эффект, который возникает в стандартных условиях

p=101,3 кПа, T=298K, (x) = моль.

**Теплотой образования** вещества является тепловой эффект реакции образования одного моля сложного вещества из простых:

$$H_{2г} + ½\, O_{2г} = H_2O_{ж}$$

# Природа теплового эффекта химических реакций. Термохимические уравнения.

***Энтальпией сгорания*** называется тепловой эффект реакции взаимодействия 1 моля вещества с кислородом с образованием высших устойчивых оксидов:

$$C_{граф.} + O_{2г} = CO_{2г}$$

В 1780 г. был сформулирован закон Лавуазье-Лапласа:

**Тепловой эффект разложения сложного соединения на простые численно равен тепловому эффекту образования этого вещества из простых веществ с противоположным законом.**

$$Ca_т + ½O_2 = CaO_т + Q_1$$
$$CaO_т = Ca_т + ½O_{2г} - Q_2$$
$$Q_1 = -Q_2 = 635кДж/моль$$

# Закон Гесса

В 1840 г. Н. Г. Гесс сформулировал закон постоянства суммы тепла:

***Тепловой эффект реакции не зависит от пути перехода реакции, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.***

Например: $PbSO_4$ можно получить разными путями:

1. $Pb + S + 2O_2 = PbSO_4 + 919$ кДж/моль

2. $Pb + S = PbS + 94.3$ кДж/моль

   $PbS + 2O_2 = PbSO_4 + 825.4$ кДж/моль

   919 кДж/моль

3: $Pb + 1/2O_2 = PbO + 218,3$ кДж/моль

   $S + 3/2O_2 = SO_3 + 396,9$ кДж/моль

   $PbO + SO_3 = PbSO_4 + 305,5$ кДж/моль

   919,7 кДж/моль.

# Закон Гесса

Тепловые эффекты реакций в термохимии рассчитывают, используя следствия из закона Гесса.

**I-е следствие:** тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с соответствующими стехиометрическими коэффициентами.

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \Sigma n_i \Delta H^o_{\text{обр. прод.}} - \Sigma n_i \Delta H^o_{\text{обр. исх. вещ.}}$$

# Закон Гесса

**II-е - следствие:** тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, взятых с учётом стехиометрических коэффициентов реакции:

$$\Delta H_{реакции} = \Sigma n_i \Delta H^o_{сгор\ исх.в} - \Sigma n_i \Delta H^o_{сгор\ прод.р.}$$

## Например для реакции:

$$nA + mB = gC + pD$$

$$\Delta H = (g\Delta H^o_{обр}\ C + p\Delta H^o_{обр}\ D) - (n\Delta H^o_{обр}\ A + m\Delta H^o_{обр}\ B)$$

$$\Delta H = (n\Delta H^o_{сгор}\ A + m\Delta H^o_{сгор}\ B) - (g\Delta H^o_{сгор}\ C + p\Delta H^o_{сгор}\ D)$$

# Закон Гесса

**III - следствие:** Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком:

$$\Delta H_{пр} = -\Delta H_{обр}$$

В термохимических уравнениях обозначают агрегатное состояние вещества:

**$H_2$ г ,  $O_2$ г  $H_2O$ ж,  Ст**

# Исследование термохимических расчетов для энергетической характеристики биохимических процессов

В приложении к живому организму закон сохранения энергии можно сформулировать так :

**Количество теплоты, которое выделяется в организме при усвоении пищи используется на компенсацию затраты теплоты в окружающую среду и на совершаемую организмом работу А.** т. е.

$$Q = q + A$$

# Исследование термохимических расчетов для энергетической характеристики биохимических процессов

Предполагается, что теплозатрата организма человека при условии умеренного климата в среднем равна **7100 кДж** в сутки.

