

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Методические указания для самостоятельной работы
студентов I курса по дисциплине «Медицинская химия»

УТВЕРЖДЕНО
Ученым советом ХНМУ
Протокол №9 от 21.09.2017

Харьков 2017

Химическая термодинамика: Метод. указ. для студентов 1-го курса / сост. А.О. Сыровая, О. А. Завада, Л. В. Лукьянова и др. – Харьков: ХНМУ, 2017. – 40 с.

Составители:

А.О. Сыровая

О. А. Завада

Л. В. Лукьянова

В. Н. Петюнина

В. А. Макаров

С. В. Андреева

С. Н. Козуб

Т. С. Тишакова

О. Л. Левашова

Н.В. Копотева

О. В. Савельева

Н. Н. Чаленко

О. С. Калининко

М. А. Водолаженко

Тема занятия: «Химическая термодинамика»

1. Количество часов – 4

2. Материальное и методическое обеспечение темы.

Таблицы:

1. Графологическая структура темы.
2. Типы систем.
3. Закон Гесса и его следствия.
4. I закон термодинамики.
5. II закон термодинамики.
6. Изобарно-изотермический потенциал.

Учебно-методическая литература

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. Медицинская химия: учеб. / В.А. Калибабчук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.; под ред. проф. В.А. Калибабчук. – К.: Медицина, 2008. – 400 с.
3. Медицинская химия: Учебное пособие / И.В. Завгородний, А.О. Сыровая, Н.М. Ткачук и др. / Под ред. И.В. Завгороднего и А.О. Сыровой. – Харьков, Экограф, 2011. – 244 с.
4. Рабочая тетрадь для самостоятельной работы студентов по курсу «Медицинская химия» Харьков, ХНМУ, 2017. – 68 с.
5. Методические указания для самостоятельной работы студентов по курсу «Медицинская химия». Тема «Химическая термодинамика».
6. Конспект лекций.

3. Обоснование темы. Одной из основных специфических характеристик живых существ является их способность преобразовывать и сохранять энергию в различных формах. Все биологические объекты для поддержания жизни требуют поступления энергии. Каждая клетка и весь человеческий организм в целом является открытой биосистемой.

В биосистемах протекают различные процессы, которые связаны с передачей энергии: дыхание, фотосинтез, мышечное сокращение, транспорт веществ. Термодинамические методы широко используются в биологии и медицине, ведь живые организмы и все процессы жизнедеятельности в нем тесно связаны с изменением энергетического баланса в системе «живой организм – окружающая среда». Все процессы преобразования энергии в растениях и животных происходят в пределах ограничений термодинамических принципов. Основные принципы термодинамики универсальные для живой и неживой природы.

4. Цель занятия:

- **общая:** трактовать химические и биохимические процессы с позиций их тепловых эффектов;

- **конкретная:** уметь использовать термодинамические функции для оценки направленности процессов, объяснять энергетическое сопряжение в биологических системах.

а) **знать:** основные закономерности протекания химических процессов, агрегатное состояние вещества, основные понятия и законы химической термодинамики, физико-химические принципы гомеостаза.

б) **уметь:** рассчитать тепловой эффект химической реакции, используя значение теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции, рассчитать калорийность пищевых продуктов, использовать термодинамические функции для оценки направленности процессов, объяснять энергетическое сопряжение в живых системах.

в) **практические навыки.**

- рассчитывать тепловой эффект химической реакции, используя значение теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции;
- рассчитывать калорийность пищевых продуктов;
- использовать термодинамические функции для оценки направленности процессов, объяснять энергетическое сопряжение в живых системах.

5. Граф логичная структура темы



6. Ориентировочная карта работы студентов.

№ п.п.	Этапы	Время, мин.	Учебные и наглядные пособия	Место проведения
1.	Входной контроль знаний студентов	10	Учебное пособие	Учебная аудитория
2.	Мотивационная характеристика темы и ответы на вопросы студентов	35		
3.	Самостоятельная работа студентов с методической литературой, решение учебных задач, заполнение рабочей тетради	45	Методические указания для студентов, тексты лекций, учебное пособие для самостоятельной работы студентов, справочные данные, таблицы	
4.	Обсуждение методики выполнения лабораторной работы	15		
5.	Выполнение лабораторной работы, оформление протокола	30	Реактивы, посуда	
6.	Защита лабораторной работы	24		
7.	Контроль знаний	15		
8.	Анализ и подведение итогов занятия	5		
9.	Домашнее задание	1		

7. Задания для самостоятельной работы:

- перечень вопросов для изучения:

Основные понятия химической термодинамики: система, термодинамические параметры, термодинамические функции состояния.

1. Первый закон термодинамики.
2. Тепловой эффект химической реакции. Стандартные тепловые эффекты.
3. Термохимическое уравнение. Теплота образования и сгорания веществ.
4. Законы термохимии: закон Лавуазье-Лапласа и закон Гесса. Следствия из закона Гесса.
5. Второй закон термодинамики. Энтропия.
6. Критерии самопроизвольности процесса. Уравнение Гиббса. Типы биохимических реакций по значениям ΔG° .
7. Применение законов химической термодинамики к живым системам (стационарное состояние, гомеостаз, механизм энергетического сопряжения).

1. Основные понятия химической термодинамики: система, термодинамические параметры, термодинамические функции состояния

Химическая термодинамика – раздел физической химии, изучающий превращение энергии в химических процессах и энергетические характеристики макроскопических системы на основе общих законов взаимосвязи теплоты, различных видов деятельности и энергии.

Задачами термодинамики является изучение:

- перехода энергии от одного тела к другому или от одной формы к другой;
- энергетических эффектов различных физических и химических процессов, происходящих в различных условиях;
- возможности, направления и границ течения этих процессов.

Объект исследования термодинамики – система.

Термодинамической системой называется любой объект природы или совокупность тел, обособленных реальной или мнимой поверхностью раздела (граница фаз), взаимодействующих между собой и с другими (массо- и теплообмен). Под понятием тела в термодинамике понимают ту часть пространства, которая заполнена веществом. Объекты природы, не входящих в систему, называются средой.

Гомогенная – это система, внутри которой нет поверхностей, отделяющие одни части системы от других. Пример – плазма крови, раствор различных биогенных веществ.

Гетерогенные – это система, состоящая из двух или нескольких частей, различных по физическим свойствам или химическому составу и отделенных поверхностями распределения. Пример – цельная кровь, то есть плазма с клетками эритроцитами и лейкоцитами.

Фаза – это гомогенная часть гетерогенной системы, имеет одинаковый состав, физические и химические свойства, отделенная от других частей поверхностью раздела, при переходе через которую происходит скачкообразное изменение ее свойств.

По способу взаимодействия системы с окружающей средой выделяют типы систем:

– *изолированная система* – не обменивается с окружающей средой ни массой, ни энергией ($\Delta m = 0$, $\Delta U = 0$). В природе не существует, модель – термостат.

– *закрытая система* – обменивается с окружающей средой только энергией ($\Delta m = 0$, $\Delta U \neq 0$). Пример – ампула с лекарственным веществом.

