

Химическая термодинамика

План:

- 1. Основные понятия термодинамики.**
- 2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики.**
- 3. Закон Гесса и его следствие.**
- 4. Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики.**
- 5. Свободная энергия Гиббса. Экзэргонические и эндэргонические процессы.**

1. Основные понятия термодинамики

- **Термодинамика** – наука об энергетике процессов.
- **Термодинамика** изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы.

Материя - это всё то, что
наполняет Вселенную, а
энергия – это форма
движения материи.

Энергия (E)

- количественная мера интенсивности различных форм перемещения и взаимодействия частиц в системе, а также взаимодействие с окружающей средой.

Энергия имеет размерность
кДж/моль.

**В зависимости от формы
движения различают:**

тепловую,

электрическую,

химическую,

ядерную

и другие виды энергии.

Системой называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды.

Система

```
graph TD; A[Система] --> B[Гомогенная - это однородная система, в которой нет частей, различающихся по свойствам и разделенных границей раздела фаз.]; A --> C[Гетерогенная - это разнородная система, состоящая из двух и более частей, отличающихся по свойствам, между которыми есть граница раздела фаз.];
```

Гомогенная - это однородная система, в которой нет частей, различающихся по свойствам и разделенных границей раздела фаз.

Гетерогенная - это разнородная система, состоящая из двух и более частей, отличающихся по свойствам, между которыми есть граница раздела фаз.

Системы
от характера
взаимодействия с
окружающей средой

Открытые
есть обмен с окружающей
средой энергией и
веществом

Закрытые
обменивается с
окружающей средой
энергией, а обмена
веществом нет.

Изолированные
нет обмена с
окружающей средой
энергией и веществом

Термодинамическая система характеризуется определенными значениями ее свойств, которые называются *параметрами состояния*.

Параметры состояния – любая величина, присущая телу, изменение которой определяется только начальным и конечным состоянием тела и не зависит от характера процесса изменения его состояния, при переходе его из первого состояния во второе.

Параметры
можно разделить
на две группы:

Интенсивные –

не зависят от количества
вещества и при
взаимодействии тел
выравниваются
(температура, давление и
т.п.);

Экстенсивные –

зависят от количества
вещества, следующие закону
аддитивности (масса, объём,
внутренняя энергия и т.п.).

Состояние системы:

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует её *термодинамическое состояние*.

- **Равновесное** – характеризуется постоянством всех свойств во времени за счет отсутствия потоков вещества и энергии в системе
- **Стационарное** - характеризуется постоянством всех свойств во времени за счет непрерывного обмена веществом и энергией между системой и окружающей средой
- **Переходное** – изменение свойств системы во времени

Термодинамический процесс - это переход системы из одного состояния в другое.

Классификация:

1. По конечному результату –

разомкнутые и циклические, в результате которых параметры приобретают исходные значения.

2. По характеру взаимодействия с

окружающей средой: обратимые и необратимые. Обратимые процессы не оставляют изменений в окружающей среде.

Термодинамические процессы

Классификация:

3. По местонахождению причины:

самопроизвольные (причина – в самой системе) и **вынужденные** (причина – в окружающей среде)

4. По пути проведения процесса:

изотермический (при постоянной температуре),

изобарический или изобарный (при

постоянном давлении), **изохорический** (при

постоянном объеме), **адиабатический** (без обмена энергией с окружающей средой).

2. Внутренняя энергия системы, энтальпия.

Первый закон термодинамики.

Для описания энергетического состояния системы используется ее функция состояния - **внутренняя энергия (U , кДж/моль)**.

Внутренняя энергия - функция состояния, абсолютное значение которой определить невозможно,

так как любая термодинамическая система материальна, а материя - с точки зрения ее строения - неисчерпаема.

Экспериментально можно определить изменение внутренней энергии при взаимодействии системы с окружающей средой. При этом взаимодействии обмен энергией может осуществляться в виде работы и теплоты.

- **Внутренняя энергия системы U** равна сумме потенциальной и кинетической энергии всех частиц этой системы

$$U = E_{\text{пот}} + E_{\text{кин}}$$

- **Работа (A)** - это энергетическая мера направленных форм передачи энергии в процессе взаимодействия системы с окружающей средой. $A + \rightarrow U \downarrow$.

- **Теплота (Q)** - это энергетическая мера неупорядочных, хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой. $Q + \rightarrow U \uparrow$

**Первое начало термодинамики
имеет несколько формулировок:**

- *в изолированной системе
сумма всех видов энергии
есть величина постоянная.*

- *подведенное к системе тепло Q идет на увеличение внутренней энергии системы ΔU и на совершение внешней работы A .*

Первый закон термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

Ю.Мейер, 1842 , физик

Уравнение $Q = \Delta U + A$ является математическим выражением первого начала термодинамики

Энтальпия –

это термодинамическая функция, характеризующая энергетическое состояние системы при изобарно-изотермическом процессе.

$$U + pV = \Delta H - \text{энтальпия}$$

$$+Q = -\Delta H$$

Стандартная энтальпия образования сложного вещества $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ -

это тепловой эффект реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ.



