



Запорожский государственный медицинский университет
Кафедра физколлоидной химии

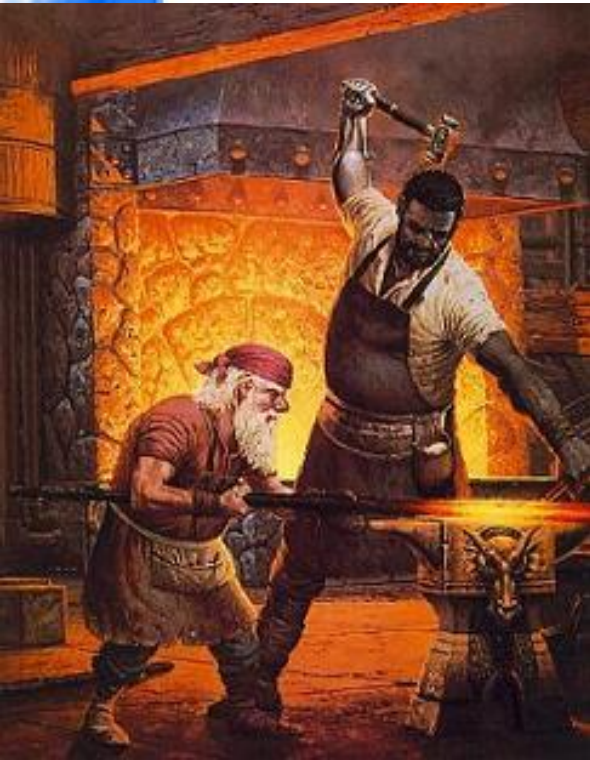
Термодинамика

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.

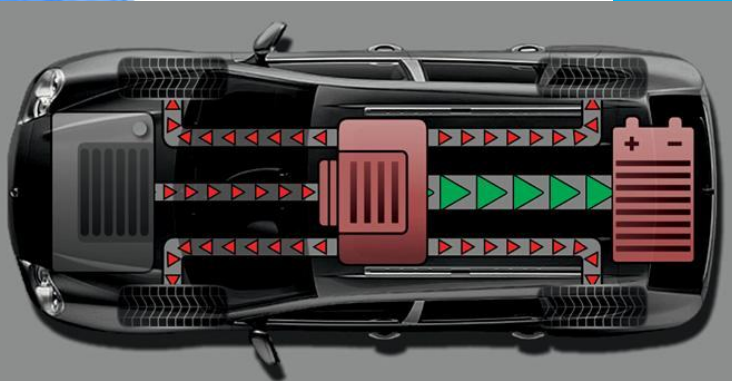


ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ



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

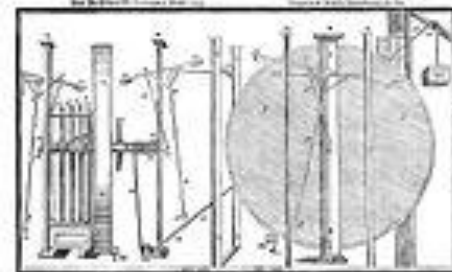
Биоэнергетика - раздел термодинамики, изучающий биосистемы.

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





Термохимия



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

Изобарные процессы — проходят при постоянном давлении ($p = \text{const}$).

Изохорными называют процессы проходящие при постоянном объеме ($V = \text{const}$).

Изотермические процессы характеризуются постоянной температурой ($T = \text{const}$).

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)