– *открытая система* – обменивается с окружающей средой и массой, и энергией ($\Delta m \neq 0$, $\Delta U \neq 0$). Пример – живой организм.

Каждая система характеризуется рядом свойств, которые можно классифицировать двумя способами:

- *интенсивные и экстенсивные параметры;*
- *параметрами состояния и функциями состояния.*

Интенсивные характеристики не зависят от числа частиц системы и описывают общее состояние теплового движения в веществе (давление P , температура T).

Экстенсивные параметры определяются общей массой или количеством частиц вещества (масса m , объем V).

Параметры состояния – это основные характеристики, которые можно измерять приборам: объем, температура, давление, масса, химический состав. Если термодинамические параметры со временем самопроизвольно не изменяются, то система находится в состоянии равновесия, а параметры, при которых наблюдается такое состояние, называют равновесными. *Стационарное состояние* – это такое состояние системы, когда свойства остаются неизменными, однако наблюдаются потоки вещества и энергии.

Функции состояния – это свойства, которые измерить невозможно (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамический потенциал), величины, которых при переходе системы из одного состояния в другое зависят только от начального и конечного состояния системы и не зависят от пути перехода.

Термодинамический процесс – это явление, которое протекает в термодинамической системе и связано с изменением ее состояний.

В термодинамике выделяют основные типы процессов:

■ *обратимый процесс* – это такой процесс, при котором система в каждый определенный момент времени находится в состоянии, бесконечно близком к термодинамическому равновесию, и достаточно лишь немного изменить условия, чтобы процесс был обращен;

– *необратимый процесс* – это такой процесс, при котором система меняется в направлении конечного состояния (при самопроизвольном протекании процесса - к состоянию равновесия) с определенной скоростью.

В зависимости от условий протекания существуют следующие виды процессов:

- *изобарный* – изменение состояния системы происходит при постоянном давлении ($p = \text{const}$);
- *изотермический* – протекает при постоянной температуре ($T = \text{const}$);
- *изохорный* – идет при постоянном объеме ($V = \text{const}$);
- *адиабатический* – процесс, при котором отсутствует теплообмен с окружающей средой ($U = \text{const}$).

2. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики (1850) – закон сохранения энергии в применении к термодинамическим системам.

Энергия – это мера движения и взаимодействия систем. Различают *кинетическую* (энергию движения частиц) и *потенциальную* (энергию положения и взаимодействия частиц) энергию. *Полная энергия системы* состоит из кинетической, потенциальной и внутренней энергии системы.

Внутренняя энергия системы (ΔU) – это энергия всех непрерывно взаимодействующих частиц системы, энергия движения молекул; энергия колебания атомов; энергия межмолекулярного взаимодействия; внутриядерная энергия и тому подобное.

Основные формы энергии:

- *работа* (A) – это количественная мера передачи упорядоченного движения;
- *теплота* (Q) – это количественная мера передачи хаотического движения.

Эти понятия касаются не системы, а процессов. Значение теплоты и работы зависят от хода процесса (т.е. Q и A не является функциями состояния).

Первый закон термодинамики – это фундаментальный закон природы: энергия изолированной системы тел является постоянной величиной, не зависящей от характера процессов, происходящих в системе, хотя эти процессы и могут сопровождаться переходом энергии от одной части системы к другой. Другими словами, энергия не может ни создаваться, ни исчезать, она может только переходить из одной формы в другую.

Математическое выражение I закона термодинамики:

$$Q = \Delta U + A$$

– теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии ΔU и осуществления работы против внешних сил A .

Первый закон термодинамики отрицает возможность построения *вечного двигателя первого рода*, то есть такой машины, которая выполняла бы работу из ничего, без затраты какой-либо энергии.

Выражение I закона термодинамики для различных процессов.

В *изотермическом процессе* передача теплоты от одного тела к другому происходит при постоянной температуре. Итак, внутренняя энергия не меняется, $\Delta U=0$, тогда уравнение принимает вид:

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

В *изохорном процессе* передача теплоты от одного тела к другому происходит при сохранении постоянства объема системы ($V=\text{const}$) соответственно $A=0$, то есть вся теплота, предоставленная системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии, тогда первый закон термодинамики будет иметь вид:

$$Q=\Delta U.$$

В *адиабатическом процессе* в системе отсутствует обмен теплом ($Q=0$), поэтому система может выполнять работу за счет уменьшения ее внутренней энергии:

$$\Delta U = -A.$$

В *изобарном процессе* наблюдается постоянство давления ($p=\text{const}$):

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

поскольку $\Delta U=U_2-U_1$, $\Delta V=V_2-V_1$, уравнение I закона термодинамики приобретает вид:

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

Выражение I закона термодинамики для биологических систем:
выполнение I закона термодинамики для биологических систем доказали в 1780 Антуан Лавуазье и Пьер Лаплас. Они измеряли количество тепла (по скорости таяния снега) и углекислого газа, которые выделялись морской свинкой в процессе ее жизнедеятельности, и сравнивали эти величины с тепловым

эффектом реакций сжигания до CO_2 продуктов питания. Полученные результаты свидетельствовали об отсутствии разницы между внутренней энергией продуктов питания и теплом, которое выделялось. Это доказывает, что живые организмы не являются независимыми поставщиками энергии, а лишь осуществляют перестройку одних видов энергии в другие.

Следующим этапом изучения применения I закона термодинамики являются опыты В. Этуотера, который сконструировал калориметр, что позволило изучать энергетический обмен крупных животных и человека. Прибор имел систему подачи кислорода, ловушки для выделяемого CO_2 , причем измерительная часть калориметра позволяла устранять потери теплоты и оценивать не только количество тепловой энергии, но и дыхательный коэффициент.

Измерения теплопродукции в калориметре и использование экспериментальных данных непрямой калориметрии позволили с высокой точностью оценить энергетический баланс человека в сутки.

Таким образом, I закон термодинамики указывает, что любая биологическая система является открытой термодинамической системой, так как живые организмы не могут ни создавать энергию из ничего, ни уничтожать ее, они могут только превращать одну форму энергии в другую. При этом организмы потребляют из окружающей среды энергию в той форме, в которой они могут использовать ее в конкретных условиях температуры и давления, а затем возвращают в окружающую среду эквивалентное количество энергии в другой форме, менее пригодной для них. Этот закон устанавливает количественные соотношения между количеством тепла, работой и изменением внутренней энергии термодинамической системы, но не определяет направление термодинамических процессов.

Применение первого закона термодинамики к живым системам заключается в том, что энергия, которая поступает в живые организмы с пищей, распределяется в процессе потребления на две части:

– выделяется в среду в виде тепла и энергии;

– откладывается в клеточном материале.

Сумма этих двух частей равна внутренней энергии пищи, поступающей в организм. Применительно к живым системам первый закон термодинамики можно сформулировать так: все виды работ в организме происходят за счет эквивалентного количества энергии, выделяющейся при окислении питательных веществ.

