

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

## **ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА**

Методичні вказівки для самостійної роботи  
студентів I курсу з дисципліни «Медична хімія»

Затверджено  
Вченою радою ХНМУ  
Протокол №9 від 21.09.2017

Харків 2017

Хімічна термодинаміка : Метод. вказ. для студентів 1-го курсу / уклад.  
Г. О. Сирова, О. О. Завада, Л. В. Лук'янова та ін. – Харків: ХНМУ, 2017. – 40 с.

Укладачі:

Г.О. Сирова

О.О. Завада

Л.В. Лук'янова

В.М. Петюніна

В.О. Макаров

С.В. Андрєєва

С.М. Козуб

Т.С. Тішакова

О.Л. Левашова

Н.В. Копотєва

О.В. Савельєва

Н.М. Чаленко

О.С. Каліненко

М.О. Водолаженко

## ТЕМА ЗАНЯТТЯ «ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА»

**1. Кількість годин 4**

**2. Матеріальне та методичне забезпечення теми.**

Таблиці:

1. Графологічна структура теми.
2. Типи систем.
3. Закон Гесса та його наслідки.
4. Перший закон термодинаміки.
5. Другий закон термодинаміки.
6. Ізобарно-ізотермічний потенціал.

Навчально-методична література:

1. Медична хімія : підручник / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, Г.О. Сирова, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук. – К.: ВСВ «Медицина», 2016. – 336 с. (Затверджено Міністерством освіти і науки України (лист МОН України №1/11-1152 від 05.02.13) та Міністерством охорони здоров'я України як базовий підручник для студентів вищих навчальних закладів IV рівня акредитації (напрями «Лікувальна справа» та «Стоматологія»).

2. Завгородній І.В., Сирова Г.О., Ткачук Н.М. та ін. Медична хімія. Навчальний посібник рекомендований МОЗ та МОН України як навчальний посібник для самостійної роботи студентів вищих медичних навчальних закладів IV рівня акредитації, Харків, ХНМУ, 2010. – 268 с.

3. Робочий зошит для самостійної роботи студентів з курсу «Медична хімія» Харків, ХНМУ, 2017. – 68 с.

4. Методичні вказівки для самостійної роботи студентів з курсу «Медична хімія» за темою: «Хімічна термодинаміка».

5. Конспект лекції.

**3. Обґрунтування теми.** Однією з основних специфічних властивостей живих істот є їх здатність перетворювати і зберігати енергію в різних формах. Всі біологічні об'єкти для підтримки життя вимагають надходження енергії.

Кожна клітина і весь людський організм в цілому є відкритою біосистемою. У біосистемах протікають різноманітні процеси пов'язані з передачею енергії: дихання, фотосинтез, м'язове скорочення, транспорт речовин тощо. Термодинамічні методи широко використовуються в біології та медицині, адже живі організми та всі процеси життєдіяльності в ньому тісно пов'язані зі зміною енергетичного балансу в системі «живий організм – навколишнє середовище». Всі процеси перетворення енергії в рослинах і тваринах відбуваються в межах обмежень термодинамічних принципів. Основні принципи термодинаміки універсальні для живої і неживої природи.

#### **4. Мета заняття:**

- загальна: трактувати хімічні і біохімічні процеси з позицій їх теплових ефектів;

- конкретна: уміти використовувати термодинамічні функції для оцінки направленості процесів, пояснювати енергетичне супряження в біологічних системах.

- а) **знати:** основні закономірності протікання хімічних процесів, агрегатний стан речовини, основні поняття та закони хімічної термодинаміки, фізико-хімічні принципи гомеостазу.

- б) **вміти:** розрахувати тепловий ефект хімічної реакції, використовуючи значення теплоти згоряння вихідних речовин і продуктів реакції, розрахувати калорійність харчових продуктів, використовувати термодинамічні функції для оцінки спрямованості процесів, пояснювати енергетичне супряження в живих системах.

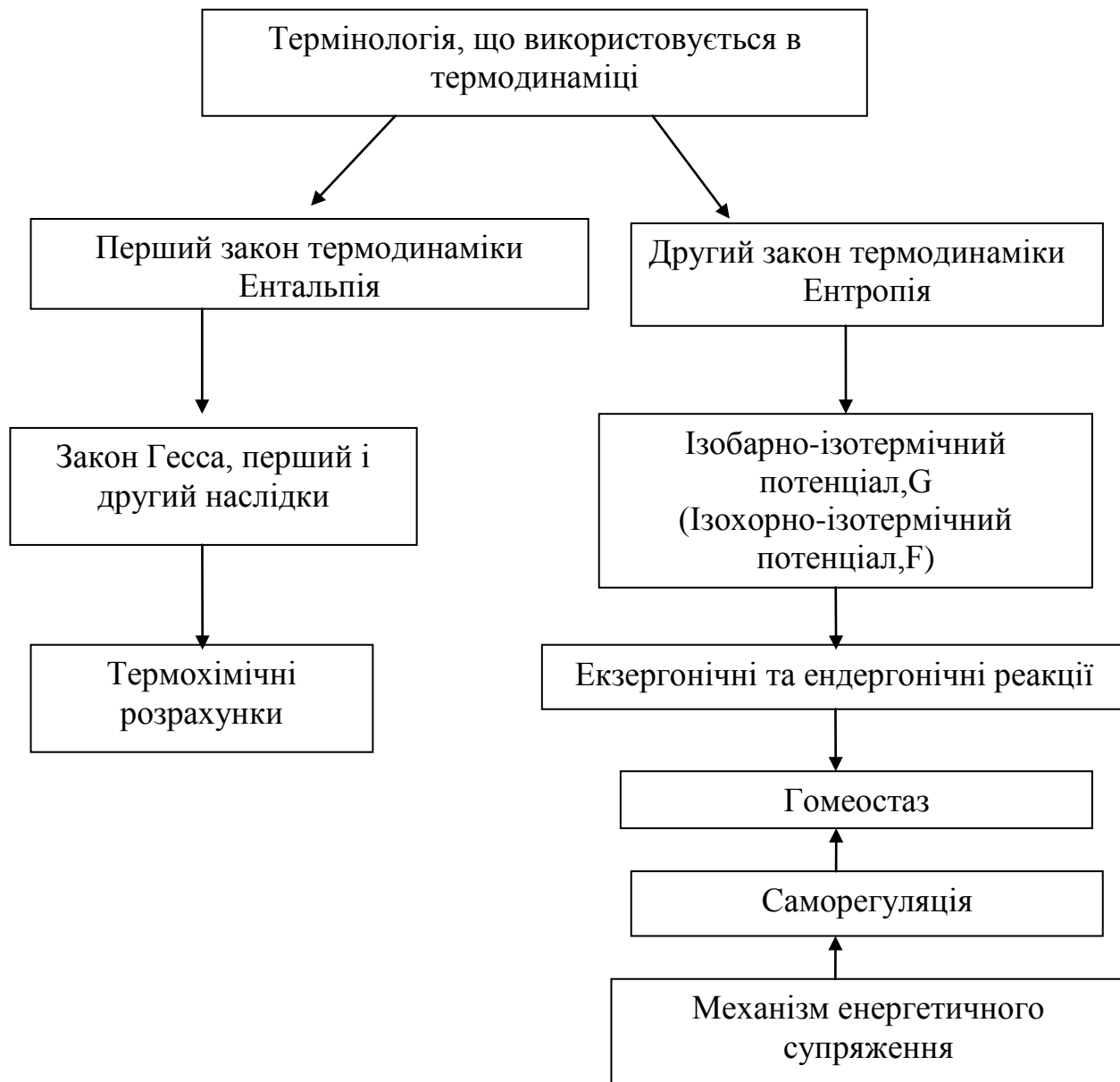
- в) **практичні навички.**

- розраховувати тепловий ефект хімічної реакції, використовуючи значення теплоти згоряння вихідних речовин і продуктів реакції;

- розраховувати калорійність харчових продуктів;

- використовувати термодинамічні функції для оцінки спрямованості процесів, пояснювати енергетичне супряження в живих системах.

## 5. Граф логічної структури теми



## 6. Орієнтована карта роботи студентів

№ п.п	Етапи	Час у хв.	Навчальні й наочні засоби	Місце проведення
1.	Вхідний контроль знань студентів	10	Тести (Вхідний контроль)	Навчальна кімната
2.	Мотиваційна характеристика та план теми. Відповіді на питання студентів	35	Навчальний посібник (робочий зошит)	
3.	Самостійна робота студентів з методичною літературою, рішення навчальних завдань	45	Методичні вказівки для студентів, тексти лекцій, навчальний посібник для самостійної роботи студентів, довідкові дані, таблиці	
4.	Обговорення порядку виконання лабораторної роботи	10	Навчальний посібник (робочий зошит)	
5.	Виконання лабораторної роботи й оформлення протоколу	35		
6.	Захист лабораторної роботи	24		
7.	Тестовий контроль	15	Тести	
8.	Аналіз і підведення підсумків заняття	5		
9.	Домашнє завдання	1		

## 7. Завдання для самостійної роботи

Перелік питань, що підлягають вивченню:

1. Основні поняття хімічної термодинаміки: система, термодинамічні параметри, термодинамічні функції стану.
2. Перший закон термодинаміки.
3. Тепловий ефект хімічної реакції. Стандартні теплові ефекти.
4. Термохімічне рівняння. Теплота утворення та згоряння речовин.
5. Закони термохімії: закон Лавуазьє-Лапласа та закон Гесса. Слідства із закону Гесса.
6. Другий закон термодинаміки. Ентропія.
7. Критерії самодовільності процесу. Рівняння Гіббса. Типи біохімічних реакцій за значеннями  $\Delta G^\circ$ .
8. Застосування законів хімічної термодинаміки до живих систем (стаціонарний стан, гомеостаз, механізм енергетичного супряження).

