

# Лекция 5

## Второй закон термодинамики. Энтропия

**Подготовила:**

**к.т.н. доцент кафедры химии**

**факультета естествознания БГПУ им. М.Танка**

**Мельникова Г.Б.**

*Вопрос о направленности химического процесса решается в рамках II закона термодинамики.*

## **II закона термодинамики:**

- определяет, какие из процессов в данной системе могут протекать самопроизвольно;*
- устанавливает предел их возможного самопроизвольного протекания, т.е. каково состояние равновесия;*
- дает возможность определить, какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий нас процесс протекал в нужном направлении и в нужной степени.*

# Второй закон термодинамики.

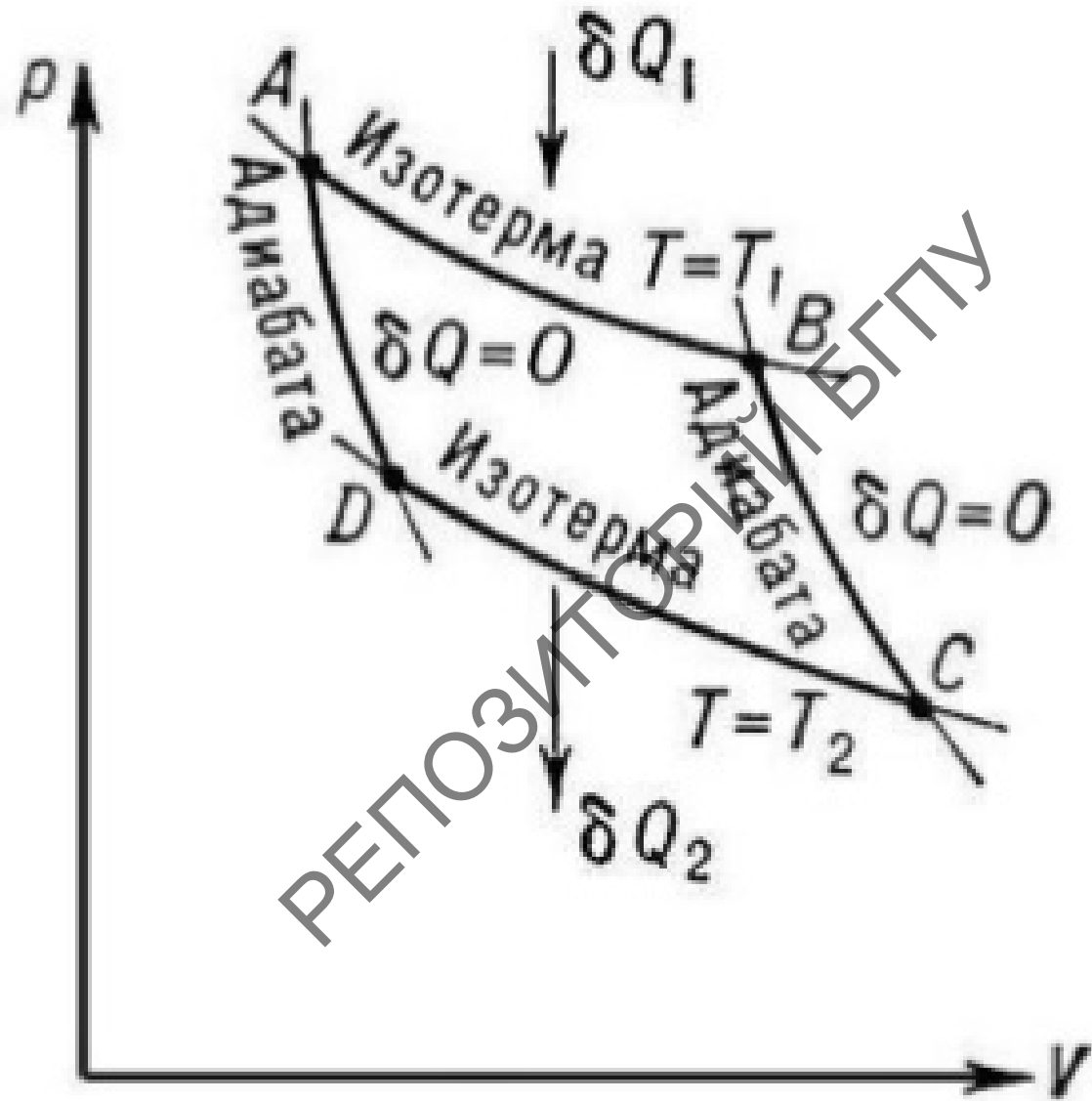
любая тепловая машина должна содержать помимо источника теплоты (нагреватель) и рабочего тела (пар, идеальный газ и др.), совершающего термодинамический цикл, также и холодильник, имеющий температуру обязательно более низкую, чем температура нагревателя (С. Карно, 1824 г.)