Если при этом добавить работу А=2500-3340 кДж эквивалентное совершенной организмом механической работе, получим суточную затрату энергии порядка **9600-10450 кДж.**

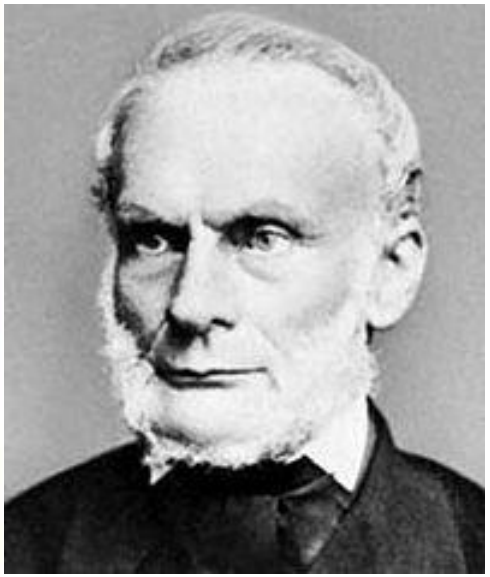
Если совершается физическая работа, затрата энергии увеличивается до **25000** кДж в сутки. Эта затрата энергии должна восполняться с помощью пищевых продуктов.

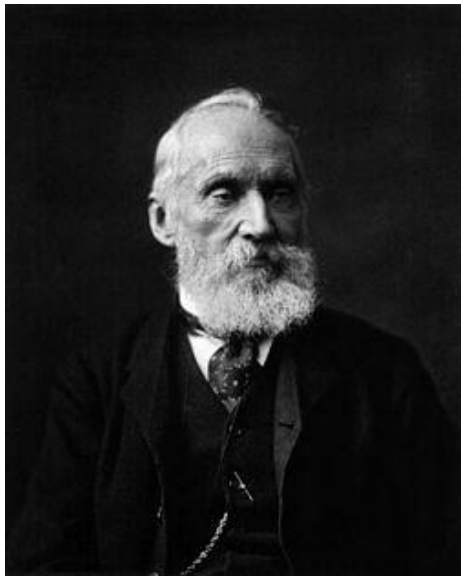
# Исследование термохимических расчетов для энергетической характеристики биохимических процессов

Энергию дают, в основном, жиры, белки, углеводы: **39 кДж/г, 18 кДж/г, 22 кДж/г** соответственно.

Несмотря на разный механизм термохимических и биохимических реакций, образуются одинаковые количества продуктов: $CO_2$ и $H_2O$.

# 2-й закон термодинамики





***1) теплота не может сама собой переходить от холодного тепла к горячему, не оставляя изменений в окружающей среде;***

***2) теплоту нельзя полностью превратить в работу***

Второе начало термодинамики устанавливает границы превращения теплоты в работу.

# 2-й закон термодинамики

Все реальные самопроизвольные процессы – необратимые. Обратим только идеальный процесс. В реальных необратимых системах только часть энергии превращается в полезную работу, другая часть является связанной, «обесцененной». Для характеристики этой связанной энергии Клаузиус ввел новую функцию состояния, именуемую энтропией «S».

**Энтропией называется количественная мера внутренней неупорядоченности произвольного состояния макротела.**

# 2-й закон термодинамики

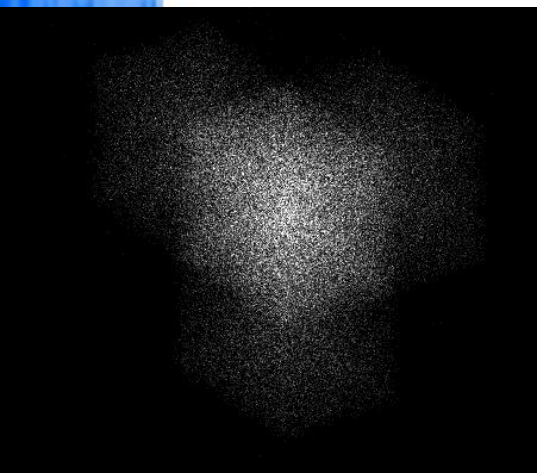
«Жизнь – это борьба с энтропией».
А. Шредингер