$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{ж}) = -277 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ(\text{простых веществ}) = 0$$

Стандартные условия:

Количество вещества – 1 моль

Давление – 101325 Па

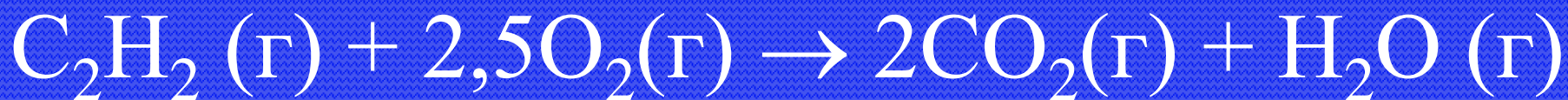
Температура – 298К (25°C)

Стандартные энтальпии образования некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH^0_{298} , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔH^0_{298} , кДж/моль
C_2H_2	г	+226,75	CO	г	-110,52
CS_2	г	+115,28	CH_3OH	г	-201,17
NO	г	+90,37	C_2H_5OH	г	-235,31
C_6H_6	г	+82,93	H_2O	г	-241,83
C_2H_4	г	+52,28	H_2O	ж	-285,84
H_2S	г	-20,15	NH_4Cl	к	-315,39
NH_3	г	-46,19	CO_2	г	-393,51
CH_4	г	-74,85	Fe_2O_3	к	-822,10
C_2H_6	г	-84,67	TiO_2	к	-943,90
HCl	г	-92,31	$Ca(OH)_2$	к	-986,50
			Al_2O_3	к	-1669,80

Энтальпия сгорания ($\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$)

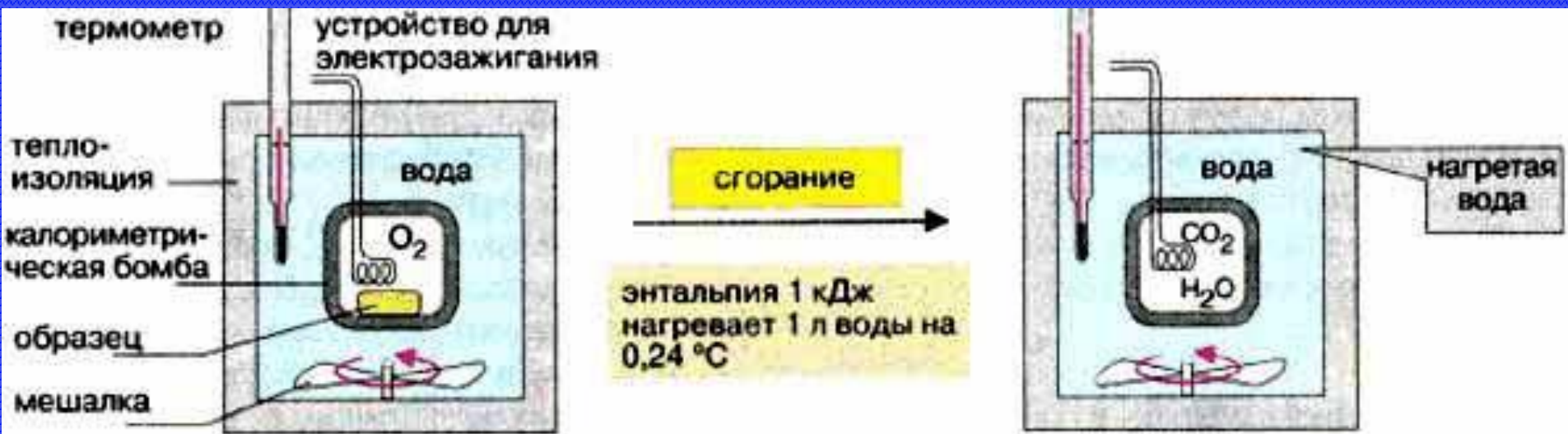
– тепловой эффект реакции окисления кислородом 1 моль вещества до образования высших оксидов



$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = - 1256 \text{ кДж/моль}$$

Энтальпии сгорания некоторых веществ в стандартных условиях

Вещество		ΔH^0_{298} , кДж/моль	Вещество		ΔH^0_{298} , кДж/моль
формула	название		формула	название	
CH_4	Метан	-890,31	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Бензойная к-та	-3227,54
C_2H_2	Ацетилен	-1299,63	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Глюкоза	-2815,8
C_2H_4	Этилен	-1410,97	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	Сахароза	-5648,0
C_2H_6	Этан	-1559,88	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	Триметиламин	-2442,92
C_6H_6	Бензол	-3267,70	CCl_4	Тетрахлорметан	-260,65
C_7H_8	Толуол	-3910,28	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	Нитробензол	-3057,01
CH_3OH	Метиловый спирт	-726,64	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (ж)	Анилин	-3396,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Этиловый спирт	-1366,91	C_5H_{10}	Циклопентан	-3319,54
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	Этиленгликоль	-1192,86	H_2S	Сероводород	-517
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_3$	Глицерин	-1664,40	C	Графит	-393,51
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Этилацетат	-2254,21	C	Алмаз	-395,7
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Диэтиловый эфир	-2730,90	S	Сера	-296,9
CH_3COOH	Уксусная к-та	-873,79	H_2	Водород	-285,83



А. Теплота реакции и калориметрия

Калорийность питательных веществ –

это энергия, которая выделяется при полном окислении 1г питательного вещества.

$$1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}$$

$$1000 \text{ кал} = 1 \text{ Кал (ккал) } \text{пищевая}$$

	кДж/г	ккал/г
Жиры	37,7–39,8	9,0 – 9,5
Углеводы	16,5–17,2	4,0 – 4,1
Белки	16,5 – 17,2	4,0 – 4,1

Тепловой эффект (энтальпия) реакции ΔH –

это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции при $p, T = \text{const.}$

Описывается термохимическими уравнениями.