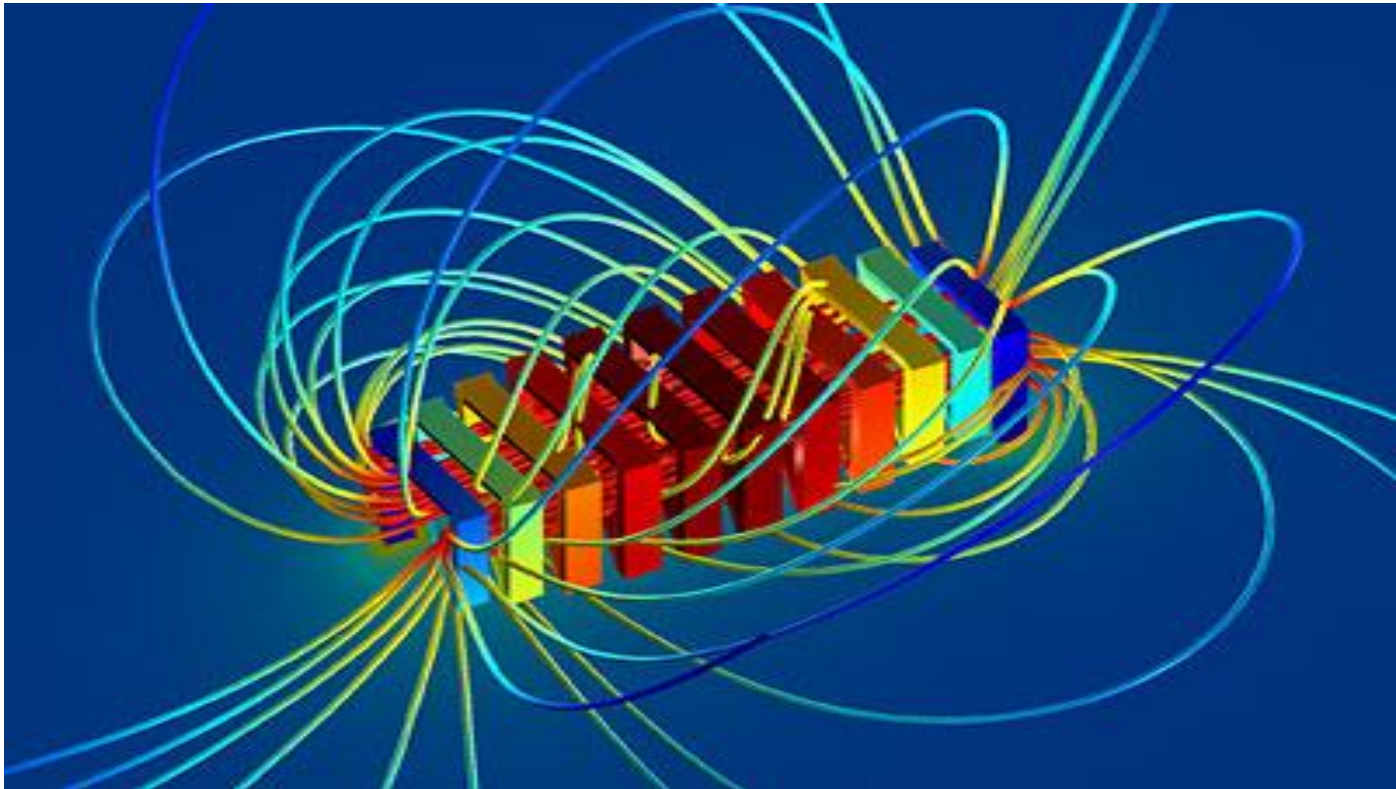
свободная энергия Гиббса (G)

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



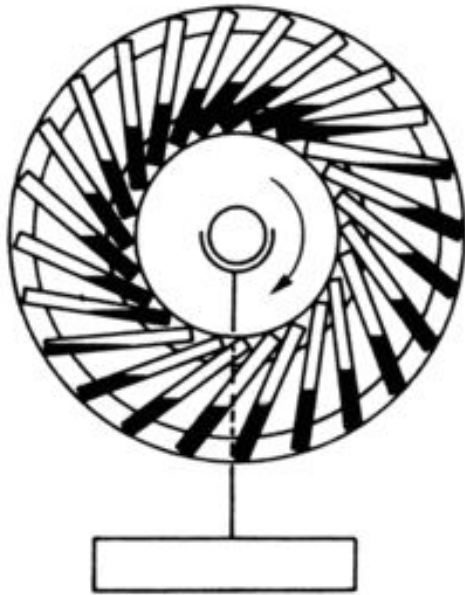
1-й закон термодинамики – это закон сохранения энергии. Впервые он был сформулирован Ломоносовым (1744г.) затем подтвержден работами Гесса (1836 г.), Джоуля (1840 г.), Гельмгольца (1847 г.).