Энергетический баланс организма изучается методами прямой и непрямой калориметрии. В первом случае человека помещают в изолированную камеру, в которой определяют количество теплоты, излучаемой живым организмом при различных процессах нормальной физиологической деятельности. Косвенная калориметрия основана на расчетных методах с использованием дыхательных коэффициентов и калорических эквивалентах кислорода.

Дыхательный коэффициент – это соотношение между объемом углекислого газа, выделившегося и объемом кислорода, который поглотился. Для углеводов он равен 1,0, для белков – 0,8, для жиров – 0,7.

Калорический эквивалент кислорода равно количеству теплоты, выделяющейся при расходе 1 л кислорода. Для углеводов он равен 21,2 кДж, для белков – 20,09 кДж, для жиров – 19,6 кДж.

Калорийность пищевых продуктов также определяется на основании методов термохимии. В среднем ценность физиологического горючего пищевых продуктов – трех основных классов такова: углеводов – 19,8 кДж/г, белков – 16,8 кДж/г, жиров – 37,8 кДж/г. На основании данных о калорийности пищевых продуктов строят научно обоснованные нормы потребностей в пище для отдельных групп населения с учетом энергетических затрат. Нормы учитывают возраст, пол человека, характер его труда и быта, а также климатические особенности.

Внутренняя энергия системы – это функция состояния системы, то есть ее изменение, которое определяется заданными начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути процесса: $\Delta U = U_2 - U_1$. Определить

абсолютную величину внутренней энергии не представляется возможным. Учитывая всю совокупность взаимодействий в системе, можно утверждать, что невозможно представить себе состояние, в котором внутренняя энергия системы равнялась бы нулю. Даже при абсолютном нуле температур, когда практически прекращается любое движение в системе (кинетическая энергия отдельных молекул становится равной нулю), энергия взаимодействия частиц никуда не исчезает, а также не прекращается, например, движение электронов вокруг ядер или колебания атомов с основной частотой и тому подобное. Все это означает, что целесообразно говорить об абсолютном значении (абсолютный запас) внутренней энергии. Однако, ее изменение при переходе из одного состояния в другое определить можно и это вполне достаточно для решения многих вопросов. Внутренняя энергия характеризует полностью только изохорные процессы ($V=const$).

В ходе изобарного процесса кроме изменения внутренней энергии нужно учитывать также работу расширения (или сжатия) системы, это учитывает термодинамическая функция – энтальпия:

$$H=U+PV.$$

3. Тепловой эффект химической реакции. Стандартные тепловые эффекты

Энтальпия, как и внутренняя энергия характеризует энергетическое состояние вещества, но отличается от внутренней энергии на величину энергии, затраченной на преодоление сил внешнего давления. Она также определяется состоянием системы и не зависит от того, каким образом это состояние достигнуто. В газах различия между ΔH и ΔU в ходе того или иного процесса может быть весьма значительным. Это обусловлено тем, что для химического процесса, протекающего при постоянном давлении, изменение объема связано с изменением числа молей газообразных веществ:

$$PV = nRT.$$

Если в реакции расходуется n_1 моль газообразных веществ и образуется n_2 моль газообразных продуктов, то:

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

И так,

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

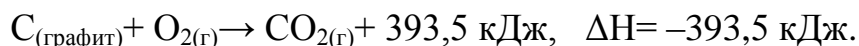
Сопоставляя значения Q_p и Q_v нетрудно заметить, что тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, отличается от такового при постоянном объеме на величину работы расширения. В том случае, когда реакция происходит в конденсированных фазах (твердом или жидком состоянии), различия между Q_p и Q_v и, следовательно, между ΔH и ΔU незначительны.

4. Термохимическое уравнение. Теплота образования и сгорания веществ

Термохимия – это раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений.

Уравнения химических реакций, в которых указано не только формулы веществ, но и тепловые эффекты, называются *термохимическими уравнениями*.

Пример:



Термохимические уравнения, хотя и очень похожи на обычные химические уравнения, отличаются от них следующими особенностями:

- указаны агрегатные (фазовые) состояния всех веществ;
- все коэффициенты имеют размерности – моль;
- допустимые нецелые коэффициенты;
- с термохимическими уравнениями можно производить арифметические действия, как и с алгебраическими уравнениями их можно складывать, вычитать, умножать на числа.

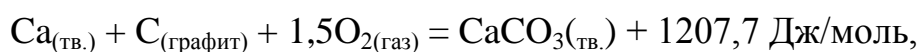
Энтальпия реакции в этом случае называется тепловым эффектом реакции. Она характеризуется не только абсолютным значением, но и знаком. Теплота, поглощенная системой (эндотермические реакции), считается

положительной ($\Delta H > 0$), и теплота, выделяемая в системе (экзотермическая реакция), считается отрицательной ($\Delta H < 0$), потому: $Q = -\Delta H$.

Тепловой эффект химической реакции – это мера изменения запаса энергии в результате протекания данного процесса, выделяется или поглощается при необратимом прохождении реакции, когда реагируют между собой молярные количества вещества, а единственной работой является только работа расширения. Тепловые эффекты реакций в общем случае зависят от температуры и давления, поэтому при их записи следует четко указывать, к каким условиям относится данный тепловой эффект. Энтальпии химических реакций в справочниках принято приводить в виде стандартных изменений энтальпии, что означает, что все вещества – участники реакции находятся при стандартных условиях, а именно при давлении 1 атм и стандартной температуре 298 К. Энтальпии простых веществ в их наиболее стабильной форме при стандартных условиях равны нулю.

Стандартная энтальпия образования ($\Delta H_{f,298}^0$) – это тепловой эффект реакции образования одного моля вещества из элементов или простых веществ при стандартных условиях. Для элементов и простых веществ в устойчивом агрегатном состоянии стандартная энтальпия образования равна нулю.

Пример. Если вещество получено по реакции выраженной термохимическим уравнением:



его стандартная теплота образования равна: $\Delta H_{298}^0 (\text{CaCO}_3) = -1207,7 \text{ Дж/моль}$.

Стандартная энтальпия сгорания – это теплота сгорания в атмосфере кислорода одного моля вещества до простых оксидов.

5. Законы термохимии: закон Лавуазье-Лапласа и закон Гесса.

Следствия из закона Гесса

Закон Гесса (основной закон термодинамики, следствие из закона термодинамики): тепловой эффект химических реакций, протекающих при

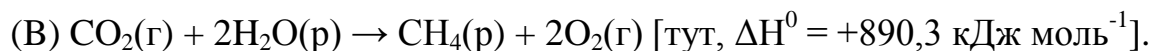
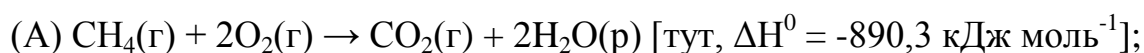
постоянном объеме или давлении, не зависит от числа промежуточных стадий и определяется только начальным и конечным состоянием системы. Изменение энергии, сопровождающей любое преобразование, является такой же, независимо от того происходит процесс за одну стадию много.

Эти утверждения предшествовали первому закону термодинамики (1845) и помогли в его формулировке. Лавуазье, Лаплас и Гесс также исследовали удельную теплоту и скрытую теплоту, хотя именно Джозеф Блэк сделал наиболее важный вклад в развитие латентных энергетических изменений.