### 1. Основні поняття хімічної термодинаміки: система, термодинамічні параметри, термодинамічні функції стану

*Хімічна термодинаміка* – розділ фізичної хімії, вивчаючий перетворення енергії в хімічних процесах та енергетичні характеристики макроскопічних системи на основі загальних законів взаємозв'язку теплоти, різних видів роботи та енергії.

Завданнями термодинаміки є вивчення:

- переходу енергії від одного тіла до іншого або від однієї форми до іншої;
- енергетичних ефектів різних фізичних та хімічних процесів, які відбуваються за різних умов;
- можливості, напряму та меж перебігу цих процесів.

*Об'єкт дослідження термодинаміки* – система.

*Термодинамічною системою* називається будь-який об'єкт природи або сукупність тіл, відокремлених реальної або уявною поверхнею розділу (границя фаз), взаємодіючих між собою та з іншими об'єктами (*масо- та теплообмін*).

Під поняттям тіла в термодинаміці розуміють ту частину простору, котра заповнена речовиною. Об'єкти природи, що не входять в систему, називаються середовищем.

*Гомогенна* – це система, всередині якої немає поверхонь, що відокремлюють одні частини системи від інших. *Приклад* – *плазма крові, розчин різних біогенних речовин.*

*Гетерогенні* – це система, яка складається з двох або декількох частин, різних за фізичними властивостями або за хімічним складом та відмежованих поверхнями розподілу. *Приклад* – *цілісна кров, тобто плазма з клітинами еритроцитами та лейкоцитами.*

*Фаза* – це гомогенна частина гетерогенної системи, яка має однаковий склад, фізичні та хімічні властивості, відокремлена від інших частин поверхнею поділу, при переході через яку відбувається стрибкоподібне змінювання її властивостей.

*За способом взаємодії системи з навколишнім середовищем виділяють типи систем:*

- *ізолювана система* – не обмінюється з навколишнім середовищем ні масою, ні енергією ( $\Delta m = 0, \Delta U = 0$ ). В природі не існує, модель – термостат.

- *закрита система* – обмінюється з навколишнім середовищем тільки енергією ( $\Delta m = 0, \Delta U \neq 0$ ). *Приклад* – *ампула з лікарською речовиною.*

- *відкрита система* – обмінюється з навколишнім середовищем і масою, і енергією ( $\Delta m \neq 0, \Delta U \neq 0$ ). *Приклад* – *живий організм.*

Кожна система характеризується рядом властивостей, які можна класифікувати двома способами:

- *інтенсивні та екстенсивні параметри;*
- *параметрами стану та функціями стану.*

*Інтенсивні параметри* не залежать від числа частинок системи і описують загальний стан теплового руху в речовині (тиск  $P$ , температура  $T$ ).

*Екстенсивні параметри* визначаються загальною масою або кількістю частинок речовини (маса  $m$ , об'єм  $V$ ).

*Параметри стану* – це основні характеристики, які можна вимірювати приборам: об'єм, температура, тиск, маса, хімічний склад. Якщо термодинамічні параметри з часом самочинно не змінюються, то система перебуває у стані рівноваги, а параметри за яких спостерігається такий стан, називають рівноважними.

*Стаціонарний стан* – це такий стан системи, коли властивості залишаються постійними, проте спостерігаються потоки речовини та енергії.

*Функції стану* – це властивості, які виміряти неможливо (*внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, термодинамічний потенціал*), величини яких при переході системи з одного стану в інший залежать тільки від початкового та кінцевого стану системи і не залежать від шляху переходу.

*Термодинамічний процес* – це явище, яке протікає в термодинамічній системі і пов'язане зі зміною її станів.

*У термодинаміці виділяють основні типи процесів:*

- *оборотний процес* – це такий процес, при якому система в кожен певний момент часу знаходиться у стані, нескінченно близькому до термодинамічної рівноваги, і досить лише трохи змінити умови, щоб процес був обернений;
- *необоротний процес* – це такий процес, при якому система змінюється в напрямку кінцевого стану (при мимовільному протіканні процесу – до стану рівноваги) з певною швидкістю.

*Залежно від умов перебігу існують наступні види процесів:*

- *ізобарний* – зміна стану системи відбувається при постійному тиску ( $p = \text{const}$ );
- *ізоермічний* – протікає при постійній температурі ( $T = \text{const}$ );
- *ізохорний* – йде при постійному об'ємі ( $V = \text{const}$ );
- *адіабатичний* – процес, при якому відсутній теплообмін з оточуючим середовищем ( $U = \text{const}$ ).

## 2. Перший закон термодинаміки

*Перший закон термодинаміки (1850)* – закон збереження енергії в застосуванні до термодинамічних систем.

*Енергія* – це міра руху та взаємодії систем. Розрізняють *кінетичну* (енергію руху частинок) та *потенціальну* (енергію положення та взаємодії частинок) енергію. Повна енергія системи складається з кінетичної, потенціальної та внутрішньої енергії системи.

*Внутрішня енергія системи ( $\Delta U$ )* – це енергія всіх безперервно взаємодіючих частинок системи, що рухаються: енергія поступового та криволінійного руху молекул; енергія атомів, що коливаються; енергія міжмолекулярної взаємодії; внутрішньоядерна енергія тощо.

*Основні форми енергії:*

- *робота ( $A$ )* – це кількісна міра передавання впорядкованого руху;
- *теплота ( $Q$ )* – це кількісна міра передавання хаотичного руху.

*Ці поняття стосуються не системи, а процесів.* Значення теплоти і роботи залежать від ходу процесу (тобто  $Q$  і  $A$  не є функціями стану).

*Перший закон термодинаміки* – це фундаментальний закон природи: енергія ізольованої системи тіл є постійною величиною, яка не залежить від характеру процесів, що відбуваються у системі, хоча ці процеси й можуть супроводжуватись переходом енергії від однієї частини системи до іншої. Іншими словами, *енергія не може ні створюватися, ні зникати, вона може тільки переходити з однієї форми в іншу.*

*Математичний вираз I закону термодинаміки:*

$$Q = \Delta U + A$$

– теплота, підведена до системи, витрачається на збільшення внутрішньої енергії  $\Delta U$  і здійснення роботи проти зовнішніх сил  $A$ .

Перший закон термодинаміки заперечує можливість побудови вічного двигуна першого роду, тобто такої машини, яка виконувала б роботу з нічого, без затрати будь-якої енергії.

*Вираз I закону термодинаміки для різних процесів.*

В *ізотермічному процесі* передача теплоти від одного тіла до іншого відбувається за сталої температури. Отже, внутрішня енергія не змінюється,  $\Delta U = 0$ , тоді рівняння набуває вигляду:

$$Q = A, A = p\Delta V, Q = p\Delta V.$$

В *ізохорному процесі* передача теплоти від одного тіла до іншого відбувається при підтриманні об'єму системи сталим ( $V = \text{const}$ ) відповідно  $A = 0$ , тобто вся теплота надана системі, витрачається на зміну її внутрішньої енергії. Це призведе до такого виразу першого закону термодинаміки:  $Q = \Delta U$ .

В *адіабатному процесі* в системі відсутній обмін теплом ( $Q=0$ ), тому система може виконувати роботу за рахунок зменшення її внутрішньої енергії:  $\Delta U = -A$ .

В *ізобарному процесі* спостерігається постійність тиску ( $p = \text{const}$ ):

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

оскільки  $\Delta U = U_2 - U_1$ ,  $\Delta V = V_2 - V_1$ , рівняння набуває вигляду:

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

*Вираз I закону термодинаміки для біологічних систем:* виконання I закону термодинаміки для біологічних систем довели у 1780 р. Антуан Лавуазьє та П'єр Лаплас. Вони вимірювали кількість тепла (за швидкістю танення снігу) та вуглекислого газу, які виділялися морською свинкою в процесі її життєдіяльності, і порівнювали ці величини з тепловим ефектом реакцій спалювання до  $\text{CO}_2$  продуктів споживання. Отримані результати свідчили про відсутність різниці між внутрішньою енергією продуктів споживання і теплом, яке виділялося. Це доводить, що живі організми не є незалежними постачальниками енергії, а лише здійснюють перебудову одних видів енергії в інші.