# теорема Карно – Клаузиуса

Коэффициент полезного действия  $\eta$  такой тепловой машины, работающей по обратимому циклу (циклу Карно), не зависит от природы рабочего тела, совершающего этот цикл, а определяется только температурами нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где  $Q_1$  – количество теплоты, сообщенное рабочему телу при температуре  $T_1$  от нагревателя;  $Q_2$  – количество теплоты, отданное рабочим телом при температуре  $T_2$  холодильнику.



# Формулировки второго закона термодинамики

- *невозможен процесс, при котором теплота переходила бы самопроизвольно от тел более холодных к телам более горячим. (Клаузиус, 1850)*
- *невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к совершению механической работы и соответствующему охлаждению резервуара. У. Томсон (Кельвин) (1851)*
- *вечный двигатель второго рода невозможен. Вечным двигателем второго рода называют устройство, которое без компенсации полностью превращало бы периодически теплоту какого-либо тела (В. Оствальд).*

# Современная формулировка

*Существует аддитивная функция состояния системы – энтропия ( $S$ ), которая связана с теплотой, поступающей в систему, и температурой системы:*

РЕПОЗИТОРИЙ ИБРАН

# Энтропия

от греч. entropia – поворот, превращение

- мера вероятности осуществления какого-либо макроскопического состояния (в статистической физике);
- мера неопределенности какого-либо опыта (испытания), который может иметь разные исходы (в теории информации).



«Энтропия кошки

уменьшается за счет того,  
что возрастает энтропия  
системы «кошка+мышь»;  
т.е. то, что получается из  
мышы после того, как кошка  
ее съест и переварит, имеет  
значительно большую  
энтропию, чем мышь»

Э.Шредингер

## *Понятие об энтропии*

**Состояние вещества можно охарактеризовать двояко:**

1. Указать конкретные значения измеряемых свойств, например, температуру и давление. Это характеристики ***макросостояния***.
  2. Указать мгновенные характеристики каждой частицы вещества – ее положение в пространстве, скорость и направление перемещения. Это характеристики ***микросостояния***.
- Поскольку тела состоят из огромного количества частиц, то ***данному макросостоянию*** соответствует ***колоссальное число различных микросостояний***.

# Следствие

существует однозначная функция состояния – энтропия ( $S$ ), которая при обратимых адиабатических процессах ( $Q = 0$ ) остается постоянной. Процессы, в которых энтропия остается постоянной, называются *изоэнтропийными*.

## *Энтропия – приведенная теплота (формулировка Клаузиуса)*

- Если система получает некоторое количество теплоты  $Q$  обратимым путем (в условиях теплового равновесия с ее окружением при температуре  $T$ ), то энтропия возрастает на величину  $Q/T$ .
- В любом реальном (необратимом) процессе возрастание энтропии превышает величину  $Q/T$ .

### **Математическое выражение II закона ТД:**

$$dS \geq \delta Q/T$$

Знак неравенства относится к необратимым самопроизвольным процессам,  
равенства – к обратимым процессам.

знак

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

для обратимых процессов;

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

для необратимых процессов;

$dS \geq 0$  для изолированной системы (неравенство Клаузиуса).

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Для необратимых процессов интеграл от приведенной теплоты  $\delta Q/T$  по замкнутому контуру отрицателен

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad \text{неравенство Клаузиуса}$$

$$\Delta S = (S_2 - S_1) > \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}}$$

энтропия адиабатически изолированной системы при необратимых процессах может только возрастать.

## *Изменение энтропии при различных процессах*

1. Нагревание вещества:  $\Delta S > 0$ ;

Охлаждение:  $\Delta S < 0$ .