Формулировки 1-го закон термодинамики:

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

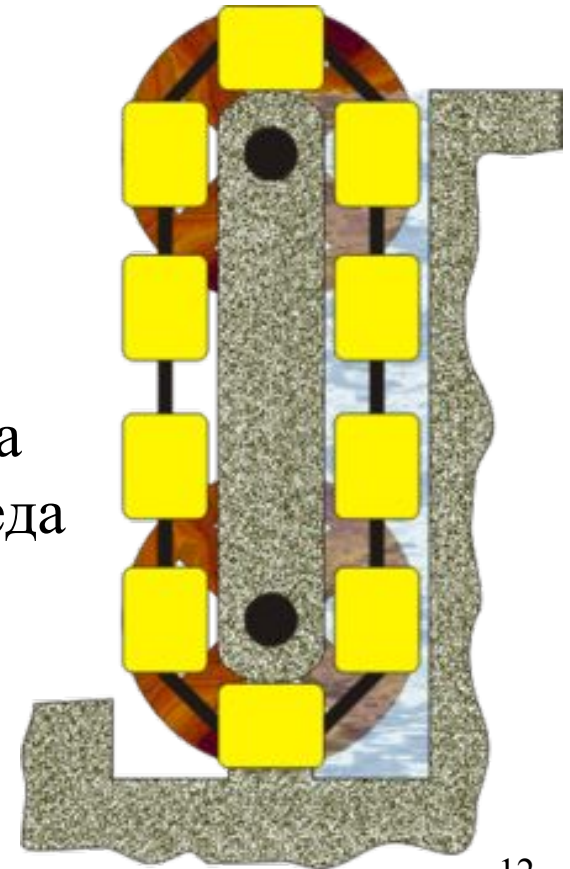
1-й закон термодинамики

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:

$$A=0 \quad \text{и} \quad Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

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

$$\text{или } Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$\text{или } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$$U + pV = H \text{ (энтальпия)}$$

$$\text{таким образом } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

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 ΔH_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:



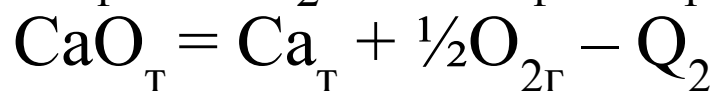
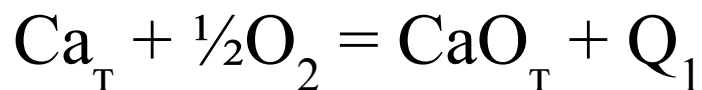
Природа теплового эффекта химических реакций. Термохимические уравнения.

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



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.



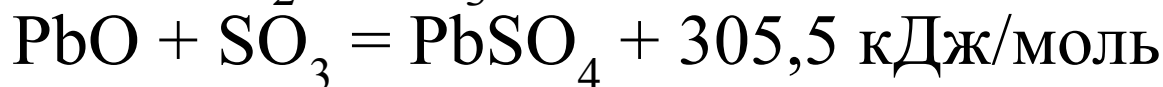
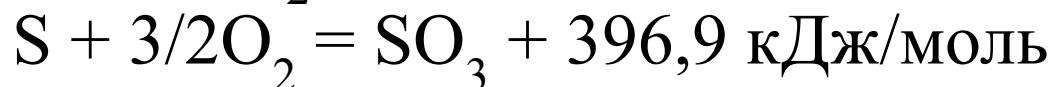
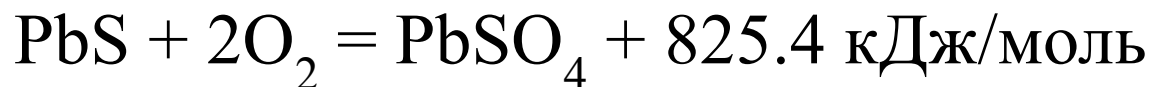
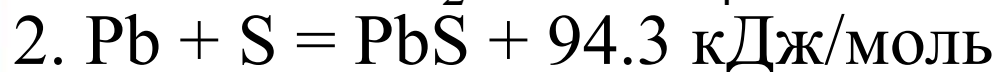
$$Q_1 = -Q_2 = 635 \text{ кДж/моль}$$

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:



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.