Два закона термохимии очень важны в термохимических расчетах. Оба закона предшествовали первому закону термодинамики (1850). Однако будет показано, что законы термохимии являются прямым следствием первого закона термодинамики.

Закон Лавуазье и Лапласа (1782): этот закон может быть указан в общем виде: изменение теплоты, сопровождает химическую реакцию в одном направлении, точно равна по величине, но имеет противоположный знак, связанная с той же реакцией в обратном направлении. Этот закон говорит о том, что; изменение температуры (или изменение энтальпии) химической реакции точно равна, но противоположная знака для обратной реакции.

Это видно из следующих двух уравнений:



Таким образом, можно сделать вывод, что $\Delta H_{\text{прямая реакция}} = \Delta H_{\text{обратная реакция}}$.

Химическое уравнение при написании вместе с изменением энтальпии для реакции называется *термохимическим уравнением*. Два уравнения являются примерами термохимических уравнений. Закон Лапласа позволяет нам использовать термохимические уравнения как алгебраические уравнения.

Следствия из закона Гесса:

– I следствие из закона Гесса – тепловой эффект реакции (энтальпия) равна алгебраической сумме энтальпий образования продуктов реакции за исключением алгебраической суммы энтальпий образования исходных веществ

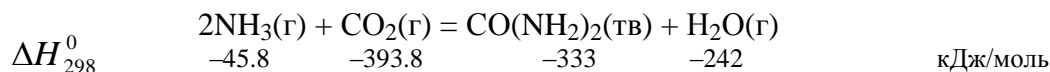
учитывая стехиометрические коэффициенты, то есть для реакции $n_A A + n_B B = n_C C + n_D D$, справедливо:

$$\Delta H_{p.} = \sum \Delta H_{(prod)} - \sum \Delta H_{(исх. веществ)}, \text{ де}$$

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

$$\sum \Delta H_{(исх. веществ)} = n_A \Delta H_A + n_B \Delta H_B$$

Пример.

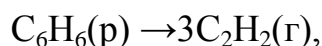


$$\Delta H_{p.} = (-333 - 242) - [-(2 \times 45,8) - 393,8] = -89,6 \text{ кДж/моль.}$$

– *Из следствия из закона Гесса* – тепловой эффект реакции равен разности сумм стандартной энтальпии сгорания исходных веществ и стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции, взятых в соответствии со стехиометрическими коэффициентами:

$$\Delta H_{p.} = \sum \Delta H_{\text{сгор}} (\text{исх. в-в}) - \sum \Delta H_{\text{сгор}} (\text{prod}).$$

Пример.



$$\Delta H_p = \Delta H_{\text{сгор}} (\text{C}_6\text{H}_6(\text{л})) - 3\Delta H_{\text{сгор}} (\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}))$$

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

Закон Кирхгофа: температурный коэффициент теплового эффекта реакции равна изменению теплоемкости в результате процесса. Закон устанавливает зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Экзотермические химические реакции – это реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы и к внешней среде выделяется теплота ($\Delta H < 0$).

Эндотермические химические реакции – это реакции, при протекании которых происходит увеличение энтальпии системы, и система поглощает теплоту извне ($\Delta H > 0$).

Теплоемкость системы (C) – это количество теплоты, необходимое для нагревания единицы количества вещества на один градус:

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

Термин «теплоемкость» фактически означает емкость тепла – способность тела аккумулировать, поглощать энергию, которая подводится к нему в форме тепла. Теплоемкость является экстенсивной свойством вещества, то есть такой, которая зависит от количества вещества.

Различают несколько видов теплоемкостей, критериями разделения является:

- единицы количества вещества;
- характер термодинамического процесса;
- величины интервала температур.

В зависимости от единицы количества вещества – 1 кг, 1 м³ и 1 моль, выделяют:

- удельную, отнесенную к 1 кг массы ($C_{уд.}$, Дж/(кг×К));
- объемную, отнесенную к 1 м³ газа при нормальных физических условиях ($t=0^{\circ}\text{C}$; $p=760$ мм рт. ст.) ($C_{об.}$, Дж/(м³×К));
- молярную, отнесенную к 1 моль (C_m , Дж/(моль×К)).

Удельная теплоемкость – это величина, численно равно количеству энергии в форме тепла, встает и поглощается 1 кг тела и вызывает изменение температуры на 1 К.

В зависимости от характера термодинамического процесса различают изобарную C_p и изохорную C_v теплоемкости.

В зависимости от величины интервала температур различают среднюю и истинную теплоемкость.

Средняя теплоемкость гомогенной системы, соответствующая конечному интервалу температур, определяется соотношением:

$$C_{ср.} = \Delta Q / (T_2 - T_1),$$

где Q – количество теплоты, за счет получения (отдачи) которой температура системы повышается (снижается) от T_1 до T_2 .

Под *истинной теплоемкостью* понимают теплоемкость, что соответствует бесконечно малом изменении температуры.

6. Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики – один из общих законов природы, который является постулатом: в изолированной системе самопроизвольно могут протекать только те процессы, при которых происходит увеличение энтропии. Другими словами, «нельзя построить периодически действующую машину, единственным результатом которого было лишь выполнение работы, или "*perpetuum mobile*" второго рода невозможен».

Существует несколько определений II закона термодинамики: «теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более нагретому» (Постулат Клаузиуса или Кельвина (1855)), или «невозможно круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара» (постулат Томсона):

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

где Q_1 – количество теплоты, взятой у нагревателя с температурой T_1 ;

Q_2 – количество теплоты, отдаваемое холодильнику (теплоприемнику) с температурой T_2 ;

$Q_1 - Q_2 = A$ – равна работе, осуществляемой рабочим телом.

II закон термодинамики утверждает, что невозможно получить за счет энергии тел, находящихся в термодинамическом равновесии, а также он дает ограничение на направление протекания термодинамических процессов и определяет условия самостоятельного протекания процессов. Самовольные процессы реализуются под влиянием двух основных факторов: стремление системы к достижению минимума энергии и к увеличению ее энтропии, то есть росту беспорядка в ней.

Положительный процесс (самопроизвольный) – это процесс, который происходит в системе без вмешательства внешних сил и приближает систему к состоянию термодинамического равновесия.

Негативный процесс (не самопроизвольный) – это процесс, который отдаляет систему от состояния термодинамического равновесия.

Равновесный процесс – это процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний.

Больцман (1844-1906) пионер концепции утверждающей, что энтропия может быть рассчитана путем изучения позиций и энергий молекул. Он разработал уравнения, известное как уравнение Больцмана, которое связывает энтропию с количеством микросостояний (W):

$$S = k \times \ln W,$$

где k – константа Больцмана ($1,38 \times 10^{-23}$), а W – количество микросостояний.

Микросостояние – термин, используемый для описания количества различных возможностей расположения молекулярного положения и кинетической энергии в конкретном термодинамическом состоянии. Таким образом, процесс, который увеличивает количество микросостояний, увеличивает энтропию.