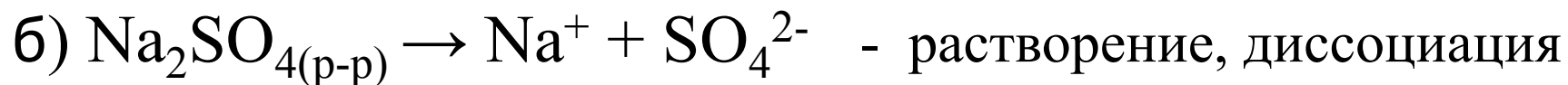
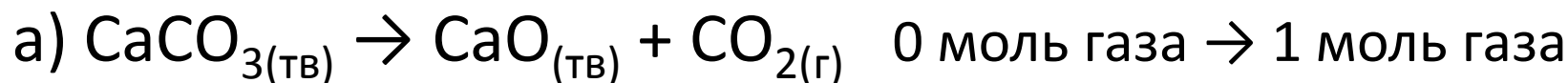
При  $T \rightarrow$  абсолютный ноль ( $-273^{\circ}\text{C}$ ):  $S \rightarrow 0$ .

2. Агрегатное состояние вещества:



$$S^0 \text{ (Дж/моль}\times\text{К)} \quad 39 \quad 69 \quad 189$$

3. Энтропия возрастает при увеличении объема системы и числа частиц в ней:



#### 4. Сложность строения молекул:

а) аллотропия – чем вещество тверже, тем меньше энтропия:

$$S^0(\text{алмаз}) = 2.37 \text{ Дж/моль} \times \text{К} \quad S^0(\text{графит}) = 5.74 \text{ Дж/моль} \times \text{К}$$

б) в ряду аналогов с увеличением числа атомов в молекуле (молярной массы) энтропия увеличивается:

$$\blacktriangleright S^0(\text{O}_2) = 205 \text{ Дж/моль} \times \text{К} \quad S^0(\text{O}_3) = 238.8 \text{ Дж/моль} \times \text{К}$$

$$\blacktriangleright S^0(\text{F}_2) < S^0(\text{Cl}_2) < S^0(\text{Br}_2) < S^0(\text{I}_2)$$

$\blacktriangleright$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	
$S^0$	44.5	54.8	64	(Дж/моль×К)

$\blacktriangleright$	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	
$S^0$	54.8	52.45	48	(Дж/моль×К)

#### 5. Чем полярнее связь, тем меньше энтропия:

$$S_{\text{H}_2\text{O}} > S_{\text{HCl}} > S_{\text{NaCl}}$$

Стандартная энтропия  $S^\circ(298)$  некоторых веществ (в  
Дж / (моль·К)

Ag	42,68	P (белый)	44,35	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г)	310,0
C (алмаз)	2,38	P (красный)	64,81	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г)	294,6
C(графит)	5,72	S(моноклин)	32,55	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> [ <i>цис</i> -2-бутен] (г)	300,8
H <sub>2</sub> (г)	130,6	S (ромбич)	31,88	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> [ <i>транс</i> -2-бутен] (г)	296,5
D <sub>2</sub> (г)	144,9	H <sub>2</sub> O (г)	188,7	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (кр)	360,2
O <sub>2</sub> (г)	205,0	H <sub>2</sub> O (ж)	69,96	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (ж)	298,2
O <sub>3</sub> (г)	238,8	H <sub>2</sub> O (кр)	39,33	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49,03



## Правило Трутона (1884 г.)

- Молярное увеличение энтропии в процессе парообразования при нормальной температуре кипения примерно одинаково для различных жидкостей и равно 85-89 Дж/(моль К). Выполняется для неассоциированных жидкостей

## Правило Гильдебранда (1915 г.)

- ▶ Энтропии испарения жидкостей равны между собой при температурах, для которых молярные объемы пара одинаковы: 85-89 Дж/(моль К) при объеме пара 49,5 л/моль.

- В отличие от внутренней энергии энтропия не изменяется у изолированной системы только при равновесных процессах и всегда возрастает при неравновесных процессах. Аналогично и адиабатных процессах.

## Расчет энтропии

**$S$  – термодинамическая функция состояния.**

Единицы измерения: [Дж/моль×К].

**Изменение энтропии  $\Delta S$  в каком –либо процессе зависит только от начальной величины  $S_1$  и конечной  $S_2$ :  $\Delta S = S_2 - S_1$  и не зависит от пути проведения процесса.**

$$\Delta S^0_{\text{реакции}} = \sum n_i \cdot S^0_{\text{обр.}}(\text{продуктов}) - \sum n_j \cdot S^0_{\text{обр.}}(\text{реагентов})$$

Абсолютные значения энтропии приводятся в справочниках.