Наступним етапом вивчення застосування I закону термодинаміки є досліди У. Етуотера, який сконструював калориметр, що дозволило вивчати енергетичний обмін великих тварин і людини. Прилад мав систему подачі кисню, пастки для  $\text{CO}_2$ , що виділяється, ваги, причому вимірювальна частина

калориметру дозволяла усувати втрату теплоти і оцінювати не тільки кількість теплової енергії, а й дихальний коефіцієнт.

Вимірювання теплопродукції в калориметр і використання експериментальних даних непрямой калориметрії дозволили з високою точністю оцінити енергетичний баланс людини за добу.

Таким чином, I закон термодинаміки біологічних систем вказує, що будь-яка біологічна система є відкритою термодинамічною системою, живі організми не можуть ні створювати енергію з нічого, ні знищувати її, вони можуть тільки перетворювати одну форму енергії в іншу. При цьому організми споживають з навколишнього середовища енергію в тій формі, в якій вони можуть використовувати її в конкретних умовах температури і тиску, а потім повертають в навколишнє середовище еквівалентну кількість енергії в іншій формі, яка менш придатна для них. Цей закон встановлює кількісні співвідношення між кількістю тепла, роботою і зміною внутрішньої енергії термодинамічної системи, але не визначає напрямки термодинамічних процесів.

Застосування першого закону термодинаміки до живих систем полягає в тому, що енергія, яка надходить у живі організми з їжею, розподіляється у процесі споживання на дві частини:

- виділяється в середовище у вигляді тепла та енергії, що міститься у продуктах життєдіяльності;
- відкладається в клітинному матеріалі.

Сума цих двох частин дорівнює внутрішній енергії їжі, що надходить до організму.

Стосовно до живих систем перший закон термодинаміки можна сформулювати так: *всі види робіт в організмі відбуваються за рахунок еквівалентної кількості енергії, що виділяється при окисненні поживних речовин.*

Енергетичний баланс організму вивчається методами *прямой і непрямой калориметрії*. У першому випадку людину поміщають в ізольовану камеру, в

якій визначають кількість теплоти, що випромінюється живим організмом при різних процесах нормальної фізіологічної діяльності. Непряма калориметрія заснована на розрахункових методах з використанням дихальних коефіцієнтів і калоричного еквіваленту кисню.

*Дихальний коефіцієнт* – це співвідношення між об'ємом вуглекислого газу, що виділився і об'ємом кисню, що поглинувся. Для вуглеводів він дорівнює 1,0, білків – 0,8, жирів – 0,7.

*Калоричний еквівалент кисню* дорівнює кількості теплоти, що виділяється при витраті 1 л кисню. Для вуглеводів він дорівнює 21,2 кДж, білків – 20,09 кДж, жирів – 19,6 кДж. Калорійність харчових продуктів також визначається на підставі методів термохімії. У середньому цінність фізіологічного пального – харчових продуктів – трьох основних класів така: вуглеводів – 19,8 кДж/грам, білків – 16,8 кДж/грам, жирів – 37,8 кДж/грам. На підставі даних про калорійність харчових продуктів складаються науково обґрунтовані норми потреб у їжі для окремих груп населення з урахуванням енергетичних витрат. Норми враховують вік, стать людини, характер її праці й побуту, а також кліматичні особливості.

*Внутрішня енергія системи* – це функція стану системи, тобто її зміна визначається заданими початковим та кінцевим станами системи і не залежить від шляху процесу:  $\Delta U = U_2 - U_1$ . Визначити абсолютну величину внутрішньої енергії не представляється можливим. Враховуючи всю сукупність взаємодій в системі, можна стверджувати, що неможливо уявити собі стан в якому внутрішня енергія системи дорівнювала б нулю. Навіть за абсолютного нуля температури, коли практично припиняється будь-який рух в системі (кінетична енергія окремих молекул стає рівною нулю), енергія взаємодії частинок нікуди не зникає, а також не припиняється, наприклад, рух електронів навколо ядер або коливання атомів з основною частотою тощо. Все це означає, що не доцільно говорити про **абсолютне значення** (абсолютний запас) внутрішньої енергії. Однак, її зміну при переході з одного стану в інший визначити можна й

це є цілком достатнім для вирішення багатьох питань. Внутрішня енергія характеризує повністю лише *ізохорні процеси* ( $V=\text{const}$ ).

В ході *ізобарного процесу* окрім зміни внутрішньої енергії треба брати до уваги також роботу розширення (або стискання) системи, це враховує термодинамічна функція – ентальпія:

$$H = U + PV$$

### 3. Тепловий ефект хімічної реакції. Стандартні теплові ефекти

Ентальпія як і внутрішня енергія характеризує енергетичний стан речовини, але відрізняється від внутрішньої енергії на величину енергії, що затрачена на подолання сил зовнішнього тиску. Вона також визначається станом системи й не залежить від того, яким чином цей стан досягнутий. У газів розходження між  $\Delta H$  і  $\Delta U$  у ході того або іншого процесу може бути досить значним. Це обумовлено тим, що для хімічного процесу, що протікає при постійному тиску, зміна об'єму пов'язане зі зміною числа молей газоподібних речовин:

$$PV = nRT.$$

Якщо в реакції витрачається  $n_1$  моль газоподібних речовин і утвориться  $n_2$  моль газоподібних продуктів, то:

$$\Delta(p) = (n_2 - n_1)RT = \Delta nRT.$$

Отже,

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad Q_p = Q_v + \Delta nRT.$$

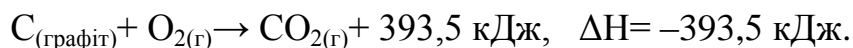
Зіставляючи значення  $Q_p$  і  $Q_v$  неважко помітити, що тепловий ефект реакції, що протікає при постійному тиску, відрізняється від такого при постійному об'ємі на величину роботи розширення. У тому випадку, коли реакція відбувається в конденсованих фазах (твердому або рідкому стані), розходження між  $Q_p$  і  $Q_v$  і, отже, між  $\Delta H$  і  $\Delta U$  незначне.

#### 4. Термохімічне рівняння. Теплота утворення та згоряння речовин.

*Термохімія* – це розділ термодинаміки який вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень.

Рівняння хімічних реакцій, в яких вказано не тільки формули речовин, але і теплові ефекти, звуться *термохімічними рівняннями*.

*Приклад:*



Термохімічні рівняння, хоча і дуже схожі на звичайні хімічні рівняння, відрізняються від них такими особливостями:

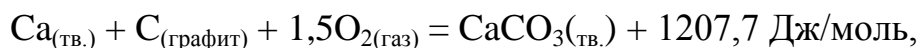
- вказані агрегатні (фазові) стани всіх речовин;
- всі коефіцієнти мають розмірності – моль;
- припустимі нецілі коефіцієнти;
- з термохімічними рівняннями можна робити арифметичні дії, як і з алгебраїчними рівняннями їх можна складати, віднімати, множити на числа.

Ентальпія реакції в цьому випадку називається тепловим ефектом реакції. Вона характеризується не тільки абсолютним значенням, але і знаком. Теплота, поглинена системою (ендотермічна реакція), вважається позитивною ( $\Delta H > 0$ ), і теплота, що виділяється в системі (екзотермічна реакція), вважається негативною ( $\Delta H < 0$ ), тому:  $Q = -\Delta H$ .

*Тепловий ефект хімічної реакції* – це міра зміни запасу енергії в результаті протікання даного процесу, яка виділяється або поглинається при незворотному проходженні реакції, коли реагують між собою молярні кількості речовини, а єдиною роботою є тільки робота розширення. Теплові ефекти реакцій в загальному випадку залежать від температури і тиску, тож при їх записі слід чітко вказувати, до яких умов відноситься даний тепловий ефект. Ентальпії хімічних реакцій в довідниках прийнято наводити у вигляді стандартних змін ентальпій, що означає, що всі речовини – учасники реакції знаходяться при стандартних умовах, а саме, при тиску 1 атм та стандартній температурі 298 К. Ентальпії простих речовин в їх найбільш стабільній формі при стандартних умовах дорівнюють нулю.

*Стандартна ентальпія утворення* ( $\Delta H_{f,298}^0$ ) – це тепловий ефект реакції утворення одного моля речовини з елементів або простих речовин за стандартних умов. Для елементів і простих речовин у стійкому агрегатному стані стандартна ентальпія утворення дорівнює нулю.

*Приклад.* Якщо речовина отримана по реакції вираженої термохімічним рівнянням:



його стандартна теплота утворення дорівнює:  $\Delta H_{298}^0 (\text{CaCO}_3) = -1207,7 \text{ Дж/моль}$ .

*Стандартна ентальпія згоряння* – це теплота згоряння в атмосфері кисню одного моля речовини до найпростіших оксидів.