Энтропия связана с термодинамической вероятностью реализации данного состояния системы уравнением **Больцмана:**

$$\Delta S = K \ln W$$

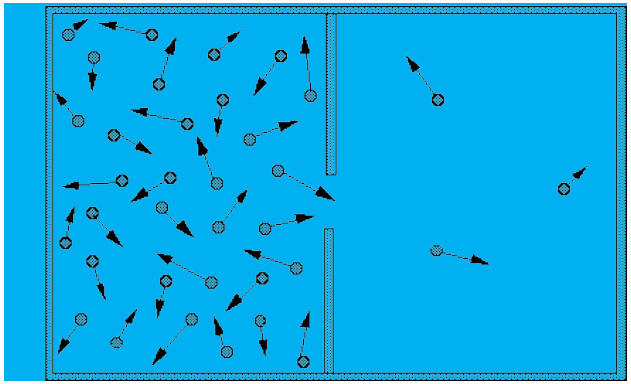
**K** – константа Больцмана,

**W** – термодинамическая вероятность или число возможных микросостояний.



Энтропия измеряется в кДж/мольК или энтропийных единицах

**э. е. = 1 Дж/мольК**



# 2-й закон термодинамики

**Чем больше неупорядоченность системы тем больше ее энтропия**.

Самопроизвольно идущие процессы идут с возрастанием энтропии.

Несамопроизвольные процессы – кристаллизация; конденсация – с уменьшением энтропии.

# 2-й закон термодинамики

В изолированных системах при обратимых процессах **S = const, ΔS = 0;**

Энтропия связана с тепловой характеристикой системы соотношением:

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

# 3-й закон термодинамики

$\frac{Q}{T}$ называется приведенной теплотой, $TS = Q$- связанной энергией.

Абсолютное значение энтропии можно вычислить, исходя из ***постулата Планка***, являющегося III законом термодинамики.

***Энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю – $S_0 = 0$.***

Для него W=1, тогда S=K ln1=0

Это наиболее упорядоченная система.

# 2-й закон термодинамики

**Следствие второго закона термодинамики:** суммарное изменение энтропии, необходимое для формирования живого организма и поддержания его жизни, всегда положительно.

**Энтропия зависит от ряда факторов:**

- агрегатного состояния: $S_г > S_ж > S_т$
- массы частиц: больше масса – больше S
- твердости: $S_{аморфн} > S_{крист}$
- степени дисперсности: чем больше степень дисперсности тем больше S.
- плотности: чем больше плотность – тем меньше S.

# 2-й закон термодинамики

- характера связи Sков. >Sмет.
- чем сложнее химический состав, тем больше S.
- чем больше температура, тем больше S.
- чем больше давление, тем меньше S.

Изменение энтропии ΔS находят по ее стандартным значениям ΔSo исходя из следствий закона Гесса:

$$\Delta S = \sum S^{o}_{прод} - \sum S^{o}_{исх.вещ.} = K \ln \frac{W_{прод.}}{W_{исх.в}}.$$

# Изобарно- изотермический потенциал или энергия Гиббса.

На ход химической реакции могут влиять два фактора: энтальпийный ΔH и энтропийный ΔS. Они имеют противоположный характер и суммарный эффект их действия описывается уравнением Гиббса:

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

**ΔG**– Энергия Гиббса в Дж.моль

**ΔH** – максимальная энергия, кот., выделяется или поглощается при хим. реакции

**TΔS** – связанная энергия, которая не может быть превращена в работу.

Если ΔG < 0 – процесс самопроизвольный

ΔG > 0 – процесс невозможен; обратный процесс идет самопроизвольно

ΔG = 0 – система находится в состоянии химического равновесия.

