

ХИМИЯ - наука о веществах, их составе и строении, об их свойствах, зависящих от состава и строения, их превращениях, ведущих к изменению состава — химических реакциях, а также о законах и закономерностях, которым эти превращения подчиняются.

Проблемы и задачи химии, которые помогает решать химия в биологии и медицине:

1. Синтез новых биологически-активных веществ (лекарственные препараты, заменители биологических тканей)
2. Изучение механизмов действия лекарств с помощью физико-химических процессов
3. Создание новых теорий, позволяющих продвинуться вперед в изучении различных заболеваний
4. Решение экологических проблем

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА –

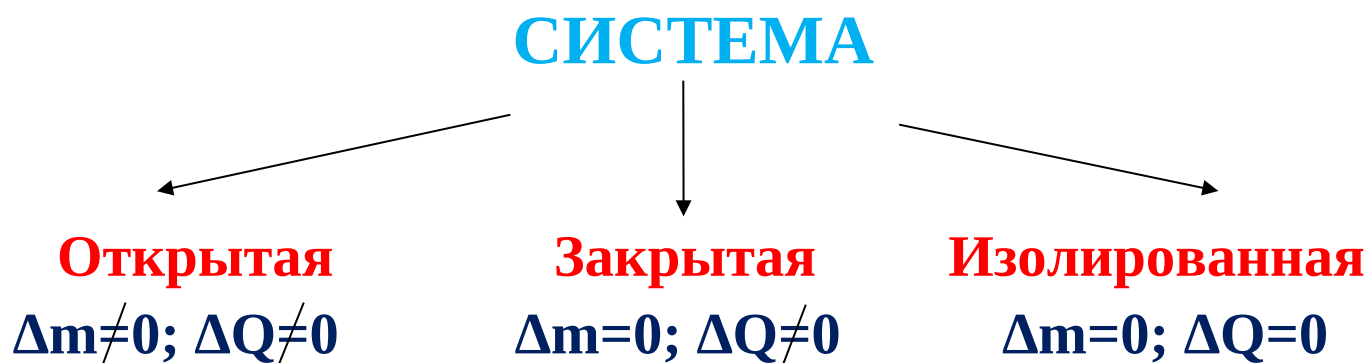
это раздел химии, изучающий законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы

ОСНОВНЫЕ

ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

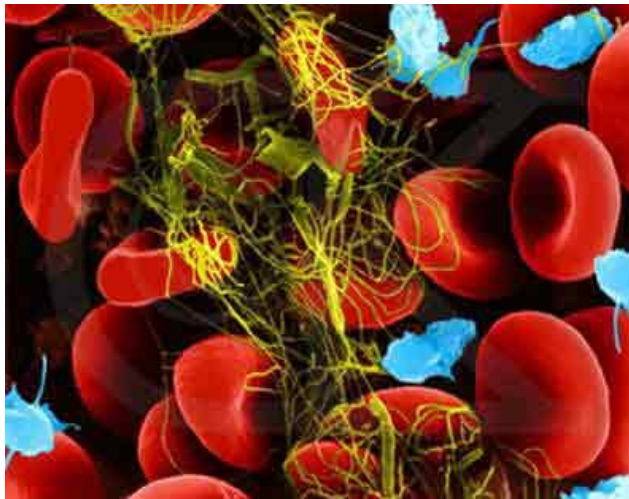
СИСТЕМА – тело или группа взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды.



Фаза — гомогенная часть системы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Гомогенная система — система, в которой каждый параметр ее во всех частях системы имеет одно и то же значение или непрерывно изменяется от точки к точке. Состоит из одной фазы.

Например, плазма крови



Гетерогенная система — состоит из нескольких фаз, отделенных одна от другой видимыми поверхностями раздела, где свойства системы резко меняются. Например, кровь.

СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ

↙
Равновесное

↓
Стационарное

↘
Переходное

Равновесное состояние системы

характеризуется постоянством всех свойств во времени в любой точке системы и отсутствием потоков вещества и энергии в системе.

Стационарное состояние системы

характеризуется постоянством всех свойств во времени, которое поддерживается за счет непрерывного обмена веществом, энергией между системой окружающей средой.

Переходное состояние системы

характеризуется изменением свойств системы во времени.