## *Вычисление изменения энтропии в изотермических процессах.*

При постоянной температуре протекают процессы фазовых превращений первого рода – плавление, испарение, возгонка, конденсация, превращение кристаллических модификаций. При равновесном протекании этих процессов при постоянном давлении

$$\delta Q_p = dH$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \int_1^2 \frac{dH}{T}, \quad S_2 - S_1 = \Delta_{tr} S = \frac{\Delta_{tr} H}{T_{tr}},$$

*Вычисление изменения энтропии при нагревании  
вещества*

Если нагревание происходит при постоянном давлении, то  $\delta Q_p = dH = nC_p dT$ , где  $n$  – число молей вещества.

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT .$$

$$\Delta S \approx nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} .$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT .$$

*Вычисление изменения энтропии  
идеального газа.*

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2},$$

$$\Delta S = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$\Delta S = n C_P \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{R}{V} dV$$

## Вычисление изменения энтропии при смешении идеальных газов в изобарно-изотермическом процессе.

В смеси идеальные газы не взаимодействуют друг с другом и энтропия смеси идеальных газов будет равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности занимает при температуре смеси тот же объем, что и вся смесь (**теорема Гиббса**)

Изменение энтропии как функции состояния в результате смешения двух газов будет равно разности  $\Delta_{\text{mix}} S = S_{\text{смеси}} - S_{\text{исходные}}$ ,

где  $S_{\text{смеси}}$  – энтропия смеси газов, а  $S_{\text{исходные}}$  – сумма энтропий газов до смешения. Энтропия газов до смешения  $S_{\text{исх}}$  в соответствии с уравнением:

$$S_{\text{исходные}} = n_1 (C_{P,1} \ln T - R \ln \tilde{P} + S'_1) + n_2 (C_{P,2} \ln T - R \ln \tilde{P} + S'_2).$$

А энтропия смеси газов равна:

$$S_{\text{смеси}} = n_1 (C_{P,1} \ln T - R \ln x_1 \tilde{P} + S'_1) + n_2 (C_{P,2} \ln T - R \ln x_2 \tilde{P} + S'_2).$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = S_{\text{смеси}} - S_{\text{исходные}} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

При переходе от образования смеси сколь угодно близких (различимых) газов к смеси одинаковых (неразличимых) газов энтропия смешения испытывает скачок (парадокс Гиббса)

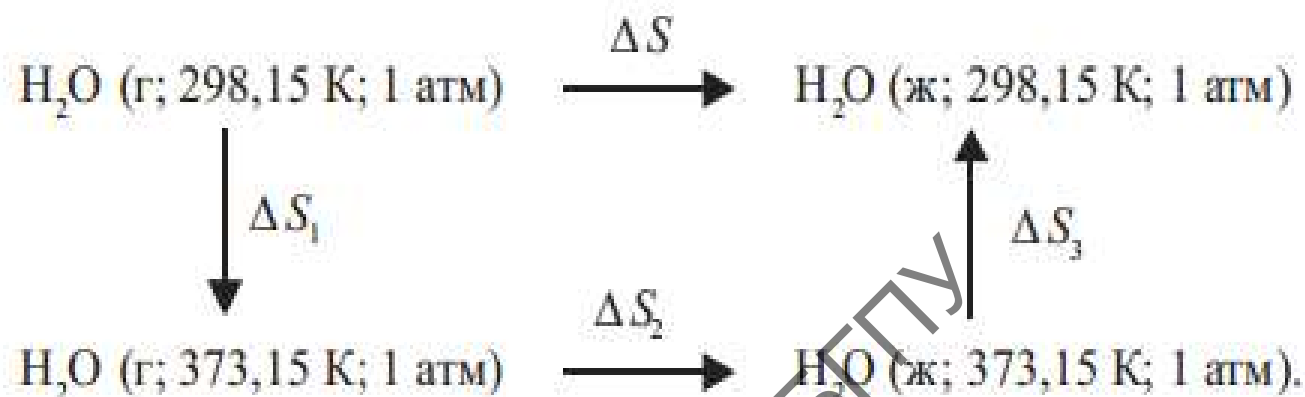


## Вычисление изменения энтропии в необратимых процессах.

- Для необратимых процессов  $dS > \delta Q/T$ . Но энтропия – функция состояния и ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется конечным и начальным состоянием системы. Если из состояния 1 система перешла в состояние 2 один раз обратимо, а другой раз необратимо, то  $dS_{\text{обр}} = dS_{\text{необр}}$ . Теплота же обратимого процесса  $\delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$ . Поэтому для вычисления изменения энтропии в необратимом (нестатическом) процессе его следует заменить процессом, протекающим через ряд обратимых стадий, причем начальное и конечное состояния в обоих процессах должны совпадать