Энтропия (определение Клаузиуса) – это функция состояния, приращение которой равна теплоте, подведенной к системе в обратном изотермическом процессе, деленное на абсолютную температуру, при которой осуществляется процесс:

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

Энтропия (ΔS) (молекулярно-кинетическое определение) – это количественная мера неупорядоченности и вероятность пребывания системы в указанном состоянии. Каждая система пытается перейти в состояние с наибольшей неустроенностью в связи с тем, что частицам в природе свойственна хаотичность. Энтропия определяет направление самопроизвольного процесса и не зависит от его пути.

Самопроизвольный процесс может протекать в изолированной системе в том случае, когда он характеризуется увеличением энтропии, в равновесной системе энтропия постоянна:

$$\Delta S \geq 0$$

Величина энтропии зависит от агрегатного состояния, аллотропная формы, температуры, давления, сложности системы. Любая система стремится к переходу в наиболее вероятен состояние (т.е. к увеличению беспорядка):

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

Изменение энтропии химического процесса равна разнице между суммой энтропии продуктов реакции и суммой энтропии исходных веществ (естественно, с учетом стехиометрических коэффициентов).

$$\Delta S_{\text{р-ции}} = \sum \Delta S_{(\text{прод})} - \sum \Delta S_{(\text{исх.в-в})}.$$

II закон термодинамики для биологических систем: приспособленность второго закона классической термодинамики к биологическим системам можно объяснить следующим образом. Живой организм необходимо рассматривать не изолированно от внешней среды, а во взаимодействии с ним. Как известно, процессы, которые самостоятельно протекают в изолированной системе, приводят ее в состояние термодинамического равновесия. В этом состоянии градиенты энергии выровнены, работоспособность системы равна нулю, а ее энтропия максимальна. Однако хорошо известно, что биологические системы, пока они функционируют, никогда не достигают такого состояния. Они всегда характеризуются работоспособностью, а их энтропия не является максимальной. Это связано с тем, что биосистемы является не изолированными, а являются открытыми системами. Они постоянно обмениваются энергией с внешней средой. При этом свободная энергия попадает в организм в виде пищевых продуктов, различных излучений и т.д., а выделяется, чаще всего в деградированной тепловой форме или в виде низкоэнергетических соединений. Поскольку приток свободной энергии способствует уменьшению энтропии системы, увеличиваются градиенты энергии, уменьшается количество деградированной формы энергии, то говорят, что организм потребляет негативную энтропию и выделяет положительную энтропию.

В организм поступают вещества с низким значением энтропии (белки, полисахариды), а выделяется большое количество продуктов, увеличивают энтропию окружающей среды (H_2O , CO_2 , NH_3 и т.д.). Процессы с отрицательным и положительным значением S взаимосвязаны: окисление глюкозы в процессе дыхания и синтез АТФ за счет энергии, выделившейся при окислении глюкозы. Процессы роста и развития организма сопровождаются уменьшением энтропии, однако, это происходит так, что изменение общей энтропии ($S_{\text{человека}} + S_{\text{среды}}$) положительно, но растет с минимальной скоростью.

Так как все процессы, протекающие в живых телах, носят необратимый характер, то при их энтропия увеличивается. При этом часть энергии выделяется в окружающую среду в деградированном виде (тепловой форме или в виде бедных энергию конечных продуктов метаболизма). Поэтому при рассмотрении приспособленности второго принципа термодинамики к биосистемам следует воспринимать организм вместе с участком среды, которая обеспечивает его нормальное функционирование в течение определенного времени. Такая система получила название условно изолированной системы. К ней второй принцип термодинамики полностью прикладывается. В отдельных участках этой системы энтропия, казалось бы, вопреки второму принципу термодинамики, может даже уменьшаться (например, в зеленых листьях при фотосинтезе). Однако это уменьшение происходит за счет роста энтропии в другой части такой системы (например, в источнике света, от которого световая энергия попадает в листья). В результате общая энтропия такой системы в соответствии со вторым принципом термодинамики не уменьшается, а имеет тенденцию к увеличению. Таким образом, второй принцип термодинамики применяется и к биосистемам. Протекания процессов в них происходит в соответствии с этим принципом, и энтропии здесь принадлежит важная роль.

Живые организмы поддерживают присущую им упорядоченность за счет увеличения энтропии внешней среды. Жизнь – это постоянная борьба против тенденции к росту энтропии организма, но так как избежать этого роста

невозможно, живые организмы выбрали менее «зло» - стационарное состояние, в котором скорость роста энтропии минимальна.

Энтропия, как одна из важнейших термодинамических функций биосистем. Среди термодинамических функций, характеризующих энергетическое состояние биологического объекта, исключительно важное место принадлежит энтропии. Ведь живой организм – это прежде всего энергетическая система, где действуют те же законы термодинамики. Энтропия характеризует затраты энергии при необратимых процессах, которые происходят обычно в виде тепла. Таким образом, энтропия отражает ту часть энергии системы, которая рассеялась, деградировала в тепловой форме и не может уже быть использована для осуществления работы при постоянной температуре. То есть при обратимых процессах изменение энтропии равно нулю, а при необратимых она положительная. Таким образом, чем меньше в системе есть градиенты энергии и чем больше в ней рассеянной в виде тепла деградированной энергии, тем больше ее энтропия. Практическое отсутствие обратных процессов в биологических системах обуславливает тот факт, что все процессы, в них протекающие сопровождаются увеличением энтропии. Итак, в биосистемах не вся свободная энергия, расходуемая при определенном процессе, переходит в полезную работу. Часть ее рассеивается в виде тепла. Отношение количества выполненной работы к количеству затраченной на нее свободной энергии называется коэффициентом полезного действия (КПД) биологического процесса. Так, мышечное сокращение осуществляется с КПД~30%, гликолиз ~ 36%. Как видно, потери свободной энергии при этих процессах весьма велики. Встречаются, однако, и такие процессы, которые близки к обратным, то есть КПД которых высок. Например, свечение некоторых тропических насекомых имеет КПД 98-99%, разряд электрических рыб - 98%. Причина такого высокоэффективного использования свободной энергии пока не совсем ясна. Таким образом, чем больше увеличение энтропии при данном процессе, тем вероятнее является необратимость этого процесса.

7. Критерии самопроизвольности процесса. Уравнение Гиббса. Типы биохимических реакций по значениям ΔG°

В зависимости от типа системы и процесса роль термодинамического потенциала выполняют различные функции состояния:

- в изолированных системах – энтропия;
- в изотермо-изохорном процессе – энергия Гельмгольца или изохорно-изотермический потенциал F : $\Delta = \Delta U - T\Delta S$;

- в изотермо-изобарных процессах – энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал G : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Величина $T\Delta S$ характеризует связанную энергию, то есть часть энергии, которая рассеивается в окружающую среду. Итак, энергия Гиббса характеризует ту часть энергии у соответствующих системах, которая может быть преобразована в работу. Это функция состояния системы и ее абсолютное значение исчислению не поддается. Рассматриваются изменения этих функций.

При постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут протекать только те процессы, для которых изменение энергии Гиббса (или Гельмгольца) отрицательно.