Параметры → **Состояние системы** ← **Функции**

Параметры: масса (m), объем (V),
количество вещества (n), температура (T),
давление (p), концентрация (c).

Интенсивные параметры – параметры,
которые **не зависят от числа частиц:**
температура, давление, плотность.

Экстенсивные параметры – параметры,
которые **зависят от числа частиц**
объем, масса, теплоемкость, количество
вещества.

Процесс – это переход системы из одного
состояния в другое, которое
сопровождается обратимым или
необратимым изменением хотя бы одного
из параметров.

Самопроизвольные – это процессы, которые не требуют затраты энергии из внешней среды (растворение соли в воде).

Несамостоявольные - это процессы, которые требуют затраты энергии из внешней среды (разделение смеси газов).

Обратимый процесс – процесс, допускающий возможность возвращения системы в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения.

Равновесный процесс – процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд равновесных состояний.

Энергия – это мера способности системы совершать работу; общая качественная мера движения и взаимодействия всех видов материи.

Внутренняя энергия (U) представляет собой полную энергию системы, которая равна сумме потенциальной и кинетической энергии всех частиц данной системы

$$U = E_{\text{кин.}} + E_{\text{потенц.}}$$

Работа (A) – это энергетическая мера упорядоченного движения тел или частиц в направленном силовом поле.

Теплота (Q) – это энергетическая мера беспорядочного, хаотичного движения частиц, образующих данное тело или систему тел.

Первый закон (первое начало) термодинамики

Это всеобщий закон природы, закон сохранения и превращения энергии



Р.Майер, 1842

Энергия не исчезает и не возникает из ничего, а только переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах

В зависимости от вида системы первый закон термодинамики имеет различные формулировки:

1. Полная энергия изолированной системы постоянна.

2. Невозможен вечный двигатель первого рода.

3. Для закрытой системы:

если к закрытой системе подвести теплоту Q , то эта энергия расходуется на увеличение внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы (A) против внешних сил окружающей среды

$$\underline{Q = \Delta U + A}$$

1.Изобарно-изотермические условия

($P, T = \text{const}$)

$$A = p \cdot \Delta V$$

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + p \cdot \Delta V = (U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}) + (p \cdot V_{\text{кон}} - p \cdot V_{\text{нач}}) = \\ &= (U_{\text{кон}} + p \cdot V_{\text{кон}}) - (U_{\text{нач}} + p \cdot V_{\text{нач}}) \end{aligned}$$

$$U + pV = H - \text{энтальпия}$$

Энтальпия – это термодинамическая функция, характеризующая энергетическое состояние системы при изобарно-изотермических условиях.

$$Q = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}} = \Delta H$$

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций в изобарно-изотермических условиях, характеризуется изменением энтальпии системы и называется энтальпией реакции.

2.Изохорно-изотермические условия

($V, T = \text{const}$)

$$A = \Delta p \cdot V = 0 \quad \longrightarrow \quad Q = \Delta U$$

Экзотермические процессы протекают с выделением теплоты в окружающую среду.

$$\Delta H < 0, \Delta U < 0$$

Эндотермические процессы протекают с поглощением теплоты из окружающей среды.

$$\Delta H > 0, \Delta U > 0$$

Стандартные условия:

Давление – 1 атм = 101,325 кПа = 760мм.рт.ст.

Температура – 298К $\approx$ 25°C

Количество вещества – 1 моль

Стандартная энтальпия ΔH^0_{298}

Стандартная энтальпия образования
простых веществ в их наиболее
термодинамически устойчивом
агрегатном и аллотропном состоянии
при стандартных условиях_
принята за 0

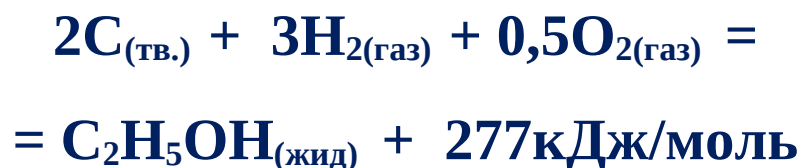
$\Delta H^0 (O_2) = 0$, но $\Delta H^0 (O_3) = 142,2$ кДж/моль

Стандартная энтальпия образования
сложного вещества

равна энтальпии реакции получения
1 моля этого вещества из простых
веществ при стандартных условиях.