# Необратимые процессы:

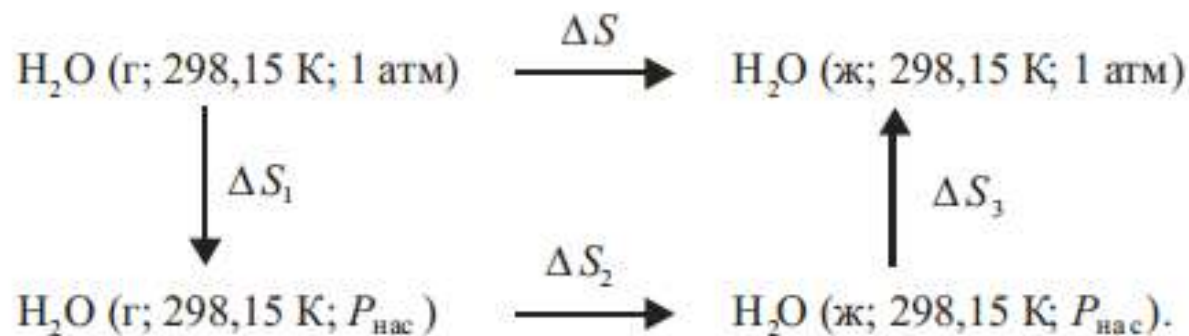
- Теплопередачи от более нагретого тела к менее нагретому; обратный переход связан с отбором количества теплоты у холодного тела и передачей его более нагретому (противоречит постулату Клаузиуса)
- Процессы с трением



Тогда

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_{298,15 \text{ К}}^{373,15 \text{ К}} C_p(\text{п}) d \ln T + \\
 + \frac{\Delta H(373,15 \text{ К})}{373,15} + \int_{373,15 \text{ К}}^{298,15 \text{ К}} C_p(\text{ж}) d \ln T \approx -118,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

где  $\Delta H(373,15 \text{ К})$  – теплота конденсации пара при 373,15 К.



Будем рассматривать пар как идеальный газ, тогда для первого процесса (расширения пара) справедливо:

$$\Delta U = 0 = Q - W, \quad Q = W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2},$$

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = R \ln \frac{101325}{P_{\text{нас}}},$$

где  $P_{\text{нас}} = 3166 \text{ Па}$  – давление насыщенного пара воды при 298,15 К.

Изменение энтропии в третьем процессе (как будет доказано в дальнейшем) мало и им можно пренебречь, т. е.  $\Delta S_3 \approx 0$ . Итак,

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \\
 &= R \ln \frac{101325}{3166} + \frac{\Delta H(298,15 \text{ К})}{298,15 \text{ К}} + 0 = -118,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Следует отметить, что действительно

$$\Delta S > \frac{Q}{T},$$

что и характерно для необратимых процессов.

# Методы приближенного расчета $S^\circ(298)$ ,

- В основе *метода Герца* лежит эмпирическая формула для расчета  $S^\circ(298)$  простых веществ и неорганических соединений в твердом состоянии
- В *методе Истмана* энтропия твердого вещества может быть вычислена при данной температуре  $T$ , если известна его температура Дебая  $\Theta_D$
- Методы расчета энтропии твердых соединений основаны на суммировании инкрементов энтропии отдельных ионов, образующих соединение. Наиболее удовлетворительными считаются *методы Латимера и Келли*. В методе Латимера катионам приписываются некоторые постоянные значения энтропии, а анионам – значения, зависящие от заряда катиона. В методе Келли каждому конкретному иону в зависимости от его заряда приписывается определенное значение энтропии. Инкременты  $S^\circ(298)$  неорганических веществ в кристаллическом состоянии приводятся в справочниках.
- *Туркдоган и Пирсон* показали, что  $S^\circ(298)$  твердых веществ является молярного объема  $V$  (плотности  $\rho$ )

## *Термодинамика необратимых процессов*

- *производство энтропии* – количество энтропии, образующейся в единице объема в единицу времени вследствие отклонения от термодинамического равновесия
- *возрастание энтропии системы обусловлено ее переходом из менее вероятного состояния в более вероятное (Л. Больцман, 1872 г.)*

# Второй закон термодинамики

“ В изолированных системах (  $\Delta H = 0$  ), спонтанно могут протекать только процессы с увеличением энтропии “

( первый вариант )

Две противоположные тенденции протекания хим. реакций

тенденция частиц **объединяться** ,  
понижая  $U$  and  $H$  ( $\Delta H < 0$ )

тенденция частиц **распадаться**  
, увеличивая беспорядок или  
энтропию системы ( $\Delta S > 0$ )