То есть исходя из того, что вероятность протекания химической реакции зависит от химического сродства (способности веществ вступать в химическое взаимодействие друг с другом). Количественной мерой химического сродства является термодинамические потенциалы реакции ΔF и ΔG . Чем более отрицательным является значение соответствующего потенциала, тем больше вероятна данная реакция, то есть тем больше химическим сродством имеют исходные вещества.

Пример. Определить возможность самопроизвольного протекания реакции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при стандартных условиях.

Записать термохимическое уравнение.

Реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении, если $\Delta G_{p,T} < 0$.

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

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

Согласно с табличными данными имеем:

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

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

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

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

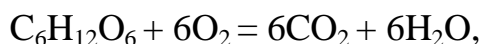
$\Delta G_{298}^0 < 0$, то есть возможен самопроизвольный течение реакции в прямом направлении.

Термохимическое уравнение реакции имеет следующий вид:



Закон Гесса для энергии Гиббса: изменение энергии Гиббса при образовании заданных продуктов по данным реагентов при постоянном давлении и температуре не зависит от количества и вида реакций, в результате которых образуются эти продукты.

Пример. Изменение энергии Гиббса для реакции окисления глюкозы,



которое определено вне организма составляет: $\Delta G_{p-целл} = -2880 \text{ кДж/моль}$. В клетках организма эта реакция осуществляется через целый ряд последовательных стадий, изученных биохимиками. Можно предположить, исходя из закона Гесса, что сумма изменений энергий Гиббса во всех промежуточных реакциях равна:

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

это хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Следствие закона Гесса для энергии Гиббса: энергия Гиббса реакции равна алгебраической сумме энергий Гиббса образования стехиометрического количества продуктов реакции, минус алгебраической суммы энергий Гиббса образования стехиометрического количества реагентов:

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

Стандартная энергия Гиббса (Гельмгольца) образования вещества – это изменение энергии Гиббса (Гельмгольца) в реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ в стандартных условиях ($P_0 = 101325 \text{ Па}$, $T = 298 \text{ К}$).

По знаку ΔG изотермо-изобарные процессы делятся на три групп:

- *экзергонические* – $\Delta G < 0$, протекают самопроизвольно;
- *обратимые* – $\Delta G = 0$;
- *эндергонические* – $\Delta G > 0$, не могут протекать самопроизвольно.

8. Применение законов химической термодинамики к живым системам (стационарное состояние, гомеостаз, механизм энергетического сопряжения)

Во-первых, классическая термодинамика изучает изолированные системы, а в живой природе таких систем нет. Во-вторых, она рассматривает равновесные состояния, для живых организмов же их состояние определяется как неравновесное стационарное. Стационарное состояние внешне похоже на равновесный тем, что в нем сохраняется постоянство давления, объема, температуры, концентрации частиц. Однако это постоянство обеспечивается непрерывным, что идет с постоянной скоростью, оттоком вещества из системы и поступлением питательных веществ в нее извне.

Свойство живых систем поддерживать постоянство параметров и неизменность во времени скоростей поступления и удаления веществ и энергии, обеспечивает устойчивость физиологических функций, называется гомеостазом (с греческого - «оставаться прежним»). Механизм гомеостаза действует на всех уровнях организации живых систем: молекулярном, клеточном, на уровне всего организма и даже на популяционном уровне. Стационарное состояние необходимо биосистеме, так как в этом состоянии они приобретают способность к саморегуляции. Если стационарное состояние достаточно устойчив, то после отклонения от него, вызванного внешним воздействием, система способна вернуться в исходное состояние.

Энергетический обмен у живых системах организован так, что в нем параллельно идут возможные с термодинамической точки зрения реакции (например, распад углеводов до воды и углекислого газа) и невозможны (биосинтез сложных молекул, активный транспорт через клеточные мембраны и т.п.) Это достигается за счет энергетического сопряжения, перехода процесса в многостадийный режим и функционированием мультиферментных систем.

Механизм энергетического сопряжения имеет место когда возможна с точки зрения энтропийного критерия реакция сочетается с реакцией, термодинамически невозможной, и дает ей энергию. При этом свободная энергия первой должна превышать потребляемую энергию другой. Реакции сопряжения должны иметь общий компонент - фактор, объединяет, которым обычно является фосфат-ион.

Перевод биохимического процесса в многостадийный режим позволяет живому организму легко регулировать синтез тех или иных веществ у необходимых количествах. Это объясняется тем, что разница свободных энергий начального и конечного состояния для каждой из отдельных стадий обычно невелика, а потому вероятность достижения равновесия для нее больше, чем для процесса в целом.

Многостадийность прохождения химических превращений у живых системах обеспечивается функционированием мультиферментных систем, работает по принципу молекулярного конвейера - продукт одной ферментативной реакции служит субстратом для последующего преобразования.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Рассчитайте, какая из систем имеет большую энтропию 1 моль кристаллического вещества или 1 моль его пара при той же температуре? Рассчитать изменение энтропии при испарении 1 моля воды при стандартных условиях.

Решение: энтропия является мерой неупорядоченного состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) имеют упорядоченное

расположение и могут находиться лишь в некоторых точках пространства, а для газа таких ограничений нет. 1 моль газа имеет гораздо больший объем, чем 1 моль кристалла, и возможность хаотического движения молекул газа больше. Так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия 1 молю пара вещества больше энтропии 1 молю его кристаллов при одинаковой температуре.

I способ: Используя табличные данные энтальпии образования жидкой и парообразной воды, рассчитываем:

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

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

II способ: Используя табличные данные энтропии образования жидкой и парообразной воды, рассчитываем:

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

Некоторое расхождение в полученных результатов связано с тем, что в разных справочниках приводятся значения термодинамических характеристик с разной погрешностью.

Задача 2. По термохимическим уравнением реакции:



вычислите, сколько теплоты выделиться при окислении 1,5 моля меди.

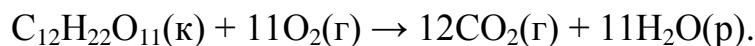
Решение: из уравнения реакции известно, что окисление 2 моль вещества соответствует 311 кДж теплоты, отсюда:

$$2 \text{ моль} - 311 \text{ кДж}$$

$$1,5 \text{ моль} - X \text{ кДж}$$

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

Задача 3. Рассчитайте изменение энтропии, энергии Гиббса и энтальпии в процессе усвоения в организме человека сахарозы (реакция окисления):



Решение: необходимо использовать табличные данные значений стандартных энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса для всех веществ, участвующих в реакции:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Используя I следствие из закона Гесса, рассчитываем необходимые величины:

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

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

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

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

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

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

Задача 4. Энтальпия сгорания глюкозы равна -2802 кДж / моль при 298 К.

Сколько грамм глюкозы нужно потратить человеку, чтобы подняться по лестнице на 3 м. Принять, что в полезную работу можно перевести 25% энтальпии.