$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = -1256 \text{ кДж/моль}$$

3. Закон Гесса и его следствие.

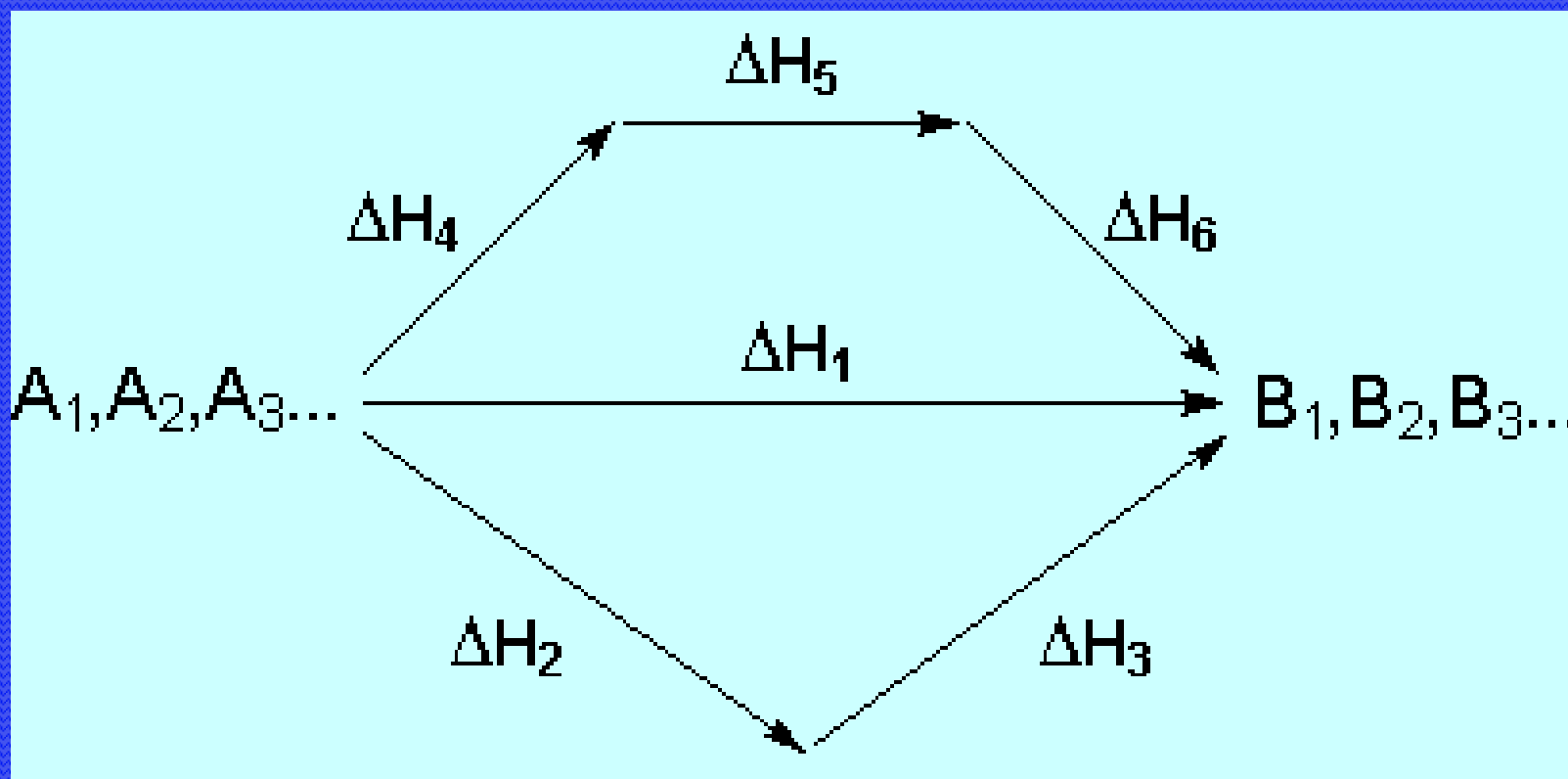
Энтальпия реакции, т.е. тепловой эффект реакции при $p, T = \text{const}$, **зависит от природы и состояния** исходных веществ и конечных продуктов, **но не зависит от пути протекания реакции**



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех реакций связаны следующим соотношением:

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



Следствия из закона Гесса

$$\Delta H^\circ_{p-ции} = \sum \Delta H^\circ_{обр}(\text{кон.пр.}) - \sum \Delta H^\circ_{обр}(\text{исх.в-в})$$