Обе тенденции отражены в уравнении Гиббса :

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

Знак “-“ обозначает их противоположное направление

Второй вариант второго закона термодинамики :

“Самопроизвольно могут протекать только такие процессы для которых изменение энергии Гиббса отрицательно”

( в изобарно-изотермических условиях )

$$dU = \delta Q - PdV, \text{ а } \delta Q = TdS,$$

- Объединенный первый и второй закон термодинамики, фундаментальное уравнение термодинамики

$$dU = TdS - PdV.$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$



*Третий закон термодинамики (Нернст,  
1906 г.)*

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0.$$

*При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одинаковое значение, не зависящее от фазы вещества. В изотермических процессах, происходящих при  $T = 0$  К, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.*

## Постулат Планка 1911 г.

Третий закон термодинамики равносильно условию: энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к абсолютному нулю (энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю)

$$S_T^\circ = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_P^\circ(\text{кр})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} \frac{C_P^\circ(\text{ж})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{vap}}}^T \frac{C_P^\circ(\text{г})}{T} dT$$

# Термодинамические потенциалы (для характеристики процессов, протекающих в закрытых системах)

- термодинамические функции состояния:  
изобарно-изотермический потенциал  
(свободная энергия Гиббса)
- изохорно-изотермический потенциал  
(свободная энергия Гельмгольца).

# Принцип минимума свободной энергии

- Самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы;
- система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.

# Закрытая система

$$dW_{\max} = TdS - dU$$

$$W_{\max} = T\Delta S - \Delta U$$

$$W_{\max} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

• Введя обозначение:  $F \equiv U - TS$ , получаем:  $W_{\max} = F_1 - F_2 = -\Delta F$

$$\bullet \Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Функция  $F \equiv U - TS$  есть изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца), определяющий направление и предел самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе, находящейся в изохорно-изотермических условиях.

Закрытую систему, находящуюся в изобарно-изотермических условиях, характеризует изобарно-изотермический потенциал  $G$ :

- $G = U + PV - TS = H - TS$
- **$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$**
- Поскольку  $-\Delta F = W_{\max}$ , можно записать:
- $-\Delta G = W_{\max} - P\Delta V = W'_{\max}$
- Величину  $W'_{\max}$  называют максимальной полезной работой (максимальная работа за вычетом работы расширения).

## Условия самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах

Изобарно-изотермические ( $P = \text{const}$ ,  
 $T = \text{const}$ ):

$$\Delta G < 0, \quad dG < 0$$

Изохорно-изотермические ( $V = \text{const}$ ,  
 $T = \text{const}$ ):

$$\Delta F < 0, \quad dF < 0$$

Процессы, которые сопровождаются увеличением термодинамических потенциалов, протекают лишь при совершении работы извне над системой.

Величина стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химической любой реакции  $\Delta G^{\circ}298$  есть мера химического сродства исходных веществ.

1. Экзотермические реакции;  $\Delta H < 0$ .

а) Если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G$  всегда отрицательно; экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно.

б) Если  $\Delta S < 0$ , реакция будет идти самопроизвольно при  $\Delta H > T\Delta S$  (низкие температуры).

2. Эндотермические реакции;  $\Delta H > 0$ .

а) Если  $\Delta S > 0$ , процесс будет самопроизвольным при  $\Delta H < T\Delta S$  (высокие температуры).

б) Если  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G$  всегда положительно; самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.



- При использовании средних теплоемкостей (таблицы):

$$\Delta \bar{c}_p = \text{const};$$

$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \Delta \bar{c}_p \int_{298}^T dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{c}_p (T - 298)$$

- Стандартная энтропия реакции при  $T \neq 298$  К:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta \bar{c}_p \ln \frac{T}{298}$$

# Влияние температуры на направление реакции

( по уравнению Гиббса:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  )

Четыре возможных случая:

- ❖ Оба фактора благоприятны:  $\Delta H < 0$  and  $T\Delta S > 0$  – при любой температуре  $\Delta G < 0$  и реакция протекает самопроизвольно.
- ❖ Благоприятен только энтальпийный фактор:  $\Delta H < 0$  and  $T\Delta S < 0$  – процесс возможен, если  $\Delta G < 0$  или  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , что выполнимо только при низких температурах когда доминирует благоприятный энтальпийный фактор
- ❖ Обратный случай: благоприятен только энтропийный фактор:  $\Delta H > 0$  and  $T\Delta S > 0$  – процесс возможен, если  $|T\Delta S| > |\Delta H|$  это выполнимо при высоких температурах когда доминирует энтропийный фактор.
- ❖ Оба фактора неблагоприятны:  $\Delta H > 0$  and  $T\Delta S < 0$  – при любых температурах  $\Delta G > 0$  – данный процесс термодинамически невозможен