## **5. Закони термохімії: закон Лавуазьє-Лапласа та закон Гесса.**

### **Слідства із закону Гесса**

*Закон Гесса (основний закон термодинаміки, наслідок I закону термодинаміки):* тепловий ефект хімічних реакцій, що протікають при постійному об'ємі або тиску, не залежить від числа проміжних стадій і визначається тільки початковим і кінцевим станом системи. Зміна енергії, що супроводжує будь-яке перетворення, є такою ж, незалежно від того чи відбувається процес за одну стадію чи багато.

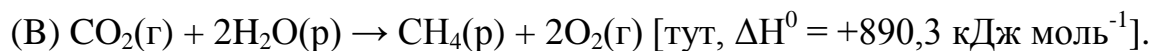
Ці твердження передували першому закону термодинаміки (1845) і допомогли в його формулюванні. Лавуазьє, Лаплас та Гесс також досліджували питому теплоту та приховану теплоту, хоча саме Джозеф Блек зробив найбільш важливий внесок у розвиток латентних енергетичних змін.

Два закони термохімії дуже важливі в термохімічних розрахунках. Обидва закони передували першому закону термодинаміки (1850). Проте буде показано, що закони термохімії є прямим наслідком першого закону термодинаміки.

*Закон Лавуазьє і Лапласа (1782):* цей закон може бути зазначений у загальному вигляді: зміна теплоти, що супроводжує хімічну реакцію в одному напрямку, точно рівна за величиною, але має протилежний знак, пов'язана з тією ж реакцією в зворотному напрямку. Цей закон говорить про те, що; зміна

температури (або зміна ентальпії) хімічної реакції точно рівна, але протилежна знаку для зворотної реакції.

Це видно з наступних двох рівнянь:



Таким чином, можна зробити висновок, що  $\Delta H_{\text{пряма реакція}} = \Delta H_{\text{зворотня реакція}}$ .

Хімічне рівняння при написанні разом із зміною ентальпії для реакції називається *термохімічним рівнянням*. Два рівняння є прикладами термохімічних рівнянь. Закон Лапласа дозволяє нам використовувати термохімічні рівняння як алгебраїчні рівняння.

*Наслідки з закону Гесса:*

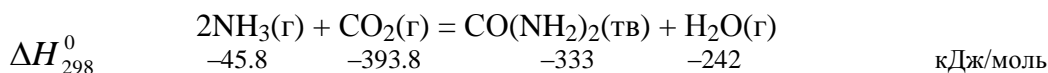
– *I наслідок із закону Гесса* – тепловий ефект реакції (ентальпія) дорівнює алгебраїчній сумі ентальпій утворення продуктів реакції за винятком алгебраїчної суми ентальпій утворення вихідних речовин враховуючи стехіометричні коефіцієнти, тобто для реакції  $n_A A + n_B B = n_C C + n_D D$ , справедливо:

$$\Delta H_{\text{р.}} = \sum \Delta H_{(\text{прод})} - \sum \Delta H_{(\text{вих. речовин})}, \text{ де}$$

$$\sum \Delta H_{(\text{прод})} = n_C \Delta H_C + n_D \Delta H_D$$

$$\sum \Delta H_{(\text{вих. речовин})} = n_A \Delta H_A + n_B \Delta H_B$$

*Приклад.*

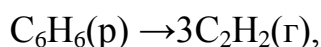


$$\Delta H_{\text{р.}} = (-333 - 242) - [-(2 \times 45,8) - 393,8] = -89,6 \text{ кДж/моль}.$$

– *II наслідок із закону Гесса* – тепловий ефект реакції дорівнює різниці сум стандартної ентальпії згорання вихідних речовин і стандартних ентальпій згорання продуктів реакції, взятих у відповідності зі стехіометричними коефіцієнтами:

$$\Delta H_{\text{р.}} = \sum \Delta H_{\text{згор}} (\text{вих. речовин}) - \sum \Delta H_{\text{згор}} (\text{прод}).$$

*Приклад.*



$$\Delta H_{\text{р}} = \Delta H_{\text{згор.}} (\text{C}_6\text{H}_6(\text{р})) - 3\Delta H_{\text{згор.}} (\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}))$$

$$\Delta H_{\text{р}} = -3268 - (-3 \times 1300) = 632 \text{ кДж /моль}$$

*Закон Кірхгофа:* температурний коефіцієнт теплового ефекту реакції дорівнює зміні теплоємності в результаті процесу. Закон встановлює залежність теплового ефекту реакції від температури.

*Екзотермічні хімічні реакції* – це реакції при протіканні яких відбувається зменшення ентальпії системи та до зовнішнього середовища виділяється теплота ( $\Delta H < 0$ ).

*Ендотермічні хімічні реакції* – це реакції при протіканні яких відбувається збільшення ентальпії системи та система поглинає теплоту ззовні ( $\Delta H > 0$ ).

*Теплоємність системи (C)* – це кількість теплоти, необхідна для нагрівання одиниці кількості речовини на один градус:

$$C = \Delta Q / \Delta T \quad [\text{Дж/К}].$$

Термін «теплоємність» фактично означає ємність тепла – здатність тіла акумулювати, поглинати енергію, яка підводиться до нього у формі тепла. Теплоємність є екстенсивною властивістю речовини, тобто такою, що залежить від кількості речовини.

Розрізняють декілька видів теплоємностей, критеріями поділу є:

- одиниці кількості речовини;
- характер термодинамічного процесу;
- величини інтервалу температур.

В залежності від одиниці кількості речовини – 1 кг, 1 м<sup>3</sup> і 1 моль, розрізняють:

- питому, віднесену до 1 кг маси ( $C_{\text{пит.}}, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ );
- об'ємну, віднесену до 1 м<sup>3</sup> газу за нормальних фізичних умов ( $t = 0^\circ\text{C}$ ;  $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$ ) ( $C_{\text{об.}}, \text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ );
- молярну, віднесену до 1 моль ( $C_{\text{м}}, \text{Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$ ).

*Питома теплоємність* – це величина, яка чисельно дорівнює кількості енергії у формі тепла, що підводиться і поглинається 1 кг тіла і викликає зміну температури на 1 К.

В залежності від характеру термодинамічного процесу розрізняють

ізобарну  $C_p$  та ізохорну  $C_v$  теплоємності.

Залежно від величини інтервалу температур розрізняють середню та істинну теплоємність.

*Середня теплоємність* гомогенної системи, відповідна кінцевому інтервалу температури, визначається співвідношенням:

$C_{\text{ср.}} = \Delta Q / T_2 - T_1$ , де  $Q$  – кількість теплоти, за рахунок отримання (віддачі) якої температура системи підвищується (знижується) від  $T_1$  до  $T_2$ .

Під *істинною теплоємністю* розуміють теплоємність, що відповідає нескінченно малій зміні температури.

## 6. Другий закон термодинаміки. Ентропія

Другий закон термодинаміки – один із загальних законів природи, який є постулатом: *в ізольованій системі мимовільно можуть протікати тільки ті процеси, за яких відбувається збільшення ентропії*. Іншими словами: «не можна побудувати періодично діючу машину, єдиним результатом якої було лише виконання роботи, або “*perpetuum mobile*” другого роду неможливий».

Існує декілька визначень II закону термодинаміки: «теплота не може самочинно переходити від більш холодного тіла до більш нагрітого» (*Постулат Клаузіуса або Кельвіна (1855)*), або «неможливий круговий процес, єдиним результатом якого було б виробництво роботи за рахунок охолодження теплового резервуара» (*постулат Томсона*):

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

де  $Q_1$  – кількість теплоти, яка взята у нагрівача з температурою  $T_1$ ;

$Q_2$  – кількість теплоти, що віддається холодильнику (теплоприймачу) з температурою  $T_2$ ;

$Q_1 - Q_2 = A$  – дорівнює роботі, що здійснюється робочим тілом.

Тобто II закон термодинаміки стверджує, що неможливо отримати роботу за рахунок енергії тіл, що знаходяться в термодинамічній рівновазі, а також він дає обмеження на напрямки протікання термодинамічних процесів та визначає умови самотійного протікання процесів. Самочинні процеси реалізуються під

впливом двох основних факторів: прагнення системи до досягнення мінімуму енергії та до збільшення її ентропії, тобто зростанню безладу в ній.

*Позитивний процес (самочинний)* – це процес, який відбувається в системі без втручання зовнішніх сил та наближає систему до стану термодинамічної рівноваги.

*Негативний процес (несамочинний)* – це процес, який віддаляє систему від стану термодинамічної рівноваги.

*Рівноважний процес* – це процес, при якому система безперервно проходить послідовний ряд рівноважних станів.

Людвіг Больцман (1844-1906) піонер концепції, що ентропія може бути розрахована шляхом вивчення позицій і енергій молекул. Він розробив рівняння, відоме як рівняння Больцмана, який пов'язує ентропію з кількістю мікростанів ( $W$ ):

$$S = k \ln W,$$

де  $k$  – константа Больцмана ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K), а  $W$  – кількість мікростанів.

Мікростан – термін, який використовується для опису кількості різних можливостей розташування молекулярного положення та кінетичної енергії в конкретному термодинамічному стані. Таким чином, процес, який збільшує кількість мікростанів, збільшує ентропію.