ТЕРМОХИМИЯ

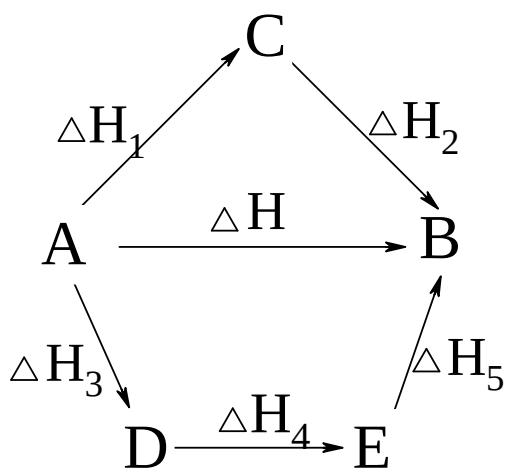
Термохимическое уравнение



Закон Гесса:

Тепловой эффект реакции

(т.е. энтальпия реакции) не зависит от пути, по которому протекает реакция, а зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов.



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

Следствия из закона Гесса:

I. Энтальпия реакции равна разности между суммой энтальпий образования всех продуктов реакции и суммой энтальпий образования всех исходных веществ:

$$\Delta H_p = \sum v_j \Delta H_j(Y_j) - \sum v_i \Delta H_i(X_i)$$

$\Delta H_i(X_i)$, $\Delta H_j(Y_j)$ – энтальпии образования исходных веществ X_i и продуктов реакции Y_j

v_i , v_j – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

II. Энтальпия реакции равна разности между суммой энтальпий сгорания всех исходных веществ и суммой энтальпий сгорания всех продуктов реакции:

$$\Delta H = \sum v_i \Delta H_i(X_i) - \sum v_j \Delta H_j(Y_j)$$

$\Delta H_i(X_i)$, $\Delta H_j(Y_j)$ – энтальпии сгорания исходных веществ X_i и продуктов реакции Y_j

v_i , v_j – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

III. Энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но с противоположным знаком.

$$\overset{\rightarrow}{\Delta H} = - \overset{\leftarrow}{\Delta H}$$

ЭНТРОПИЯ

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

ЭНТРОПИЯ S – мера неупорядоченности или вероятности состояния системы

Австрийский физик Людвиг Больцман (1844 – 1906) установил связь между энтропией и вероятностью состояния системы w :

$$S = k_B \cdot \ln w, \text{ где } k_B = R/N_a = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Энтропия – функция состояния;

ее значение не зависит от путей и способов перехода системы, а определяется начальным и конечным состоянием

$$\Delta S_p = \sum v_i \Delta S_i(X_i) - \sum v_j \Delta S_j(Y_j)$$

$\Delta S_i(X_i)$, $\Delta S_j(Y_j)$ – энтропии исходных веществ X_i и продуктов реакции Y_j

ν_i , ν_j – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Термодинамическое определение энтропии по Клаузиусу

$$\Delta S = Q/T$$

Энтропия – это функция состояния, приращение которой ΔS равно теплоте Q , подведенной к системе в обратимом изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру, при которой осуществляется процесс.

Второй закон термодинамики:

В изолированных системах самопроизвольно могут протекать только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс может идти самопроизвольно только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условиях значением