**пример:**



Мы можем рассчитать при 25°C:

$$\Delta H_{298}^0 = -178 \text{ кДж/М}$$

$$\Delta S_{298}^0 = -160 \text{ Дж/М К}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -178000 - 298 \cdot (-160) = -130,32 \text{ кДж}$$

Обратная реакция :



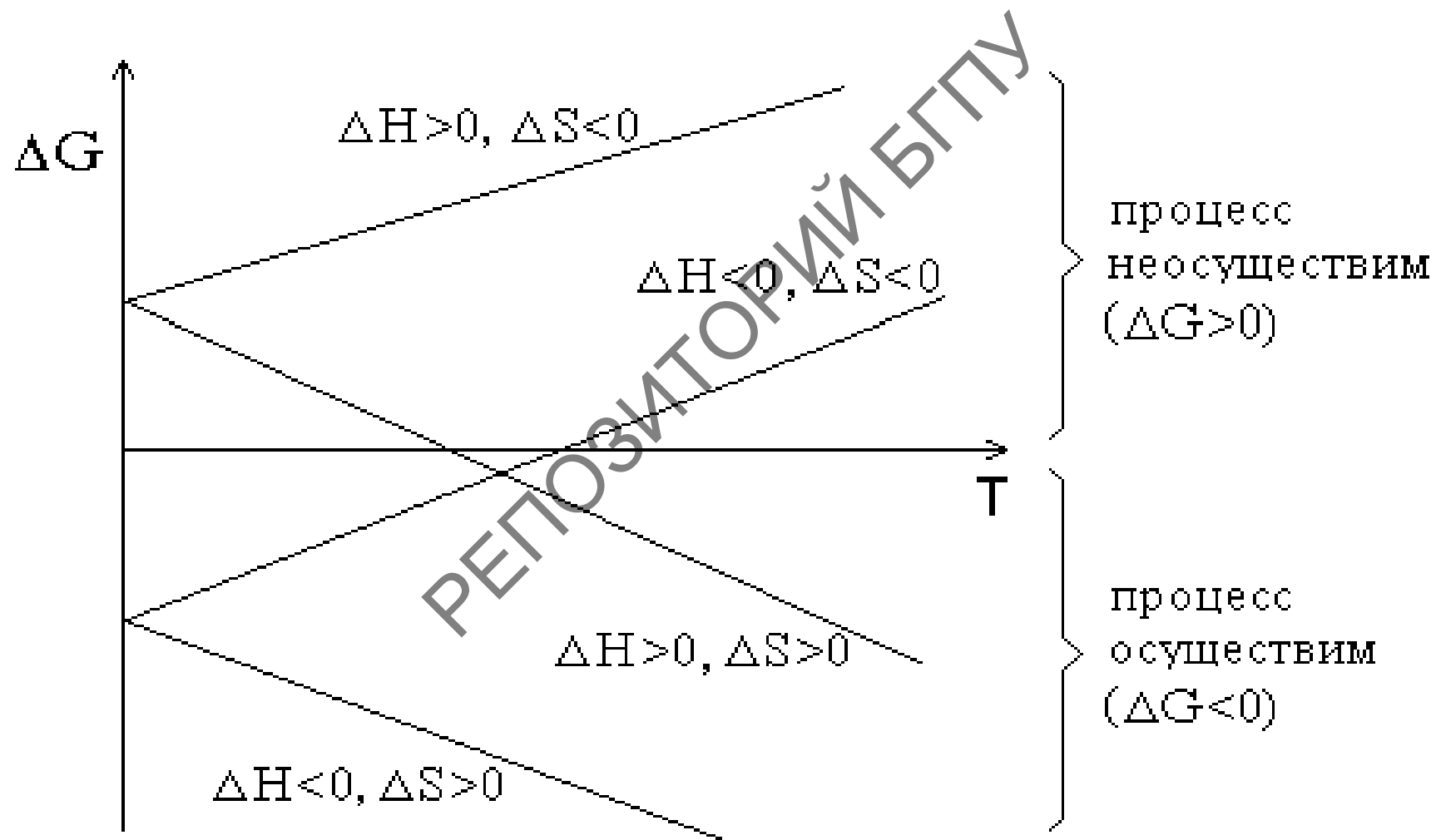
$$\Delta H_{298}^0 = 178 \text{ кДж/mol ;}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 160 \text{ Дж/mol К}$$