*Ентропія (визначення Клаузіуса)* – це функція стану, прирощення якої дорівнює теплоті підведеної до системи в оборотному ізотермічному процесі, поділене на абсолютну температуру, при якій здійснюється процес:

$$\Delta S = \Delta Q / T \quad [\text{Дж/моль} \times \text{K}].$$

*Ентропія ( $S$ ) (молекулярно-кінетичне визначення)* – це кількісна міра неупорядкованості та вірогідність перебування системи в зазначеному стані. Кожна система намагається перейти до стану з найбільшою неупорядкованістю у зв'язку з тим, що частинкам у природі властива хаотичність. Ентропія визначає напрямок самочинного процесу та не залежить від його шляху.

Самочинний процес може перебігати в ізольованій системі в тому випадку, коли він характеризується збільшенням ентропії, в рівноважній системі ентропія постійна:

$$\Delta S \geq 0.$$

*Величина ентропії залежить: від агрегатного стану, алотропної форми, температури, тиску, складності системи.*

Будь-яка система прагне до переходу в найбільш імовірний стан (тобто до збільшення безладу):

$$S(\text{газ}) > S(\text{р}) > S(\text{тв}).$$

Зміна ентропії хімічного процесу дорівнює різниці між сумою ентропій продуктів реакції та сумою ентропій початкових речовин (природно, з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів).

$$\Delta S_{\text{р-ції}} = \sum \Delta S_{(\text{прод})} - \sum \Delta S_{(\text{вих. речовин})}.$$

*Вираз II закону термодинаміки для біологічних систем:* пристосованість другого закону класичної термодинаміки до біологічних систем можна пояснити наступним чином. Живий організм необхідно розглядати не ізольовано від зовнішнього середовища, а у взаємодії з ним. Як відомо, процеси, які самостійно протікають в ізольованій системі, приводять її до стану термодинамічної рівноваги. У цьому стані градієнти енергії вирівняні, працездатність системи дорівнює нулю, а її ентропія максимальна. Проте добре відомо, що біологічні системи, доки вони функціонують, ніколи не досягають такого стану. Вони завжди характеризуються працездатністю, а їх ентропія не є максимальною. Це пов'язано з тим, що біосистеми є не ізольованими, а є відкритими системами. Вони постійно обмінюються енергією із зовнішнім середовищем. При цьому вільна енергія потрапляє до організму у вигляді харчових продуктів, різних випромінювань тощо, а виділяється найчастіше в деградованій тепловій формі або у вигляді низько енергетичних сполук. Оскільки приплив вільної енергії сприяє зменшенню ентропії системи, збільшуються градієнти енергії, зменшується кількість деградованої форми енергії, то говорять, що організм споживає негативну ентропію і виділяє позитивну ентропію.

В організм надходять речовини з низьким значенням ентропії (білки, полісахариди), а виділяється велика кількість продуктів, що збільшують ентропію навколишнього середовища ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  і т.д.). Процеси з негативним і позитивним значенням  $S$  взаємопов'язані: окиснення глюкози в процесі дихання і синтез АТФ за рахунок енергії, що виділилася при окисненні глюкози. Процеси зростання і розвитку організму супроводжуються зменшенням ентропії, однак, це відбувається так, що зміна загальної ентропії ( $S_{\text{людини}} + S_{\text{середовища}}$ ) позитивно, але зростає з мінімальною швидкістю.

Через те, що усі процеси, які протікають у живих тілах, носять необоротний характер, то під час їх ентропія збільшується. При цьому частина енергії виділяється у довкілля у деградованому вигляді (тепловій формі або у вигляді бідних на енергію кінцевих продуктів метаболізму). Тому при розгляді пристосованості другого принципу термодинаміки до біосистем слід сприймати організм разом з ділянкою середовища, яка забезпечує його нормальне функціонування протягом певного часу. Така система отримала назву *умовно ізольованої системи*. До неї другий принцип термодинаміки повністю прикладається. В окремих ділянках цієї системи ентропія, здавалося б всупереч другому принципу термодинаміки, може навіть зменшуватися (наприклад, у зеленому листі при фотосинтезі). Проте це зменшення відбувається за рахунок зростання ентропії в іншій частині такої системи (наприклад, у джерелі світла, від якого світлова енергія потрапляє у листя). В результаті загальна ентропія такої системи відповідно до другого принципу термодинаміки не зменшується, а має тенденцію до збільшення. Таким чином, другий принцип термодинаміки застосовується і до біосистем. Протікання процесів у них відбувається відповідно до цього принципу, і ентропії тут належить важлива роль.

Живі організми підтримують притаманну їм упорядкованість за рахунок збільшення ентропії зовнішнього середовища. Життя – це постійна боротьба проти тенденції до зростання ентропії організму, але так як уникнути цього зростання неможливо, живі організми вибрали найменше «зло» – стаціонарний стан, в якому швидкість зростання ентропії мінімальна.

*Ентропія, як одна з найважливіших термодинамічних функцій біосистем.*

Серед термодинамічних функцій, що характеризують енергетичний стан біологічного об'єкта, виключно важливе місце належить ентропії. Адже живий організм – це перш за все енергетична система, де діють ті самі закони термодинаміки. Ентропія характеризує витрати енергії при необоротних процесах, які відбуваються зазвичай у вигляді тепла. Таким чином, ентропія відображає ту частину енергії системи, яка розсіялась, деградувала в тепловій формі і не може вже бути використана для здійснення роботи при сталій температурі. Тобто при оборотних процесах зміна ентропії дорівнює нулю, а при необоротних вона позитивна. Таким чином, чим меншими в системі є градієнти енергії і чим більше у ній розсіяної у вигляді тепла деградованої енергії, тим більшою є її ентропія. Практична відсутність оборотних процесів у біологічних системах обумовлює той факт, що усі процеси, що в них протікають, супроводжуються збільшенням ентропії. Отже, в біосистемах не вся вільна енергія, що витрачається при певному процесі, переходить у корисну роботу. Частина її розсіюється у вигляді тепла. Відношення кількості виконаної роботи до кількості витраченої на неї вільної енергії називається *коефіцієнтом корисної дії (ККД) біологічного процесу*. Так, м'язове скорочення здійснюється з ККД  $\sim 30\%$ , гліколіз  $\sim 36\%$ . Як видно, втрати вільної енергії при цих процесах вельми великі. Зустрічаються, проте, і такі процеси, які близькі до оборотних, тобто ККД яких є високим. Наприклад, свічення деяких тропічних комах має ККД  $98-99\%$ , розряд електричних риб –  $98\%$ . Причина такого високоефективного використання вільної енергії доки не зовсім ясна. Таким чином, чим більшим є збільшення ентропії при даному процесі, тим ймовірнішою є необоротність цього процесу.

#### **7. Критерії самодовільності процесу. Рівняння Гіббса. Типи біохімічних реакцій за значеннями $\Delta G^\circ$**

В залежності від типу системи і процесу роль термодинамічного потенціалу виконують різні функції стану:

- в ізольованих системах – ентропія;

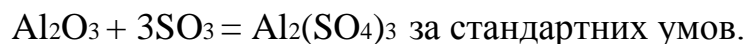
– в ізотермо-ізохорному процесі – енергія Гельмгольца або *ізохорно-ізотермічний потенціал*  $F$ :  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ ;

– в ізотермо-ізобарних процесах – енергія Гіббса або *ізобарно-ізотермічний потенціал*  $G$ :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Величина  $T\Delta S$  характеризує зв'язану енергію, тобто частину енергії, яка розсіюється в навколишнє середовище. Отже енергія Гіббса характеризує ту частину енергії у відповідних системах, яка може бути перетворена в роботу. Це функція стану системи і її абсолютне значення обчисленню не піддається. Розглядаються зміни цих функцій.

*При постійній температурі й тиску самовільно можуть протікати тільки ті процеси для яких зміна енергії Гіббса (або Гельмгольца) негативна.*

Тобто виходячи з того, що вірогідність перебігу хімічної реакції залежить від хімічної спорідненості (здатності речовин вступати в хімічну взаємодію одна з одною). Кількісною мірою хімічної спорідненості є термодинамічні потенціали реакції  $\Delta F$  та  $\Delta G$ . Чим більш негативним є значення відповідного потенціалу, тим більше вірогідна дана реакція, тобто тим більше хімічну спорідненість мають початкові речовини.

*Приклад.* Визначити можливість самодовільного перебігу реакції



Записати термохімічне рівняння.