**Изменение ΔG можно вычислить по закону Гесса:**

$$_{\Delta}G^{0} = \sum_{\Delta} G^{0}_{прод.} - \sum_{\Delta} G^{0}_{исх.в-в.}$$

# F – энергия Гельмгольца (изохорно - изотермический потенциал)

$$\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ$$

**Применение законов термодинамики к живым системам**

Теплота, выделяющаяся из организма, равна теплоте, найденной путём подсчёта по окислению веществ,

т.е. I закон применим к жизненным процессам.

Долгое время считалось, что II закон термодинамики неприменим к живым системам. Необходимо учитывать:

Биологические системы обмениваются со средой энергией и массой.

Процессы в живых организмах в конечном счёте необратимы.

Живые системы не находятся в равновесном состоянии.

Все биологические системы гетерогенны, многофазны.

В живом организме (открытая система) вместо термодинамического равновесия наступает **стационарное состояние, которое характеризуется не равенством прямого и обратного процессов, а постоянством скорости химических изменений и отводом метаболитов**.

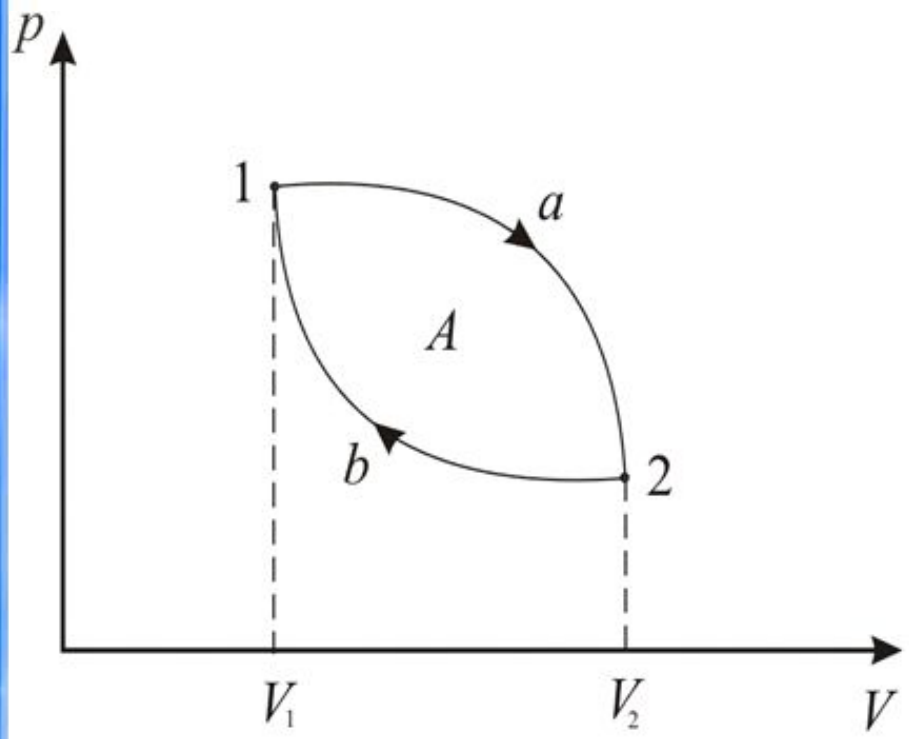
# 1-й закон термодинамики

$$dQ = dU + dA.$$

В этом выражении $U$ – функция состояния системы; $dU$ – полный дифференциал; $dQ$ и $dA$ таковыми не являются. В каждом состоянии система обладает определенным и только таким значением внутренней энергии, поэтому можно записать

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1.$$

# 1-й закон термодинамики




Важно отметить, что ***Q*** и ***A*** зависят от того, каким образом совершен переход из состояния ***1*** в состояние ***2*** (изохорически, адиабатически и т.д.). При этом нельзя сказать, что система обладает определенным для данного состояния значением теплоты и работы.

Из формулы $dQ = dU + dA.$ следует, что количество теплоты выражается в тех же единицах, что работа и энергия, т.е. в джоулях (Дж).