возможна только при высоких температурах - при  $t = 1500^\circ\text{K}$  эта реакция возможна :

$$\Delta G = 178000 - 1500 \cdot 160 = -62 \text{ кДж}$$

# Зависимость $\Delta G$ от температуры



## Критерии направленности самопроизвольного процесса

- **Изолированная система ( $dU=0; dV=0$ ):**

$$dS \geq \delta Q/T \text{ (II З-н ТД); } \delta Q_p = dU + p \cdot dV \text{ (I З-н ТД)}$$

$$TdS \geq dU + pdV \xrightarrow{dU=0; dV=0} dS \geq 0$$

- $\Delta S > 0$  – в системе самопроизвольно протекает прямая реакция;
- $\Delta S = 0$  – система находится в состоянии равновесия;
- $\Delta S < 0$  – в системе протекает обратная реакция.

- Процессы, протекающие при постоянных давлении и температуре ( $p, T = \text{const}$ )

Для выяснения возможности протекания процессов в изобарно-изотермических условиях применяется термодинамическая функция **энергия Гиббса  $G$**  (изобарно-изотермический потенциал).

По рекомендации ИЮПАК:  **$G = H - TS$**

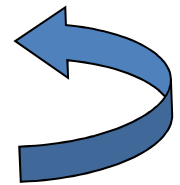
**$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$** , но

**$TdS \geq dU + pdV$** , т.е.  **$dU \leq TdS - pdV$**

$$dG \leq Vdp - SdT$$

$$dG_{p,T} \leq 0; G \rightarrow G_{min}$$

$$dp = dT = 0$$



В закрытой системе в изобарно-изотермических условиях знак изменения  $dG$  - критерий направленности самопроизвольного процесса:

- $\Delta G = 0$  ( $G = G_{min}$ , энергия Гиббса имеет минимальное значение) система находится в состоянии термодинамического равновесия;
- $\Delta G < 0$  ( $G \rightarrow G_{min}$ , энергия Гиббса убывает) процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении, т.е. термодинамически возможен;
- $\Delta G > 0$  ( $G \rightarrow G_{max}$ , энергия Гиббса возрастает) самопроизвольно протекает только обратный процесс, прямой процесс термодинамически невозможен.

# Расчет энергии Гиббса

- Изменение энергии Гиббса можно вычислить по формуле:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298},$$

предварительно определить тепловой эффект реакции  $\Delta H^0_{298}$  и изменение энтропии  $\Delta S^0_{298}$  и пренебречь их зависимостью от  $T$ .

- $\Delta G^0$  – функция состояния:

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum n_i \cdot G^0_{\text{обр}}(\text{продуктов}) - \sum n_j \cdot G^0_{\text{обр}}(\text{реагентов})$$

- $\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{простых веществ}) = 0$

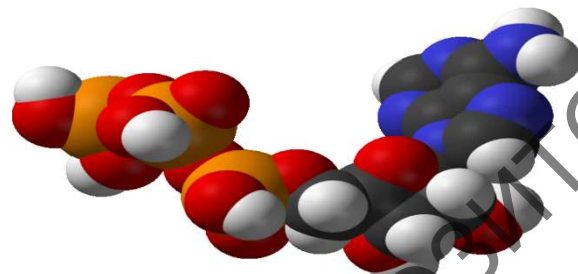
- Единицы измерения: кДж/моль

- $T_p = \Delta H^0 / \Delta S^0$  – температура равновероятности прямой и обратной реакции

# Термодинамическая вероятность биологических процессов

**Метаболизм – это совокупность химических реакций, протекающих в живых клетках**

Ключевую роль в метаболизме играют **ферменты** (энзимы), которые способствуют протеканию необходимых для организма, но термодинамически **неблагоприятных** реакций (**эндергонических :  $\Delta G_0 > 0$** ) за счёт **благоприятных** (**экзергонических :  $\Delta G_0 < 0$** ), выделяющих необходимую энергию.



**АТФ**

Структура аденозинтрифосфата, центрального интермедиа в энергетическом метаболизме

**Пример сопряжённой реакции: процесс гликолиза**



Этот эндергонический процесс может протекать в организме только как сопряжённый с экзергоническим, отрицательное значение энергии Гиббса которого выше:



АТФ является универсальной энергетической «валютой» клеток.