Реакція самодовільно перебігає в прямому напрямку, якщо  $\Delta G_{p,T} < 0$ .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \text{ За стандартних умов } \Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0.$$

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - [\Delta H_{f,298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_{f,298}^0(\text{SO}_3)].$$

Згідно з табличними даними маємо:

$$\Delta H_{298}^0 = -3434 - (-1675 - 3 \times 395,2) = -753,3 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{298}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - [\Delta S_{298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta S_{298}^0(\text{SO}_3)]$$

$$\Delta S_{298}^0 = 239,2 - (50,94 + 3256,23) = -580,43 \text{ Дж/К} = -0,58 \text{ кДж/К}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -753,3 - 298 \times (-0,58) = -580,46 \text{ кДж.}$$

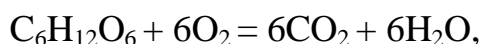
$\Delta G_{298}^0 < 0$ , тобто можливий самодовільний перебіг реакції у прямому напрямку.

Термохімічне рівняння реакції має наступний вигляд:



*Закон Гесса для енергії Гіббса:* зміна енергії Гіббса при утворенні заданих продуктів з даних реагентів при постійному тиску та температурі не залежить від кількості і виду реакцій, в результаті яких утворюються ці продукти.

*Приклад.* Зміна енергії Гіббса для реакції окиснення глюкози



визначена поза організмом становить:  $\Delta G_{p-цїї} = -2880 \text{ кДж/моль}$ . В клітинах організму ця реакція здійснюється через цілий ряд послідовних стадій, вивчених біохіміками. Можна передбачити, виходячи із закону Гесса, що сума змін енергій Гіббса у всіх проміжних реакціях дорівнює:

$$\Delta G_{p-цїї} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4,$$

це добре узгоджується з експериментальними даними.

*Наслідок закону Гесса для енергії Гіббса:* енергія Гіббса реакції дорівнює алгебраїчній сумі енергій Гіббса утворення стехіометричної кількості продуктів реакції мінус алгебраїчної суми енергій Гіббса утворення стехіометричної кількості реагентів:

$$n_A A + n_B B = n_C C + n_D D; \Delta G_{p-цїї} = (n_C \Delta G_C + n_D \Delta G_D) - (n_A \Delta G_A + n_B \Delta G_B)$$

*Стандартна енергія Гіббса (Гельмгольца) утворення речовини* – це зміна енергії Гіббса (Гельмгольца) в реакції утворення 1 молю складної речовини з простих речовин в стандартних умовах ( $P_0 = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ ).

За знаком  $\Delta G$  ізотермо-ізобарні процеси поділяються на три групи:

- *екзергонічні* –  $\Delta G < 0$ , можуть йти мимовільно;
- *оборотні* –  $\Delta G = 0$ ;
- *ендергонічні* –  $\Delta G > 0$ , самі проходити не можуть.

## **8. Застосування законів хімічної термодинаміки до живих систем (стаціонарний стан, гомеостаз, механізм енергетичного супряження)**

По-перше, класична термодинаміка вивчає ізольовані системи, а в живій природі таких систем немає. По-друге, вона розглядає *рівноважні стани*, для

живих організмів же їх стан визначається як *нерівноважне стаціонарне*. Стаціонарний стан зовні схожий на рівноважний тим, що в ньому зберігається сталість тиску, об'єму, температури, концентрації часток. Однак ця сталість забезпечується безперервним, що йде з постійною швидкістю, відтоком речовини із системи й надходженням поживних речовин в неї ззовні.

*Властивість живих систем підтримувати сталість параметрів і незмінність у часі швидкостей надходження й видалення речовин і енергії, що забезпечує стійкість фізіологічних функцій, називається гомеостазом* (із грецького – «залишатися тим самим»). Механізм гомеостазу діє на всіх рівнях організації живих систем – молекулярному, клітинному, на рівні всього організму й навіть на популяційному рівні.

Стаціонарний стан необхідний біосистемам, тому що в цьому стані вони набувають здатності до *саморегуляції*. Якщо стаціонарний стан досить стійкий, то після відхилення від нього, викликаного зовнішнім впливом, система здатна повернутися у вихідний стан.

Енергетичний обмін у живих системах організований так, що в ньому паралельно йдуть можливі з термодинамічної точки зору реакції (наприклад, розпад вуглеводів до води й вуглекислого газу) і неможливі (біосинтез складних молекул, активний транспорт через клітинні мембрани й т.п.) Це досягається за рахунок енергетичного супряження, переходу процесу в багатостадійний режим і функціонуванням мультиферментних систем.

Механізм *енергетичного супряження* має місце коли можлива з погляду ентропійного критерію реакція поєднується з реакцією, термодинамічно неможливою, і дає для неї енергію. При цьому вільна енергія першої повинна перевищувати споживану енергію другої. Реакції супряження повинні мати спільний компонент – фактор, що поєднує, яким звичайно є *фосфат-іон*.

Переведення біохімічного процесу в *багатостадійний режим* дозволяє живому організму легко регулювати синтез тих або інших речовин у необхідних кількостях. Це пояснюється тим, що різниця вільних енергій початкового й кінцевого стану для кожної з окремих стадій звичайно невелика,

а тому ймовірність досягнення рівноваги для неї більша, ніж для процесу в цілому.

Багатостадійність проходження хімічних перетворень у живих системах забезпечується функціонуванням мультиферментних систем, що працює за принципом молекулярного конвеєру – продукт однієї ферментативної реакції служить субстратом для наступного перетворення.

## ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

**Задача 1.** Що має більшу ентропію: 1 моль кристалічної речовини або 1 моль її пари при тій самій температурі? Розрахувати зміну ентропії при випаровуванні 1 моля води при стандартних умовах.

*Рішення:* ентропія є мірою неупорядкованого стану речовини. У кристалі частинки (атоми, іони) мають упорядковане розташування і можуть перебувати лише в деяких точках простору, а для газу таких обмежень немає. 1 моль газу має набагато більший об'єм, ніж 1 моль кристалу, і можливість хаотичного руху молекул газу більше. А так як ентропію можна розглядати як кількісну міру хаотичності атомно-молекулярної структури речовини, то ентропія 1 молю пари речовини більше ентропії 1 молю його кристалів при однаковій температурі.

*I спосіб:* Використовуючи табличні дані ентальпії утворення рідкої та пароподібної води, розраховуємо:

$$\Delta H_{\text{вип}}^0 = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар})}^0 - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{р})}^0 = (-241,86) - (-285,84) = 44,01 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

$$\text{Звідси: } \Delta S_{\text{вип}} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T_{\text{вип}}} = \frac{44010}{373} = 118,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{K}}.$$

*II спосіб:* Використовуючи табличні дані ентропії утворення рідкої та пароподібної води, розраховуємо:

$$\Delta S_{\text{вип}} = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар})}^0 - \Delta S_{\text{H}_2\text{O}(\text{р})}^0 = 188,5 - 70,1 = 118,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{K}}.$$

Деяка розбіжність в отриманих результатах пов'язана з тим, що в різних довідниках приводяться значення термодинамічних характеристик з різною

похибкою.

**Задача 2.** За термохімічним рівнянням реакції:



обчисліть, скільки теплоти виділитися при окисненні 1,5 моля купруму.

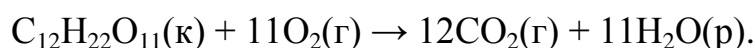
*Рішення:* за рівняння реакції відомо, що окиснення 2 моль речовини відповідають 311 кДж теплоти, відповідно:

$$2 \text{ моль} - 311 \text{ кДж}$$

$$1,5 \text{ моль} - X \text{ кДж}$$

$$\text{Звідси } X = 233,25 \text{ кДж.}$$

**Задача 3.** Розрахуйте зміну ентропії, енергії Гіббса та ентальпії в процесі засвоєння в організмі людини сахарози (реакція окиснення):



*Рішення:* необхідно використати табличні дані значень стандартних ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса для всіх речовин, що беруть участь в реакції:

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 2222 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{O}_2) = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{CO}_2) = 393 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{H}_2\text{O}) = 286 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{f,298}^0 (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = +360 \text{ Дж/моль К};$$

$$\Delta S_{f,298}^0 (\text{O}_2) = +205 \text{ Дж/моль К};$$

$$\Delta S_{f,298}^0 (\text{H}_2\text{O}) = +70 \text{ Дж/моль К};$$

$$\Delta S_{f,298}^0 (\text{CO}_2) = +214 \text{ Дж/моль К};$$

$$\Delta G_{y\text{тв}}^0 (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 1545 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{y\text{тв}}^0 (\text{O}_2) = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{y\text{тв}}^0 (\text{CO}_2) = 394 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{y\text{тв}}^0 (\text{H}_2\text{O}) = 237 \text{ кДж/моль}.$$

Використовуючи І наслідок із закону Гесса, розраховуємо необхідні величини:

$$\Delta H_p = [12 \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) + 11 \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + 11 \Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H_p = [12(-393) + 11(-286)] - [-2222 + 11 \cdot 0] = -5676 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_p = [12 \Delta S_{f,298}^0(\text{CO}_2) + 11 \Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta S_{f,298}^0(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + 11 \Delta S_{f,298}^0(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S_{p-\text{ції}} = [12 \cdot 214 + 11 \cdot 70] - [360 + 11 \cdot 205] = +723 \text{ Дж/моль К};$$

$$\Delta G_p = [12 \Delta G_{\text{утв}}^0(\text{CO}_2) + 11 \Delta G_{298}^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G_{\text{утв}}^0(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + 11 \Delta G_{298}^0(\text{O}_2)]$$

$$\Delta G_{p-\text{ції}} = [12(-394) + 11(-237)] - [(1545) + 11 \cdot 0] = -5790 \text{ кДж/моль}.$$

**Задача 4.** Ентальпія згоряння глюкози дорівнює  $-2802 \text{ кДж/моль}$  при  $298 \text{ К}$ . Скільки грам глюкози потрібно витратити людині, щоб піднятися по сходам на  $3 \text{ м}$ . Прийняти, що в корисну роботу можна перетворити  $25 \%$  ентальпії.