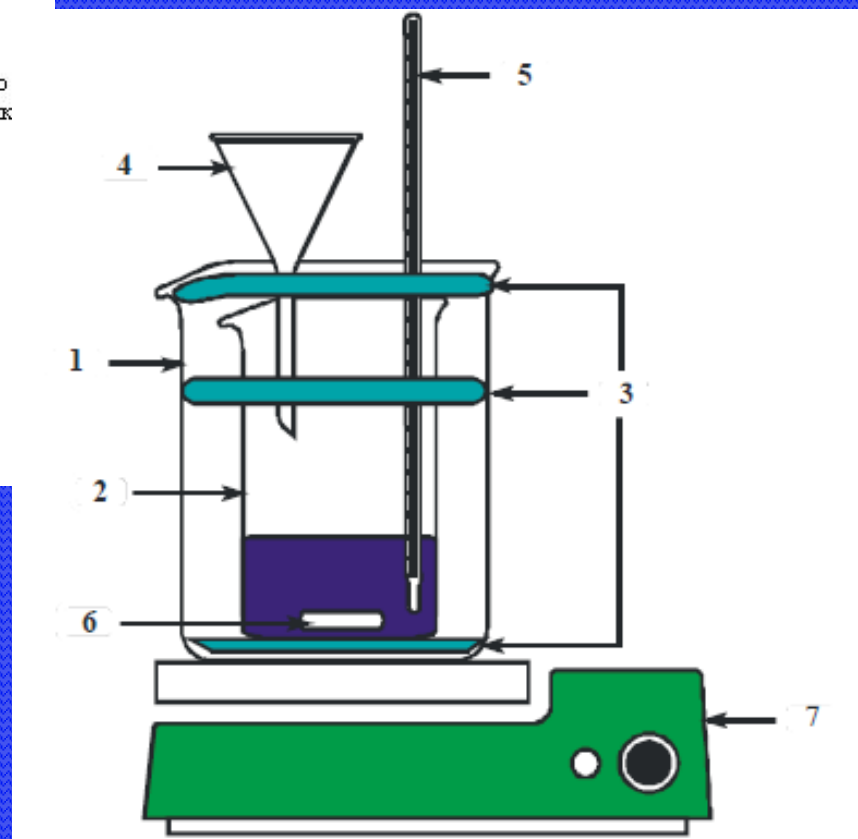
$$\Delta H^\circ_{p-ции} = \sum \Delta H^\circ_{сгор}(\text{исх.в-в}) - \sum \Delta H^\circ_{сгор}(\text{кон.пр})$$

В 1870 г. Лавуазье и Лаплас установили закон количества тепла, необходимое для разложения сложного вещества на более простые, равно количеству тепла, выделяющемуся при его образовании из простых веществ.

$$\Delta H^\circ_{\text{прямой реакции}} = -\Delta H^\circ_{\text{обр. реакции}}$$

Рис. Калориметры:

а – электрокалориметр,
б – стеклянный калориметр:



Энтропия S – функция состояния,
характеризующая меру
неупорядоченности системы,
неоднородности расположения и
движения ее частиц

$$S = Q/T$$

Дж/моль·К

Энтропия

Величина энтропии зависит:

- $S_{г} > S_{ж} > S_{тв}$
- $S_{графита} > S_{алмаза}$
- $T \uparrow \Rightarrow S \uparrow$
- $p \uparrow \Rightarrow S \downarrow$
- Сложность системы

$$\Delta S = S_{кон} - S_{нач}$$

$$\Delta S^{\circ} p-ции = \sum n_i S^{\circ}_{кон. прод} - \sum n_i S^{\circ}_{исх. в-в}$$

Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии некоторых веществ

Вещество и состояние	$\Delta H^{\circ}_{\text{обр.}, 298,15}$ кДж/моль	$S^{\circ}, 298,15$ Дж/(моль К)
СН ₄ (г.) метан	-74,85	186,27
С ₂ Н ₂ (г.) ацетилен	226,75	200,82
С ₂ Н ₄ (г.) этилен	52,30	219,45
С ₂ Н ₆ (г.) этан	-84,67	229,49
С ₃ Н ₄ (г.) пропадиен (аллен)	192,13	243,93
С ₃ Н ₆ (г.) пропен	20,41	266,94
С ₃ Н ₆ (г.) циклопропан	53,30	237,44
С ₃ Н ₈ (г.) пропан	-103,85	269,91
С ₄ Н ₆ (г.) 1,2-бутадиен	162,21	293,01
С ₄ Н ₆ (г.) 1,3-бутадиен (дивинил)	110,16	278,74
С ₄ Н ₈ (г.) 2-метилпропен	-16,90	293,59
С ₄ Н ₈ (г.) циклобутан	26,65	265,39
С ₄ Н ₁₀ (г.) бутан	-126,15	310,12

Для полной характеристики движения частиц в системе наряду с энергией и энтропией существует еще одна функция состояния - информация.

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

Физический смысл этого закона:

за полученную информацию система платит уменьшением своей энтропии, поэтому получение системой любой информации всегда связано с возрастанием энтропии в окружающей среде.

$$\Delta S + I = \text{const}$$

- Живые организмы - это высокоупорядоченные системы, содержащие колоссальное количество информации и, соответственно, обедненные энтропией.