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{обр. прод.}} - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{обр. исх. вещ.}}$$

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:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}}_{\text{исх.в}} - \sum n_j \Delta H^{\circ}_{\text{сгор}}_{\text{прод.р.}}$$

Например для реакции:



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

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

Закон Гесса

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

$$\Delta H_{\text{пр}} = - \Delta H_{\text{обр}}$$

В термохимических уравнениях обозначают агрегатное состояние вещества:



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 теплотрата организма человека при условии умеренного климата в среднем равна **7100 кДж** в сутки.

Если при этом добавить работу $A=2500-3340$ 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.

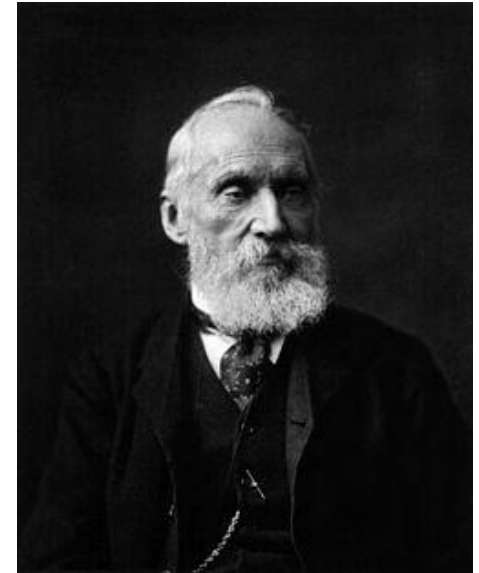
Исследование термохимических расчетов для энергетической характеристики биохимических процессов

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 тела 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:

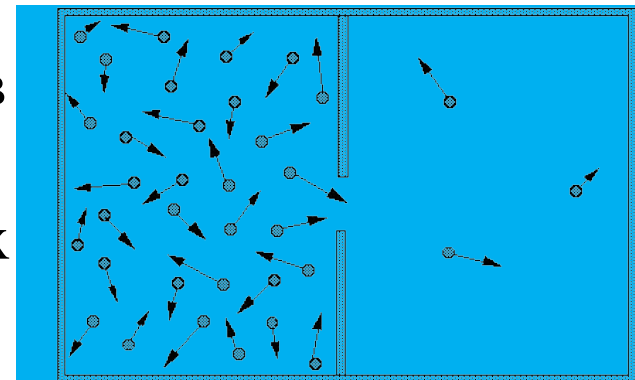
$$\Delta S = K \ln W$$

K – константа Больцмана,

W – термодинамическая вероятность или число возможных микросостояний.