*Рішення:* максимально корисна робота, яка може бути здійснена людиною в результаті окиснення  $1 \text{ г}$  глюкози киснем (з урахуванням ККД організму), дорівнює:

$$A_{\text{max}} = n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \times H_{\text{згор}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \times \eta$$

$$A_{\text{max}} = \frac{1g}{180 \frac{г}{\text{моль}}} \times 2802 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \times 0,25$$

Робота, яка необхідна для підйому людини масою  $70 \text{ кг}$  на висоту  $3 \text{ м}$ , становить:  $A = mgh = 70 \text{ кг} \times 9,8 \text{ кг/с}^2 \times 3 \text{ м} = 2058 \text{ Дж} = 2,058 \text{ кДж}$ . Отже, якщо окиснюється  $1 \text{ г}$  глюкози, то корисна робота дорівнює  $3,89 \text{ кДж}$ , а якщо корисна робота дорівнює  $2058 \text{ кДж}$ , то необхідна глюкоза масою:  $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{2,058}{3,89} = 0,529 \text{ г}$ .

*Відповідь:* необхідно витратити  $0,529 \text{ г}$  глюкози.

**Задача 5.** Людина в теплій кімнаті з'їдає  $100 \text{ г}$  сиру (енергетична цінність його становить  $15,52 \text{ кДж/г}$ ). Якщо припустити, що в організмі не відбувається накопичення енергії, то яку масу води він виділить, щоб встановилися первісна температура?

*Рішення:* потовиділення охолоджує тіло, оскільки для випаровування води потрібна енергія. Мольна ентальпія пароутворення води дорівнює 44 кДж/моль. Випаровування води відбувається при постійному тиску, тому можна прирівняти ентальпію випаровування води до кількості теплоти, яку необхідно виділити:  $Q = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot H_{\text{вип}}(\text{H}_2\text{O})$ . Енергія, яка отримується при засвоєнні сиру складає:  $Q = m(\text{сиру})K_{\text{ал}}(\text{сиру}) = 100\text{г} \cdot 15,52 \text{ кДж/г} = 1552 \text{ кДж}$ .

Тоді кількість і маса води, які необхідно виділити дорівнюють:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{Q}{H_{\text{вип}}} = \frac{1552 \text{ кДж}}{44 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}} = 35,3 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})M(\text{H}_2\text{O}) = 35,3 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 635 \text{ г}.$$

*Відповідь:* 635 г води.

### ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Що таке термодинаміка і які явища вона вивчає?
2. Що таке система? Чим відрізняються термодинамічні системи одна від одної?
3. Дайте визначення і наведіть приклади термодинамічних процесів: ізотермічного, ізобарного, ізохорного і адіабатичного.
4. Які фізичні величини називають термодинамічними параметрами, у чому їх особливість?
5. Дайте визначення оборотним і необоротним термодинамічним процесам. Наведіть приклади. Чи можна реальні природні процеси вважати повністю оборотними?
6. Наведіть відомі Вам формулювання першого закону термодинаміки та доведіть, що вони не суперечать один одному.
7. Запишіть математичний вираз I закону термодинаміки.
8. Дайте визначення внутрішньої енергії. Яке значення її у виразі першого закону термодинаміки? Перерахуйте її властивості.

9. Чому термодинаміка розглядає не абсолютне значення внутрішньої енергії, а лише її зміну?

10. Дайте визначення ентальпії. Чи задовольняє ентальпія властивостям функції стану системи?

11. Застосовуючи математичний вираз першого закону термодинаміки, покажіть, що тепловий ефект при постійному тиску є зміною ентальпії, а тепловий ефект при постійному об'ємі – зміною внутрішньої енергії хімічної реакції.

12. Обговоріть схожість і відмінність понять «рівноважний стан системи» і «стаціонарний стан системи».

13. Перерахуйте способи передачі енергії від однієї системи до іншої. Що таке теплота і робота? Це функції стану або функції переходу?

14. У чому відмінність екзотермічної і ендотермічної реакцій?

15. Що називається тепловим ефектом хімічної реакції?

16. Сформулюйте закон Гесса. Які наслідки закону Гесса Ви знаєте?

17. Поясніть, чому закон Гесса є окремим випадком I закону термодинаміки?

18. Дайте визначення поняттям: «теплота утворення», «теплота згоряння».

19. Дайте визначення теплоємності.

20. В яких одиницях вимірюється теплоємність?

21. Які формулювання другого закону термодинаміки Ви знаєте?

22. Запишіть математичний вираз другого закону термодинаміки.

23. В якому випадку зміна ентропії є критерієм рівноваги самочинного процесу?

24. Для чого введені в термодинаміки такі функції стану як енергія Гельмгольца і енергія Гіббса? Обговоріть їх фізичний зміст.

## ЗАДАЧІ

1. Визначте теплоту згоряння одного кубометра (н.у.) метану  $\text{CH}_4$  і пропану  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Який з цих двох газів вигідніше застосовувати в якості балонного газоподібного палива? (Відповідь:  $-35813$ ;  $-91241$  кДж).

2. Розрахуйте теплові ефекти реакцій згоряння одного моля етану  $\text{C}_2\text{H}_6$ , етилену  $\text{C}_2\text{H}_4$  і ацетилену  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Який з цих трьох газів вигідніше застосовувати для зварювання металів? (Відповідь:  $-1423$ ;  $-1218$ ;  $-802$  кДж).

3. Чи можна знайти каталізатор, здатний викликати розкладання води на водень і кисень при кімнатній температурі? Відповідь мотивуйте розрахунком зміни енергії Гіббса для зазначеної реакції за стандартних умов. (Відповідь:  $+237,3$  кДж/моль  $\text{H}_2\text{O}$ ).

4. Пряма чи зворотна реакція може протікати за стандартних умов у системі:  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ . Відповідь мотивуйте (необхідно обчислити  $\Delta G_{298}^0$  прямої реакції). (Відповідь:  $-70,2$  кДж).

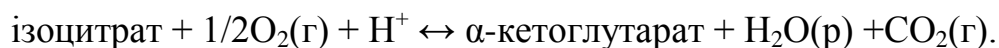
5. Чи можлива реакція:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , якщо енергія Гіббса  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) = -1576,4$  кДж/моль,  $\text{SO}_3 = -370,37$  кДж/моль,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = -3091,9$  кДж/моль? (Відповідь:  $-404,39$  кДж/моль, реакція можлива).

6. Визначити енергію Гіббса для реакції гліколізу:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  якщо  $\Delta G_{\text{утв}}^0$  молочної кислоти  $= -539$  кДж/моль, а  $\Delta G_{\text{утв}}^0$  глюкози  $= -917$  кДж/моль. (Відповідь:  $161$  кДж/моль).

7. Теплота утворення білків в організмі людини становить  $4,1$  ккал/г. Середньодобова потреба в білках для студентів-жінок складає  $96$  г. Обчислити добову потребу студентів в енергії по білках. (Відповідь:  $393,6$  ккал).

8. Перевірте, чи немає загрози, що нітроген (І) оксид, який застосовується в медицині як наркотичний засіб, буде окиснюватись киснем повітря до токсичного нітрогену (ІІ) оксиду, якщо  $\Delta G_{\text{утв}}^0(\text{N}_2\text{O}) = 104$  кДж/моль, а  $\Delta G_{\text{утв}}^0(\text{NO}) = 87$  кДж/моль. (Відповідь:  $\Delta G^0 = 140$  кДж/моль, відповідно реакція окиснення неможлива).

9. В циклі Кребса ізоцитрат перетворюється в  $\alpha$ -кетоглутарат:



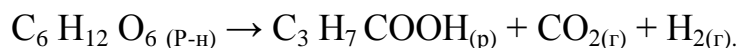
Розрахуйте  $\Delta G$  цієї реакції, якщо  $\Delta G_{\text{утв}}^0(\text{ізоцитрату}) = -1166,6$  кДж/моль,  $\Delta G_{\text{утв}}^0(\alpha\text{-кетоглутарата}) = -796,8$  кДж/моль,  $\Delta G_{\text{утв}}^0(\text{CO}_2) = -394,4$  кДж/моль;  $\Delta G_{\text{утв}}^0(\text{H}_2\text{O}) = -237$  кДж/моль. (Відповідь:  $-267,2$  кДж/моль).