Одним из важных аспектов термодинамики является формулировка условий самопроизвольности протекания любых процессов.

Самопроизвольным, или спонтанным,

является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения.

- Следовательно, самопроизвольно система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое.

На основе первого закона
термодинамики можно
сформулировать один из важных
принципов самопроизвольности
протекающих процессов в системе,
заключающийся в стремлении
системы к минимуму энергии за
счет выделения энергии в
окружающую среду.

На основе этого сформулирован

Второй закон термодинамики

Льюис

**В любом необратимом процессе
полная энтропия всех
рассматриваемых тел
возрастает**

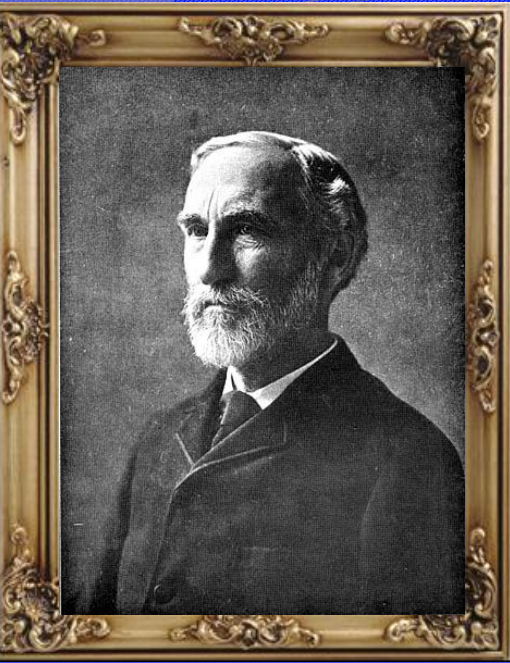
$$\Delta S > 0$$

Ферми

**В изолированных системах
самопроизвольно могут совершаться только
такие необратимые процессы, при которых
энтропия системы возрастает, т. е. $\Delta S > 0$.**

**5. Свободная энергия Гиббса.
Экзэргонические и эндэргонические
процессы.**

Свободная энергия Гиббса (G кДж/моль)



Дж. Гиббс
(1839-1903)

В качестве критерия самопроизвольности процессов ввели функцию состояния, которая учитывает влияние обоих факторов.

Энергия Гиббса является обобщенной термодинамической функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно-изотермических условиях.

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

Энергию Гиббса называют также изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией. Как и для других функций состояния, для свободной энергии важно не абсолютное значение функции, а ее изменение в ходе процесса.

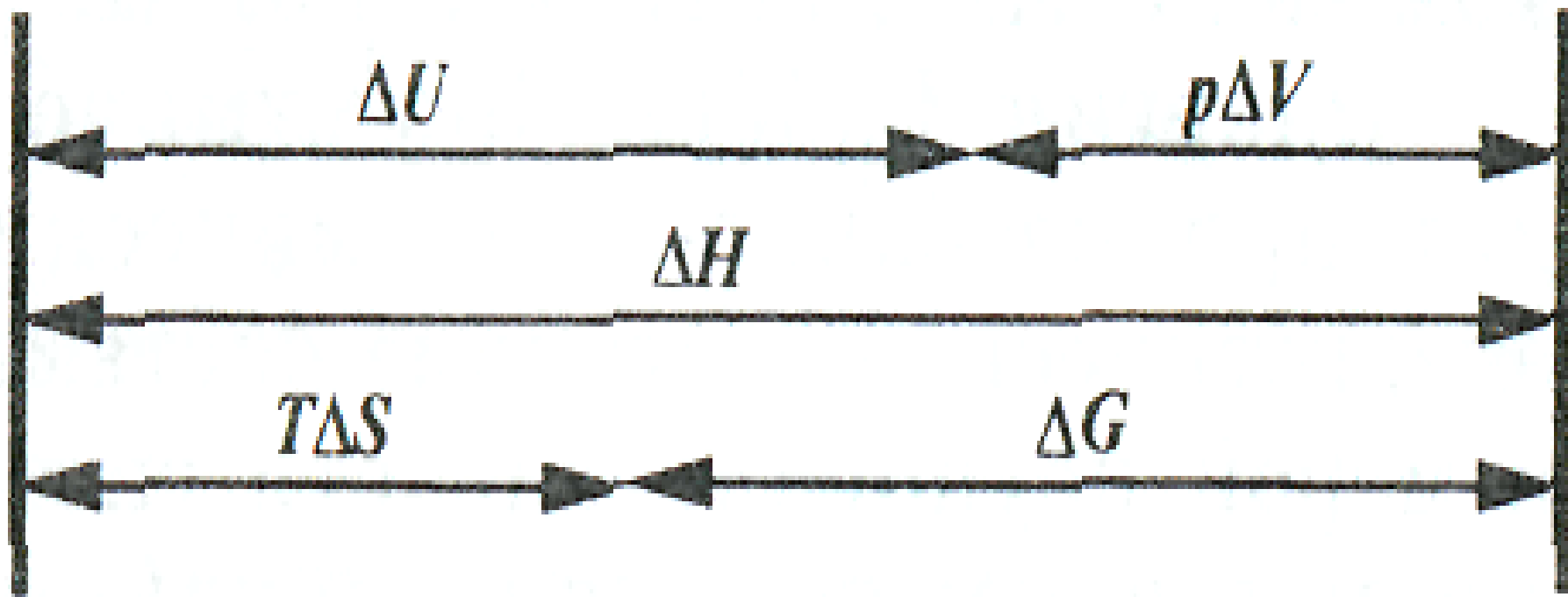
Стандартные энтальпии образования, стандартные энтропии и стандартные энергии Гиббса некоторых веществ