Решение: максимально полезная работа, которая может быть осуществлена человеком в результате окисления 1 г глюкозы кислородом (с учетом КПД организма), составляет:

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

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

Работа, которая необходима для подъема человека массой 70 кг на высоту 3 м, составляет: $A = mgh = 70 \text{ кг} \times 9,8 \text{ кг/с}^2 \times 3 \text{ м} = 2058 \text{ Дж} = 2,058 \text{ кДж}$. Итак, если окисляется 1 г глюкозы, то полезная работа равна 3,89 кДж, а если полезная работа равна 2058 кДж, то необходима глюкоза массой:

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{2,058}{3,89} = 0,529 \text{ г}.$$

Ответ: необходимо потратить 0,529 г глюкозы.

Задача 5. Человек в теплой комнате съедает 100 г сыра (энергетическая ценность его составляет 15,52 кДж / г). Если предположить, что в организме не происходит накопления энергии, то какую массу воды он выделит, чтобы установились первоначальная температура?

Решение: потоотделение охлаждает тело, поскольку для испарения воды нужна энергия. Мольная энтальпия парообразования воды равна 44 кДж / моль. Испарения воды происходит при постоянном давлении, поэтому можно приравнять энтальпию испарения воды с количеством теплоты, которую необходимо выделить: $Q = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot H_{\text{вип}}(\text{H}_2\text{O})$.

Энергия, получаемая при усвоении сыра составляет:

$$Q = m(\text{сыра})K_{\text{ал}}(\text{сыра}) = 100\text{г} \cdot 15,52 \text{ кДж/г} = 1552 \text{ кДж}.$$

Тогда количество и масса воды, которые необходимо выделить равно:

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

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

Ответ: 635 г воды.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что такое термодинамика и какие явления она изучает?
2. Что такое система? Чем отличаются термодинамические системы друг от друга?
3. Дайте определение и приведите примеры термодинамических процессов: изотермического, изобарного, изохорного и адиабатического.
4. Какие физические величины называют термодинамическими параметрами, в чем их особенность?
5. Дайте определение обратимым и необратимым термодинамическим процессам. Приведите примеры. Можно ли реальные природные процессы считать полностью обратимыми?
6. Приведите известные Вам формулировки первого закона термодинамики и докажете, что они не противоречат друг другу
7. Запишите математическое выражение первого закона термодинамики.
8. Дайте определение внутренней энергии. Какое значение ее в выражении первого закона термодинамики? Перечислите ее свойства.
9. Почему термодинамика рассматривает не абсолютное значение внутренней энергии, а только ее изменение?
10. Дайте определение энтальпии. Удовлетворяет ли энтальпия свойствам функции состояния системы?
11. Применяя математическое выражение первого закона термодинамики, покажите, что тепловой эффект при постоянном давлении является изменением энтальпии, а тепловой эффект при постоянном объеме – изменением внутренней энергии химической реакции.
12. Обсудите сходство и различие понятий «равновесное состояние системы» и «стационарное состояние систем».
13. Перечислите способы передачи энергии от одной системы к другой. Что такое теплота и работа? Это функции состояния или функции перехода?
14. В чем отличие экзотермической и эндотермической реакций?

15. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
16. Сформулируйте закон Гесса. Какие следствия закона Гесса Вы знаете?
17. Объясните, почему закон Гесса является частным случаем и закона термодинамики?
18. Дайте определение понятиям: «теплота образования», «теплота сгорания».
19. Дайте определение теплоемкости.
20. В каких единицах измеряется теплоемкость?
21. Какие формулировки второго закона термодинамики Вы знаете?
22. Запишите математическое выражение второго закона термодинамики.
23. В каком случае изменение энтропии является критерием равновесия самовольного процесса?
24. Для чего введены в термодинамике такие функции состояния как энергия Гельмгольца и энергия Гиббса? Обсудите их физический смысл.

ЗАДАЧИ

1. Определите теплоту сгорания одного кубометра (н.у.) метана CH_4 и пропана C_3H_8 . Какой из этих двух газов выгоднее применять в качестве баллонного газообразного топлива? (Ответ: -35813 ; -91241 кДж).
2. Рассчитайте тепловые эффекты реакций сгорания одного моля этана C_2H_6 , этилена C_2H_4 и ацетилена C_2H_2 . Какой из этих трех газов выгоднее применять для сварки металлов? (Ответ: -1423 ; -1218 ; -802 кДж).
3. Можно ли найти катализатор, способный вызвать разложение воды на водород и кислород при комнатной температуре? Ответ мотивируйте расчетом изменения энергии Гиббса для указанной реакции при стандартных условиях. (Ответ: $+237,3$ кДж/моль H_2O).
4. Прямая или обратная реакция может протекать при стандартных условиях в системе: $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$. Ответ мотивируйте (необходимо вычислить ΔG_{298}^0 прямой реакции). (Ответ: $-70,2$ кДж).

5. Возможна ли реакция: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, если энергия Гиббса $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) = -1576,4$ кДж/моль, $\text{SO}_3 = -370,37$ кДж/моль, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = -3091,9$ кДж/моль? (Ответ: $-404,39$ кДж/моль, реакция возможна).

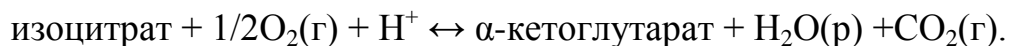
6. Определить энергию Гиббса для реакции гликолиза:

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ если $\Delta G_{\text{иад}}^0$ молочной кислоты = -539 кДж/моль, а $\Delta G_{\text{иад}}^0$ глюкозы = -917 кДж/моль. (Ответ: 161 кДж/моль).

7. Теплота образования белков в организме человека составляет $4,1$ ккал/г. Среднесуточная потребность в белках для студентов-женщин составляет 96 г. Вычислить суточную потребность студентов в энергии по белкам. (Ответ: $393,6$ ккал).

8. Проверьте, нет ли угрозы, что азот (I) оксид, который применяется в медицине в качестве наркотического средства, будет окисляться кислородом воздуха до токсичного азота (II) оксида, если $\Delta G_{\text{иад}}^0(\text{N}_2\text{O}) = 104$ кДж/моль, а $\Delta G_{\text{иад}}^0(\text{NO}) = 87$ кДж/моль. (Ответ: $\Delta G^0 = 140$ кДж/моль, соответственно реакция окисления невозможна).

9. В цикле Кребса изоцитрат превращается в α -кетоглутарат:



Рассчитайте ΔG этой реакции, если $\Delta G_{\text{иад}}^0$ (изоцитрата) = $-1166,6$ кДж/моль, $\Delta G_{\text{иад}}^0$ (α -кетоглутарата) = $-796,8$ кДж/моль, $\Delta G_{\text{иад}}^0$ (CO_2) = $-394,4$ кДж/моль; $\Delta G_{\text{иад}}^0$ (H_2O) = -237 кДж/моль. (Ответ: $-267,2$ кДж/моль).

10. Определить тепловой эффект реакции синтеза диэтилового эфира, применяемого в медицине для наркоза, при 298 К:

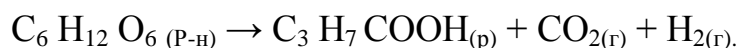


если известны стандартные теплоты сгорания веществ, участвующих в реакции

$\Delta H_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5) = -2727$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{р}) = -1371$ кДж/моль.