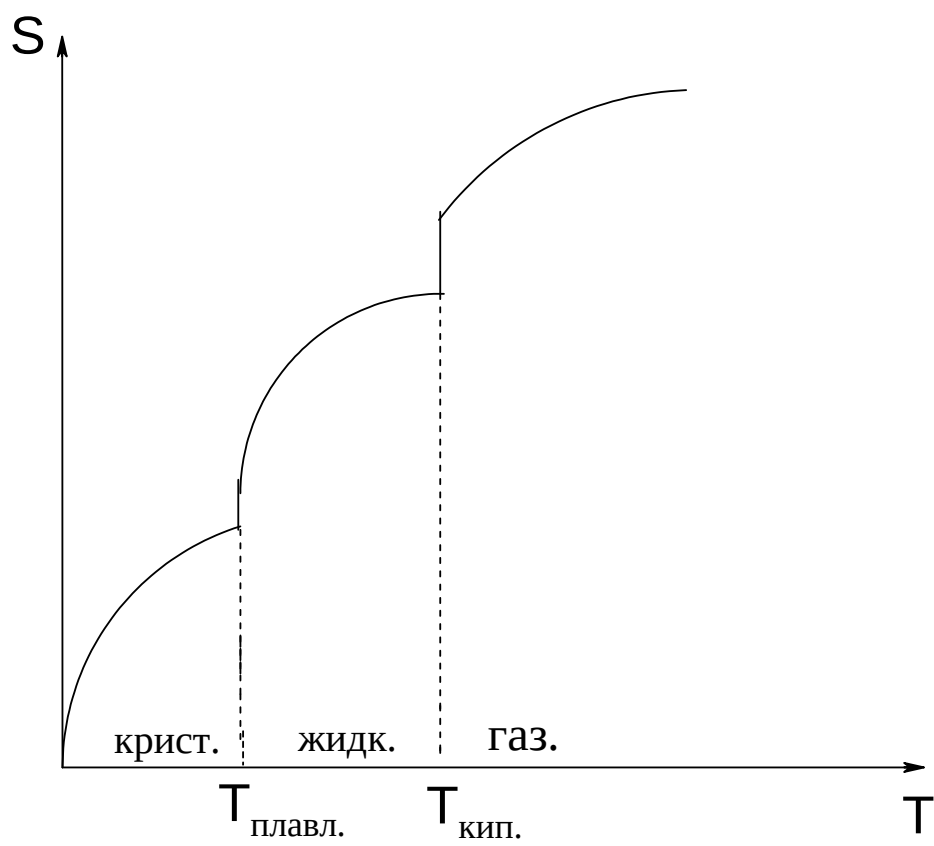
$$\Delta S \geq 0$$

Факторы, влияющие на энтропию:

1. температура; с ростом температуры энтропия возрастает;
2. агрегатное состояние вещества

$$S_{\text{кр.}} < S_{\text{аморфн.}} < S_{\text{жидк.}} < S_{\text{газ.}}$$

3. давление; с возрастанием давления энтропия уменьшается.



Постулат Планка (Третий закон ТД)

- энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле (0К) равна нулю
- Следствием Третьего начала является то что, невозможно охладить тело до абсолютного нуля (принцип недостижимости абсолютного нуля температуры).



Макс Планк
(1858-1947)

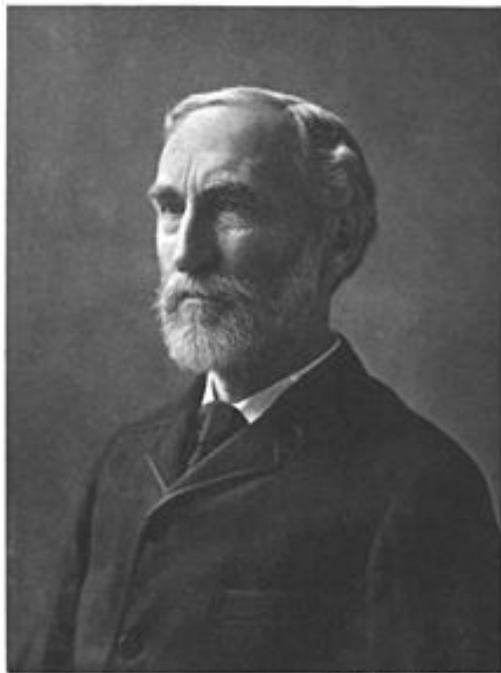
Критериями направления самопроизвольного процесса в открытых системах могут служить:

энтальпия ($\Delta H < 0$) при $\Delta S = 0$

энтропия ($\Delta S > 0$) при $\Delta H = 0$

ЭНЕРГИЯ ГИББСА

(изобарно-изотермический потенциал)



J. Willard Gibbs

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

Для изобарно-изотермических процессов:

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

Химический потенциал

$$\mu = G/n$$

*Изохорно-изотермические процессы (**T, V – const**)*
характеризуются свободной энергией Гельмгольца ΔF

$$Q = \Delta U$$

$$U - T \cdot S = F$$

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



Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1821-1894)

Изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G_p = \sum v_i \Delta G_i(X_i) - \sum v_j \Delta G_j(Y_j)$$



**Энергия Гиббса –
критерий направления
самопроизвольных процессов**

$\Delta G < 0$ ($\Delta \mu < 0$) – реакция протекает
самопроизвольно в прямом
направлении;

$\Delta G > 0$ ($\Delta \mu > 0$) – несамопроизвольная
реакция (самопроизвольна обратная
реакция);

$\Delta G = 0$ ($\Delta \mu = 0$) – реакция находится в
состоянии равновесия.