Вещество и состояние	$\Delta H^{\circ}_{\text{обр.}, 298,15}$ кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{\text{обр.}, 298,15}$ кДж/моль	$S^{\circ}, 298,15$ Дж/(моль К)
CH ₄ (г.) метан	-74,85	-50,85	186,27
C ₂ H ₂ (г.) ацетилен	226,75	209,21	200,82
C ₂ H ₄ (г.) этилен	52,30	68,14	219,45
C ₂ H ₆ (г.) этан	-84,67	-32,93	229,49
C ₃ H ₄ (г.) пропадиен (аллен)	192,13	202,36	243,93
C ₃ H ₆ (г.) пропен	20,41	62,70	266,94
C ₃ H ₆ (г.) циклопропан	53,30	104,38	237,44
C ₃ H ₈ (г.) пропан	-103,85	-23,53	269,91
C ₄ H ₆ (г.) 1,2-бутадиен	162,21	198,44	293,01
C ₄ H ₆ (г.) 1,3-бутадиен (дивинил)	110,16	150,64	278,74
C ₄ H ₈ (г.) 1-бутен	-0,13	71,26	305,60
C ₄ H ₈ (г.) 2-бутен, цис-	-6,99	65,82	300,83
C ₄ H ₈ (г.) 2-бутен, транс-	-11,17	62,94	296,48
C ₄ H ₈ (г.) 2-метилпропен	-16,90	58,07	293,59

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH_f^0 _{298'} кДж/моль	ΔG_f^0 _{298'} кДж/моль	S_{298}^0 Дж/моль·К
H ₂	Газ	0,00	0,00	130,58
H	»	-217,94	-203,24	114,64
H ₂ O	»	-241,81	-228,60	188,72
H ₂ O	Жидкость	-285,84	-237,19	69,94
HCl	Газ	-92,31	-95,27	186,68
C	Графит	0,00	0,00	5,69
C	Алмаз	+1,90	+2,87	2,44
CO	Газ	-110,52	-137,27	197,91
CO ₂	»	-393,51	-394,38	213,64
CH ₄	»	-74,85	-50,79	186,19
NO	»	+90,37	+86,99	210,62
SiO ₂ кварц	Твердый (кристаллический)	-859,39	-805,00	41,84
SiO ₂	Твердый (стеклообразный)	-847,26	-798,73	46,86
SiC	Твердое	-111,71	-109,20	16,46
NiS	»	-94,14	—	52,93
Ni ₃ S ₂	»	-215,89	—	133,89
Fe _{0,96} O	»	-265,52	-244,35	60,98
Fe ₂ O ₃	»	-821,32	-740,99	89,96
FeS	»	-95,06	-97,57	67,36
Fe ₂ N	»	-3,77	+10,88	101,25
Fe ₃ C	»	+25,02	+19,91	107,53
Fe ₂ Zr	»	-74,10	—	—
Fe ₂ B	»	-71,13	—	56,65
Al ₂ O ₃ (корунд)	»	-1669,79	-1576,40	50,99
MgO	»	-601,83	-569,57	26,78
CaO	»	-635,55	-604,17	40,08

Соотношение между изменениями важнейших термодинамических параметров и функций, описывающими химические и биохимические процессы при $p, T = \text{const}$, представлено на схеме



Третий закон термодинамики (определение Гиббса)

для любых систем формулируется следующим образом:

- В системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т. е. $\Delta G_{\text{кон}} < \Delta G_{\text{нач}}$, или $\Delta G < 0$.
- В состоянии равновесия свободная энергия системы не меняется
 $G = \text{const}, \Delta G = 0$

Факторы, определяющие ход процесса

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

ΔH	ΔS	Возможность самопроизвольного процесса
-	+	Возможен при любой температуре
-	-	Возможен при низких температурах
+	+	Возможен при высоких температурах
+	-	Процесс невозможен

- Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса называют экзэргоническими реакциями, они могут совершаться самопроизвольно. Если в течение экзэргонической реакции энергия Гиббса только понижается, то такая реакция протекает в данных условиях самопроизвольно и необратимо.
- Эндэргонические реакции требуют подвода энергии, так как $\Delta G_p > 0$.