Энтропия измеряется в
кДж/мольК или
энтропийных единицах

э. е. = 1 Дж/мольК

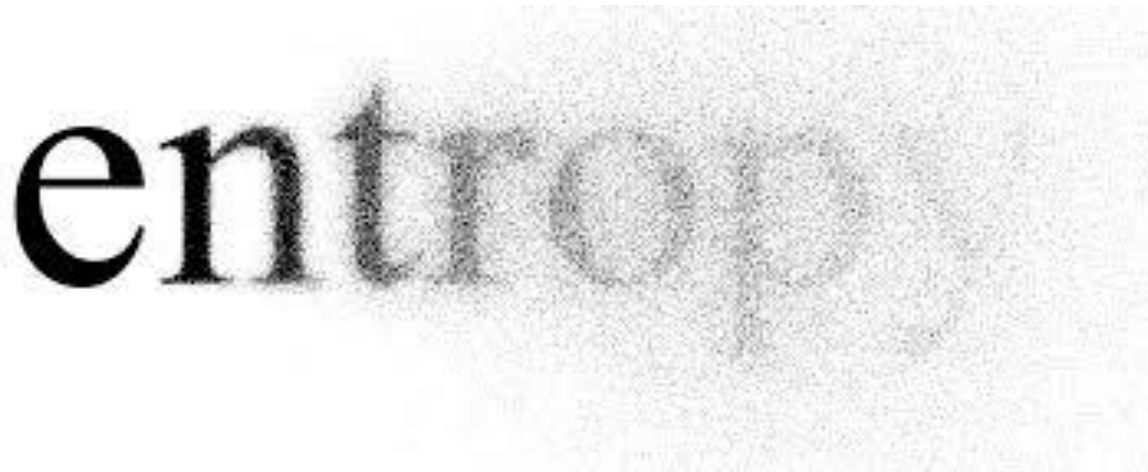


2-й закон термодинамики

Чем больше неупорядоченность системы тем больше ее энтропия.

Самопроизвольно идущие процессы идут с возрастанием энтропии.

Несамостоявольные процессы – кристаллизация; конденсация – с уменьшением энтропии.



2-й закон термодинамики

В изолированных системах при обратимых процессах $S = \text{const}$,
 $\Delta S = 0$;

Энтропия связана с тепловой характеристикой системы соотношением:

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

3-й закон термодинамики

$\underline{Q}$

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 $S=K \ln 1=0$

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 $S_{\text{ков.}} > S_{\text{мет.}}$
- 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 ΔS^0 исходя из следствий закона Гесса:

$$\Delta S = \sum S^0_{\text{прод}} - \sum S^0_{\text{исх.вещ.}} = K \ln \frac{W_{\text{прод.}}}{W_{\text{исх.в.}}}$$

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

$T\Delta S$ – связанная энергия, которая не может быть превращена в работу.

Если **$\Delta G < 0$** – процесс самопроизвольный

$\Delta G > 0$ – процесс невозможен; обратный процесс идет самопроизвольно

$\Delta G = 0$ – система находится в состоянии химического равновесия.

Изменение ΔG можно вычислить по закону Гесса:

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

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.**

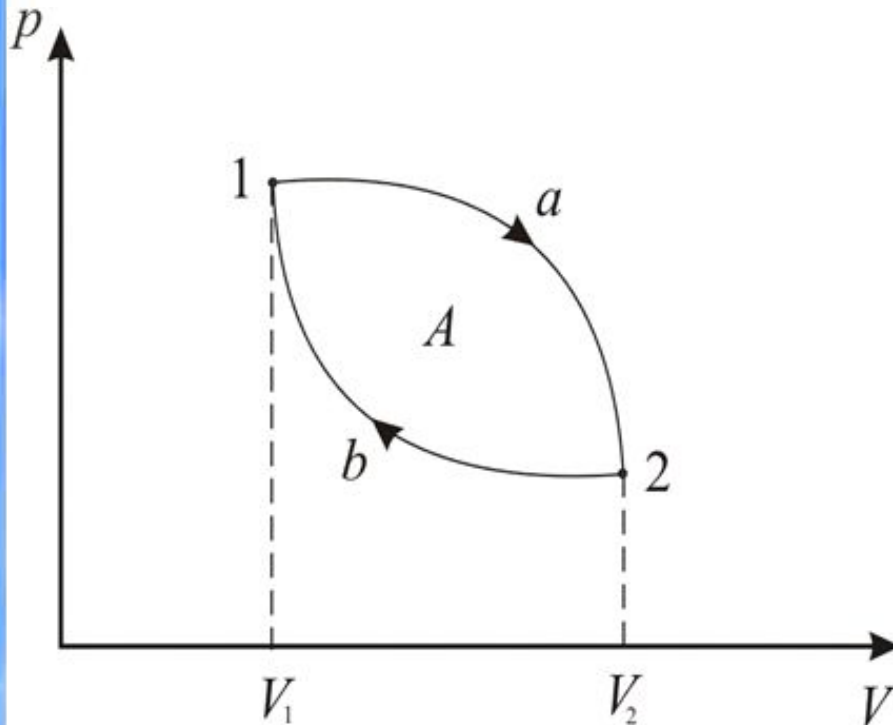
1-й закон термодинамики

$$dQ = dU + dA.$$

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)**.