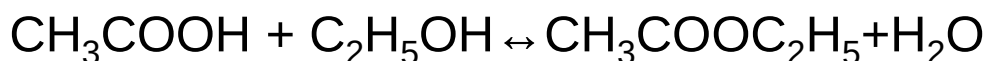
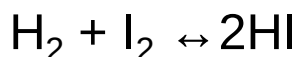
Направленность протекания реакций при разных знаках ΔH и ΔS

Знак изменения функции			Возможность (невозможность) самопроизвольного протекания реакции
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Возможна при любых температурах
+	-	+	Невозможно при любых температурах
-	-	$\pm$	Возможна при достаточно низких температурах
+	+	$\pm$	Возможна при достаточно высоких температурах

Химическое равновесие

Химические реакции

Обратимые



Необратимые

- $\text{Ca} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$
- $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} \uparrow$

Химическое равновесное состояние системы характеризуется:

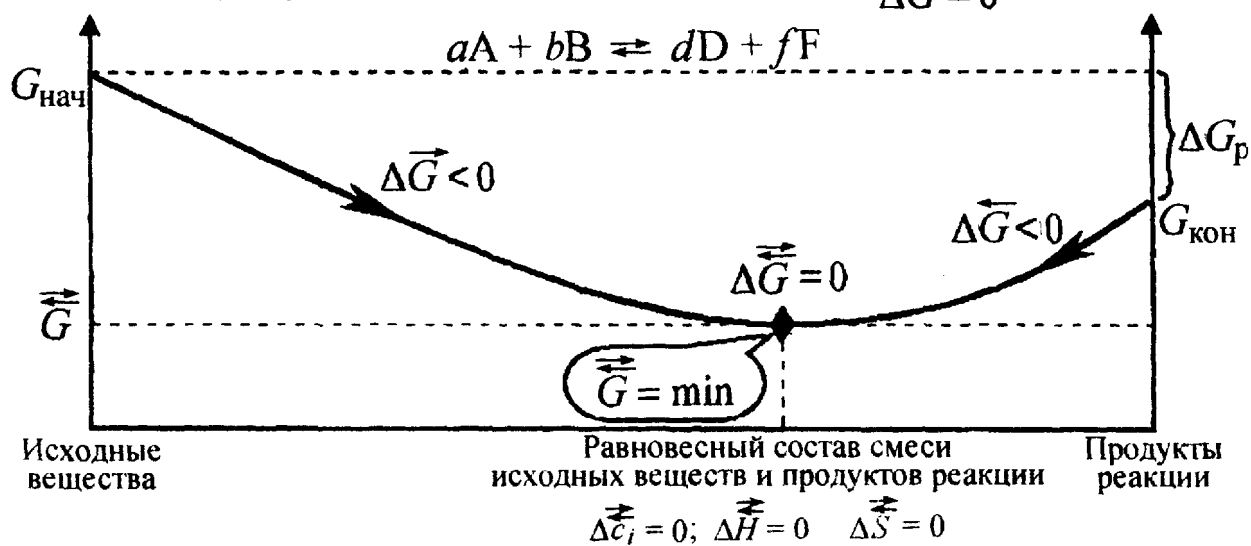
- равенством скоростей прямой и обратной реакции;
- отсутствием изменений величин параметров и функций состояния системы : концентрации реагентов, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для прямой и обратной реакций.

Кинетический критерий:

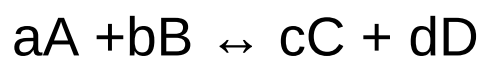
$$\vec{v} = \vec{v}$$

Термодинамический критерий:

$$\Delta \vec{G} = 0$$



Закон действующих масс



$$V_{\text{прям. р.}} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad V_{\text{обрат. р.}} = k \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Вант Гофф в 1885 г