Биохимические процессы:
Экзэргонические $\Delta G < 0$
Эндэргонические $\Delta G > 0$

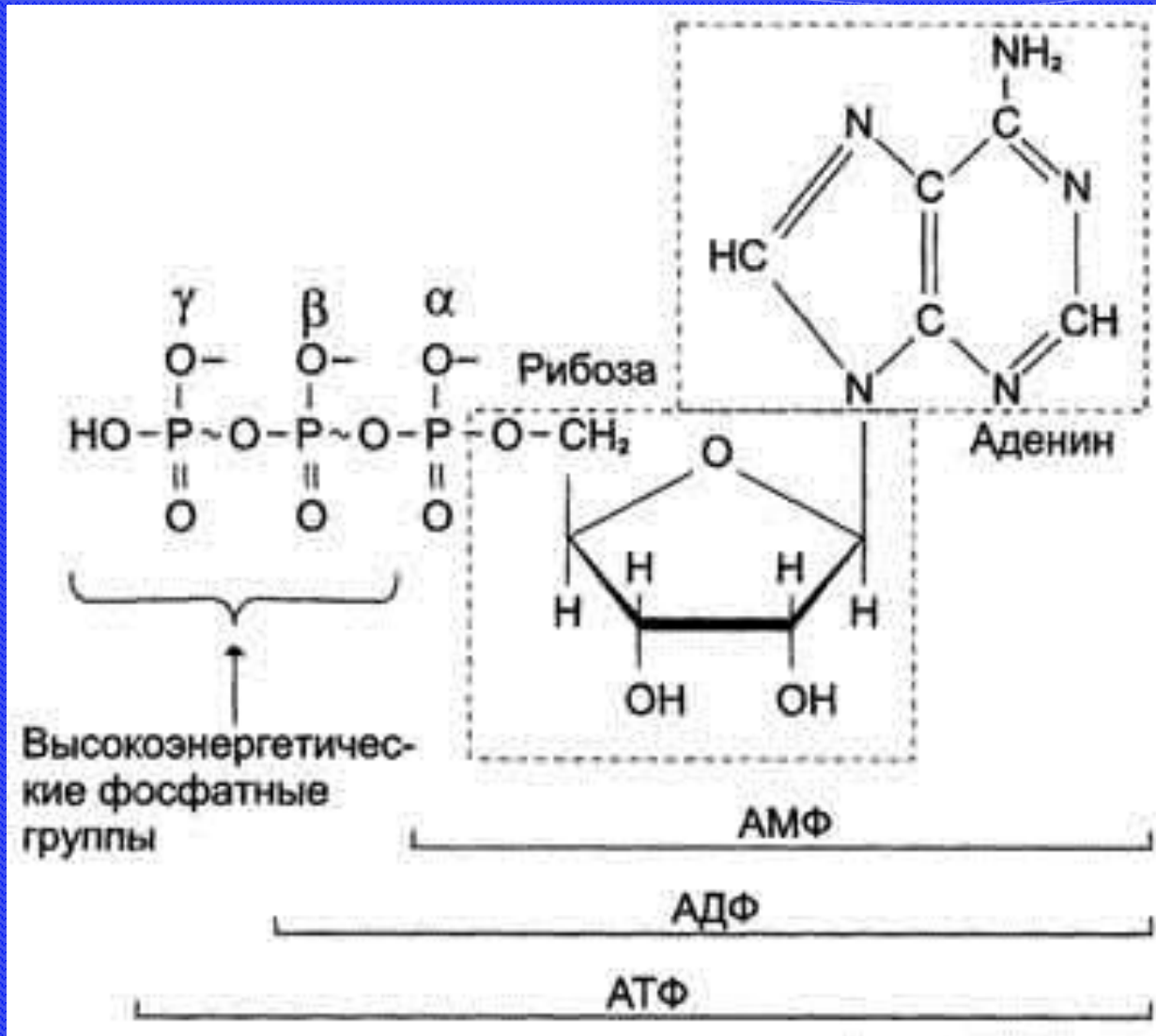
Сопряжение экзэргонических и эндэргонических процессов в организме

В биологических системах термодинамически невыгодные (эндэргонические) реакции могут протекать лишь за счёт энергии экзэргонических реакций.

Такие реакции называют энергетически ***сопряжёнными.***

Многие из этих реакций происходят при участии ***аденозинтрифосфата (АТФ)***, играющего роль сопрягающего фактора.

Рис. Аденозинтрифосфорная кислота (АТФ)



В молекуле АТФ две *высокоэнергетические (макроэргические) связи β и γ* , они обозначены на рисунке знаком \sim (ТИЛЬДА).

В живых организмах существует целая группа органических фосфатов, гидролиз которых приводит к освобождению большого количества свободной энергии. Такие соединения называют **высокоэнергетическими фосфатами.**

Соединение	Продукты реакции	$-\Delta G^0$, кДж/моль
Фосфоенолпируват	Пируват + H_3PO_4	61,86
1,3-Бисфосфоглицерат	3-фосфоглицерат + H_3PO_4	54,34
Карбамоилфосфат	Карбамат + H_3PO_4	51,83
Креатинфосфат	Креатин + H_3PO_4	43,05
Ацетилфосфат	Уксусная кислота + H_3PO_4	43,05
АТФ	АДФ + H_3PO_4	30,51
АДФ	АМФ + H_3PO_4	27,59
Дифосфат($H_4P_2O_7$)	2 H_3PO_4	27,59
Глюкозо-1-фосфат	Глюкоза + H_3PO_4	20,90
Фруктозо-6-фосфат	Фруктоза + H_3PO_4	15,88
Глюкозо-6-фосфат	Глюкоза + H_3PO_4	13,79
Глицеролфосфат	Глицерин + H_3PO_4	8,36

фосфорилирование глюкозы

Реакция фосфорилирования глюкозы свободным фосфатом с образованием глюкозо-6-фосфата является *эндэргонической*:



Для протекания такой реакции в сторону образования глюкозо-6-фосфата необходимо её сопряжение с другой реакцией, величина свободной энергии которой больше, чем требуется для фосфорилирования глюкозы.