(Ответ: -15 кДж/моль)

11. Одним из путей метаболизма глюкозы является процесс:



Рассчитайте ΔG реакции, если $\Delta G_{\text{ид}}^0 . (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{p-н})) = -917,0 \text{ кДж/моль}$,
 $\Delta G_{\text{ид}}^0 . (\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{p})) = -376 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_{\text{ид}}^0 . (\text{CO}_2(\text{r})) = - 394,4 \text{ кДж/моль}$.
 (Ответ: $- 247,8 \text{ кДж/моль}$).

12. Вычислить изменение энтропии ΔS при испарении 250 г воды, если молярная теплота испарения воды составляет 44,08 кДж/моль.
 (Ответ: 612,2 кДж/моль).

13. Для следующих реакций вычислить изменения энтальпии, энтропии, а также энергии Гиббса (необходимые данные смотрите в приложении). Могут при стандартных условиях при 298 К самопроизвольно переходить реакции в прямом направлении?

Номер варианта	Уравнение реакции	Номер варианта	Уравнение реакции
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}(\text{r})$	13	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 2\text{Cl}_2$	14	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2(\text{r})$
3	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	15	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	16	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
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	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$

- - Перечень практических навыков, которыми необходимо овладеть.

После рассмотрения темы необходимо уметь рассчитывать тепловой эффект химической реакции, используя значение теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции; рассчитывать калорийность пищевых продуктов; использовать термодинамические функции для оценки направленности процессов, объяснять энергетическое сопряжение в живых системах.

Лабораторная работа.

Определение энтальпии растворения соли.

Методика выполнения эксперимента:

В взвешенный калориметр ($m = 46$ гр.) Наливают 50 мл воды и измеряют температуру. В этой воде растворяют 5 декабрия. соли (безводной соли Na_2CO_3 и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$) в течение 3-х минут и измеряют температуру растворов. Используя значение молярных теплоемкостей (C_p) веществ, которые принимали участие в теплообмене, определяют теплоту растворения солей (ΔH) по формуле:

$$\Delta H = (C_{pk} \frac{m_k}{M_k} + C_{pv} \frac{m_v}{M_v} + C_{pc} \frac{m_c}{M_c}) \cdot \Delta T, \text{ где}$$

C_{pk} , C_{pv} , C_{pc} – молярные теплоемкости алюминия, из которого сделан калориметр, воды и исследованной соли;

ΔT – изменение температуры;

m_k m_v m_c – массы калориметра, воды и исследованной соли;

M_k , M_v , M_c – молярные массы алюминия, воды и исследованной соли;

ΔH – изменение энтальпии при растворении соли (теплота растворения).

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

8. Ситуационные задачи для определения конечного уровня знаний.

1. Какой термодинамической системой являются живые организмы?

А. Изолированная

Б. Открытая

В. Закрытая

Г. Живой организм не является системой

2. Выберите математическое выражение первого закона термодинамики:

А. $H = U + pV$

Б. $Q = \Delta U + A$

В. $\Delta S = Q / T$

Г. $\Delta G = \Delta H - TS$

3. Энтальпия – это:

А. Функция, характеризующая направление протекания преобразований в системе

Б. Функция, характеризующая скорость протекания преобразования в системе

В. Функция, характеризующая теплосодержание системы;

Г. Функция, характеризующая вероятность протекания превращения в системе

Эталонные ответы: 1 - Б; 2 - Б; 3 - В.

9. Рекомендации к оформлению результатов работы. Алгоритмы решения учебных вопросов аудиторной и самостоятельной работы и результаты занести в рабочую тетрадь.

Таблица 1. Значения термодинамических функций при 298,15 К

Речовина	Энтальпія ΔH^0 , кДж/моль	Ентропія S , Дж/моль·К	Енергія Гіббса ΔG^0 , кДж/моль
HCl (г)	92,2	186,7	-95,3
NaCl (тв.)	411,0	72,4	-384,1
O ₂ (г)	0	205,0	0
O ₃ (г)	-142,0	238,8	162,8
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-226,6
H ₂ O (рідин.)	-285,8	69,9	-237,2
SO ₂ (г)	296,9	248,5	-300,2
H ₂ S (г)	20,4	205,6	-33,5
NH ₃ (г)	-46,2	192,5	-16,5
NH ₃ (водн.)	-80,8		
HCN (г)	132,0	201,7	121,6
H ₃ PO ₄ (тв.)	-1281,1	110,5	-1119,2

Речовина	Ентальпія ΔH^0 , кДж/моль	Ентропія S , Дж/моль·К	Енергія Гіббса ΔG^0 , кДж/моль
С (графіт)	0	5,7	0
С (алмаз)	+1,8	2,4	2,8
СО (г)	-110,5	197,9	-137,1
СО ₂ (г)	-393,5	213,6	-393,4
СО ₂ (водн.)	-699,6		
Н ₂ (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 (ж)	49,0	173,2	-124,4
Етанол (ж)	-277,8	164,0	-174,1
Гліцерин ж)	-670,7	20,5	-477,1
Ацетальдегід	-166,0	264,2	-132,9
Ацетон (ж)	-246,8	198,7	-155,4
Уксусная кислота (ж)	-487,3	159,8	-389,4
Масляна кислота (ж)	-524,3	255,0	-376,7
Фумаровая кислота (тв.)	-811,1	166,1	-653,6
Молочная кислота (водн.)	-694,0	221,7	
Пировиноградная кислота (водн.)	-607,5		
Глицин (тв.)	-524,7	109,2	-366,8
Мочевинаа (тв.)	-333,2	104,6	-197,1
Мочевина (водн.)	-319,2	173,8	
Глюкоза (тв.)	-1274,4		-919,5
Сахароза (тв.)	-2222,0	360,3	-1544,7

10. Література

а) основная:

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. Медицинская химия: учеб. / В.А. Калибачук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.; под ред. проф. В.А. Калибачук. – К.: Медицина, 2008. – 400 с.

3. Медицинская химия: Учебное пособие / И.В. Завгородний, А.О. Сыровая, Н.М. Ткачук и др. / Под ред. И.В. Завгороднего и А.О. Сыровой. – Харьков, Экограф, 2011. – 244 с.

4. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. – М. “Высшая школа”, 1975. – 256 с.

б) вспомогательная:

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

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

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

Учебное издание
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Методические указания для самостоятельной работы
студентов I курса по дисциплине «Медицинская химия»

Составители:

Сыровая Анна Олеговна,
Завада Оксана Александровна.
Лукьянова Лариса Владимировна,
Петюнина Валентина Николаевна,
Водолаженко Мария Александровна,
Макаров Владимир Александрович,
Андреева Светлана Викторовна,
Козуб Светлана Николаевна,
Тишакова Татьяна Станиславовна,
Левашова Ольга Леонидовна,
Савельева Елена Валериевна,
Копотева Наталия Василиевна,
Чаленко Наталия Николаевна,
Калиненко Ольга Сергеевна.

Ответственный за выпуск: Завада О.А.

Компьютерный набор и верстка: Завада О.А.