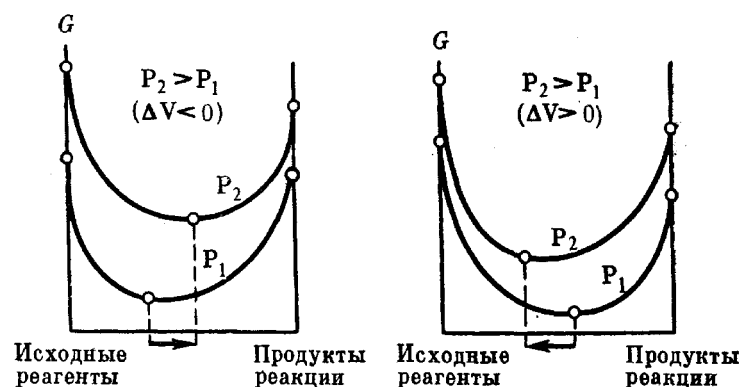
- $\Delta G_{p.} = - R \cdot T \cdot \ln K_c,$
- $\Delta G_{p.} = - 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_c$

Константы равновесия обратимых реакций зависят от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависят от концентрации

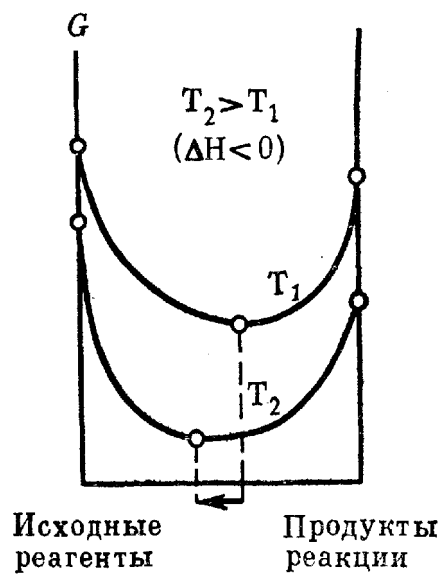
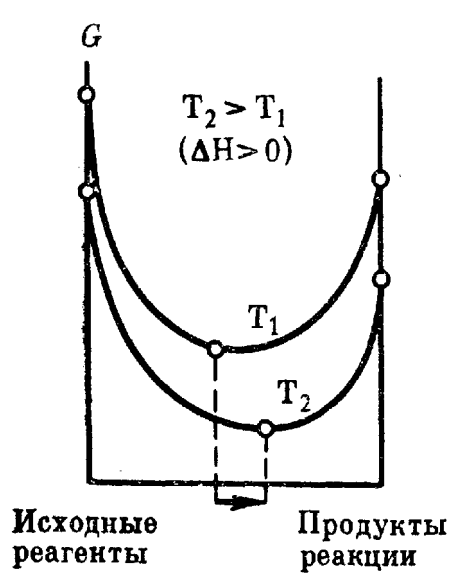
Влияние изменения условий на химическое равновесие определяется **принципом Ле Шателье**:

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействие путем изменения концентрации реагентов, давления и температуры в системе, то равновесие всегда смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.

Влияние изменения давления в системе.



Влияние изменения температуры в системе



Основы биоэнергетики.

1 калория = 4.18 Дж

- **Калорийностью питательных веществ** – называется энергия, выделяемая при полном окислении (сгорании) 1 г. питательных веществ.



Энергетическая ценность основных компонентов пищи

Жиры -37.7 –39.8 кДж/г
(9.3 ккал/г).

Углеводы и белки -16.5
–17.2 кДж/г (4.1 ккал/г)



Суточная норма потребления:

• **ЖИРЫ**

60 - 70 г

• **БЕЛКИ**

80 – 100 г (130 – 140 г)

• **УГЛЕВОДЫ**
белков

в 4-5 раз больше, чем



Суточный расход энергии у людей,
занимающихся различными видами
труда.

Учащиеся и рабочие специальности	Суточный расход	
	в ккал	в кДж
Школьники 14- 15 лет	~ 2400 - 2500	10100 - 10500
Студенты	~ 2800 - 3200	11800 - 13400
работники преимущественно умственного труда	~ 1800 - 2300	7500 - 9600
люди, занятые легким физическим трудом	~ 2100 - 2800	8800 - 11700
работники среднего по тяжести труда	~ 2500 - 3300	10500 - 13800
работники тяжелого физического труда	~ 2850 - 3850	11900 - 16100
работники, занятые особо тяжелым трудом	~ 3750 - 4200	15700 - 17600