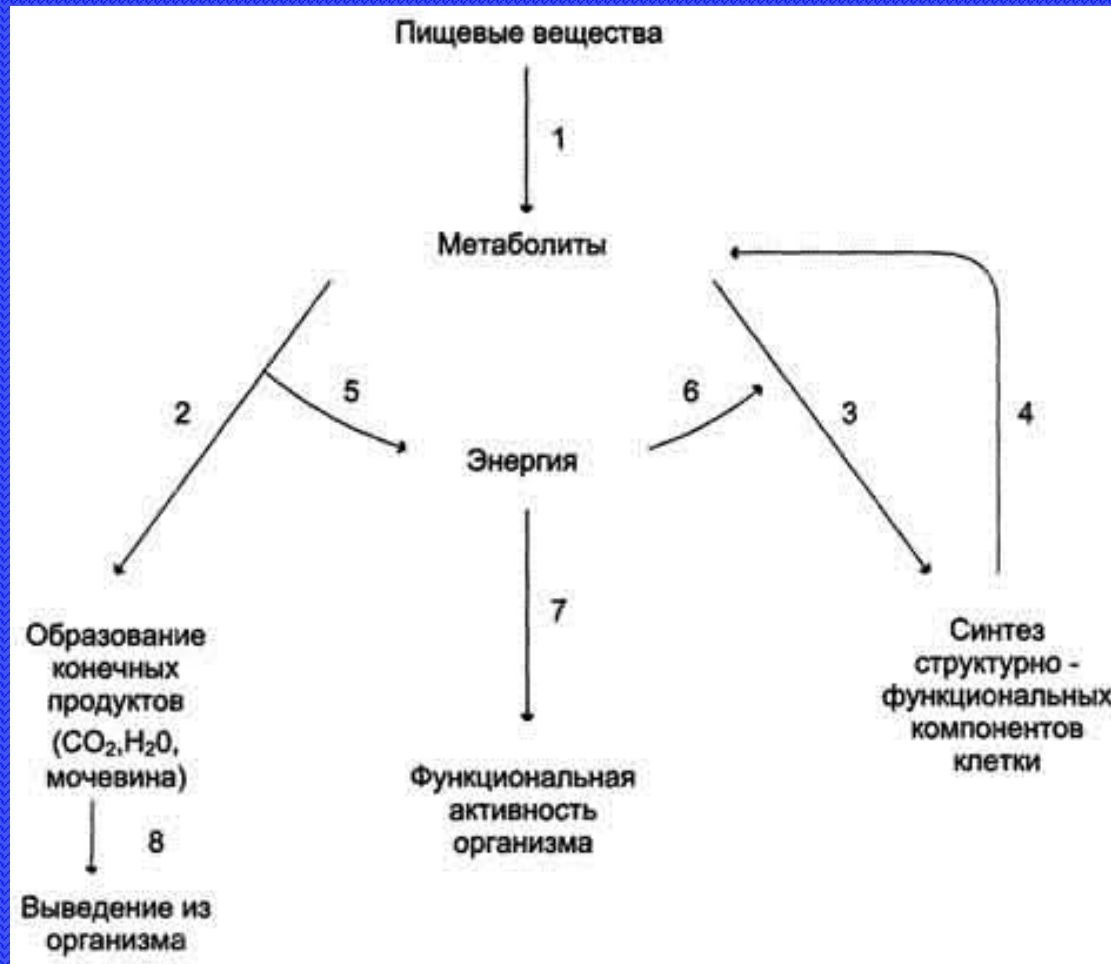


При сопряжении процессов (1) и (2) в реакции, катализируемой

гексокиназой, фосфорилирование глюкозы легко протекает в физиологических условиях; равновесие реакции сильно сдвинуто вправо, и она практически необратима:



Рис. Общая схема обмена веществ и энергии



1 - пищеварение; 2 - катаболизм; 3 - анаболизм;

4 - распад структурно-функциональных компонентов клеток;

5 - экзэргонические реакции; 6,7 - эндэргонические реакции;

8 - выведение из организма.

Задача

На основании ΔH°_{298} и S°_{298} соответствующих веществ вычислить $\Delta G^\circ_{298(\text{реак})}$ и определить возможность протекания реакции



ΔH°_{298} (кДж/моль) для $\text{O}_2 = 0$; $\text{C}_2\text{H}_4 = 52,28$;
 $\text{CO}_2 = -393,51$; $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = -285,84$;
 S°_{298} (Дж/(моль·К)) для $\text{O}_2 = 205,03$;
 $\text{C}_2\text{H}_4 = 219,4$; $\text{CO}_2 = 213,6$; $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 69,96$.

Спасибо за внимание!