10. Визначити тепловий ефект реакції синтезу діетилового ефіру, який застосовується в медицині для наркозу, при 298 К:



якщо відомі стандартні теплоти згорання речовин, що беруть участь в реакції  $\Delta H_{\text{згор.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5) = -2727$  кДж/моль;  $\Delta H_{\text{згор.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{р}) = -1371$  кДж/моль. (Відповідь:  $-15$  кДж/моль)

11. Одним із шляхів метаболізму глюкози є процес:



Розрахуйте  $\Delta G$  реакції, якщо  $\Delta G_{\text{утв}}^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{р-н})) = -917,0$  кДж/моль,  $\Delta G_{\text{утв}}^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{р})) = -376$  кДж/моль,  $\Delta G_{\text{утв}}^0(\text{CO}_2(\text{г})) = -394,4$  кДж/моль. (Відповідь:  $-247,8$  кДж/моль).

12. Обчислити зміну ентропії  $\Delta S$  при випаровуванні 250 г води, якщо молярна теплота випаровування води становить 44,08 кДж/моль. (Відповідь:  $612,2$  кДж/моль).

13. Для наведених нижче реакцій обчислити зміни ентальпії, ентропії, а також енергії Гіббса (необхідні дані дивіться у додатку). Чи можуть за стандартних умов при 298 К самодовільно перебігати реакції у прямому напрямку?

№	Рівняння реакції	№	Рівняння реакції
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$	13	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2$	14	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2(\text{г})$
3	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	15	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	16	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$

5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	17	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$
6	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	18	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
7	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	19	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
8	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{r}) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$
9	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	21	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{r}) + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{r})$
10	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	22	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{r}) + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{r})$
11	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{r})$	23	$1/2\text{S}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$
12	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = 1/2\text{S}_2(\text{r}) + 2\text{CO}_2$	24	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$

- перелік практичних навичок, якими необхідно оволодіти.

Після розгляду теми треба вміти:

- розраховувати тепловий ефект хімічної реакції, використовуючи значення теплоти згоряння вихідних речовин і продуктів реакції;
- розраховувати калорійність харчових продуктів; використовувати термодинамічні функції для оцінки спрямованості процесів, пояснювати енергетичне супряження в живих системах.

## Лабораторна робота.

### Визначення ентальпії розчинення солі.

#### Методика виконання експерименту:

У зважений калориметр ( $m = 46$  гр.) наливають 50 мл води і вимірюють температуру. В цій воді розчиняють 5 гр. солі (безводної солі  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) на протязі 3-х хвилин і вимірюють температуру розчинів. Використовуючи значення молярних теплоємностей ( $C_p$ ) речовин, які приймали участь в теплообміні, визначають теплоту розчинення солей ( $\Delta H$ ) за формулою:

$$\Delta H = (C_{pk} \frac{m_k}{M_k} + C_{pw} \frac{m_w}{M_w} + C_{pc} \frac{m_c}{M_c}) \cdot \Delta T, \text{ де}$$

$C_{pk}$ ,  $C_{pw}$ ,  $C_{pc}$  – молярні теплоємності алюмінію, з якого зроблений калориметр, води та дослідженої солі;

$\Delta T$  – зміна температури;

$m_k$ ,  $m_w$ ,  $m_c$  – маси калориметра, води та дослідженої солі;

$M_k$ ,  $M_w$ ,  $M_c$  – молярні маси алюмінію, води та дослідженої солі;

$\Delta H$  – зміна ентальпії при розчиненні солі (теплота розчинення).

речовина	$C_{pk}$	$C_{pw}$	$C_{pc}$	$m_k$	$m_w$	$m_c$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	24,34	75,31	536	46	50	5

## 8. Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань.

1. До якої термодинамічної системи відносяться живі організми?

А. Ізольована.

Б. Відкрита.

В. Закрита.

Г. Живий організм не є системою.

2. Математичний вираз першого закону термодинаміки:

А.  $H = U + pV$ .

Б.  $Q = \Delta U + A$

В.  $\Delta S = Q/T$

Г.  $\Delta G = \Delta H - TS$ .

3. Ентальпія – це:

А. Функція, що характеризує напрям протікання перетворення в системі;

Б. Функція, що характеризує швидкість протікання перетворення в системі;

В. Функція, що характеризує тепловміст в системі;

Г. Функція, що характеризує вірогідність протікання перетворення в системі.

Еталони відповідей: 1 - Б; 2 - Б; 3 - В.

### 9. Рекомендації до оформлення результатів роботи.

Алгоритми вирішення навчальних питань аудиторної та самостійної роботи і результати занести у робочий зошит.

Таблиця 1. Стандартні значення термодинамічних функцій при 298,15 К

Речовина	Ентальпія $\Delta H^0$ , кДж/моль	Ентропія $S$ , Дж/моль·К	Енергія Гіббса $\Delta G^0$ , кДж/моль
HCl (г)	92,2	186,7	-95,3
NaCl (тв.)	411,0	72,4	-384,1
O <sub>2</sub> (г)	0	205,0	0
O <sub>3</sub> (г)	-142,0	238,8	162,8
H <sub>2</sub> O (г)	-241,8	188,7	-226,6
H <sub>2</sub> O (рідин.)	-285,8	69,9	-237,2
SO <sub>2</sub> (г)	296,9	248,5	-300,2
H <sub>2</sub> S (г)	20,4	205,6	-33,5
NH <sub>3</sub> (г)	-46,2	192,5	-16,5
NH <sub>3</sub> (водн.)	-80,8		
HCN (г)	132,0	201,7	121,6
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (тв.)	-1281,1	110,5	-1119,2
C (графіт)	0	5,7	0
C (алмаз)	+1,8	2,4	2,8
CO (г)	-110,5	197,9	-137,1

Речовина	Ентальпія $\Delta H^0$ , кДж/моль	Ентропія $S$ , Дж/моль·К	Енергія Гіббса $\Delta G^0$ , кДж/моль
CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	213,6	-393,4
CO <sub>2</sub> (водн.)	-699,6		
H <sub>2</sub> (г)	0	130,6	
Метан (г)	-74,8	186,2	-50,8
Етилен (г)	52,3	219,4	68,1
Ацетилен (г)	226,7	200,8	209,2
Бензол (рідина)	49,0	173,2	-124,4
Етанол (рідина)	-277,8	164,0	-174,1
Гліцерин (рідина)	-670,7	20,5	-477,1
Ацетальдегід	-166,0	264,2	-132,9
Ацетон (рідина)	-246,8	198,7	-155,4
Оцтова кислота (рідина)	-487,3	159,8	-389,4
Масляна кислота (рідина)	-524,3	255,0	-376,7
Фумарова кислота (тв.)	-811,1	166,1	-653,6
Молочна кислота (водн.)	-694,0	221,7	
Піровиноградна кислота (водн.)	-607,5		
Гліцин (тв.)	-524,7	109,2	-366,8
Сечовина (тв.)	-333,2	104,6	-197,1
Сечовина (водн.)	-319,2	173,8	
Глюкоза (тв.)	-1274,4		-919,5
Сахароза (тв.)	-2222,0	360,3	-1544,7

## 10. Література.

### а) основна:

1. Медична хімія : підручник / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, Г.О. Сирова, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук. – К.: ВСВ «Медицина», 2016. – 336 с. (Затверджено Міністерством освіти і науки України (лист МОН України №1/11-1152 від 05.02.13) та Міністерством охорони здоров'я України

як базовий підручник для студентів вищих навчальних закладів IV рівня акредитації (напрями «Лікувальна справа» та «Стоматологія»).

2. Завгородній І.В., Сирова Г.О., Ткачук Н.М. та ін. Медична хімія. Навчальний посібник рекомендований МОЗ та МОН України як навчальний посібник для самостійної роботи студентів вищих медичних навчальних закладів IV рівня акредитації, Харків, ХНМУ, 2010. – 268 с.

б) допоміжна:

1. Садовнича Л.П., Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я. Биофизическая химия. – Киев: «Вища школа», 1986. – 272с.

2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 464с.

3. Зеленин К.Н. Химия. – Санкт-Петербург: «Специальная Литература», 1997. – 688с.

4. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – Москва, «Мир», 1980.

**Навчальне видання**

## **ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА**

**Методичні вказівки для самостійної роботи  
студентів 1-го курсу з медичної хімії**

Укладачі:

Сирова Ганна Олегівна,  
Завада Оксана Олександрівна.  
Лук'янова Лариса Володимирівна,  
Петюніна Валентина Миколаївна,  
Водолаженко Марія Олександрівна,  
Макаров Володимир Олександрович,  
Андрєєва Світлана Вікторівна,  
Козуб Світлана Миколаївна,  
Тішакова Тетяна Станіславівна,  
Левашова Ольга Леонідівна,  
Савельєва Олена Валеріївна,  
Копотєва Наталія Василівна,  
Чаленко Наталія Миколаївна,  
Каліненко Ольга Сергіївна

Відповідальний за випуск: Завада О.О.