



**1 КУРС!**

**Внимание!**

**Материалы для подготовки  
к лекциям и занятиям находятся**

**на сайте кафедры :**

**сайт *grti.org*→кафедры→**

***общей и медицинской химии*→обучение**



**ОБЯЗАТЕЛЬНО!!!**

**Закон, который нельзя нарушать:**

**«Конспекты готовим накануне  
лекции, дома!!!**

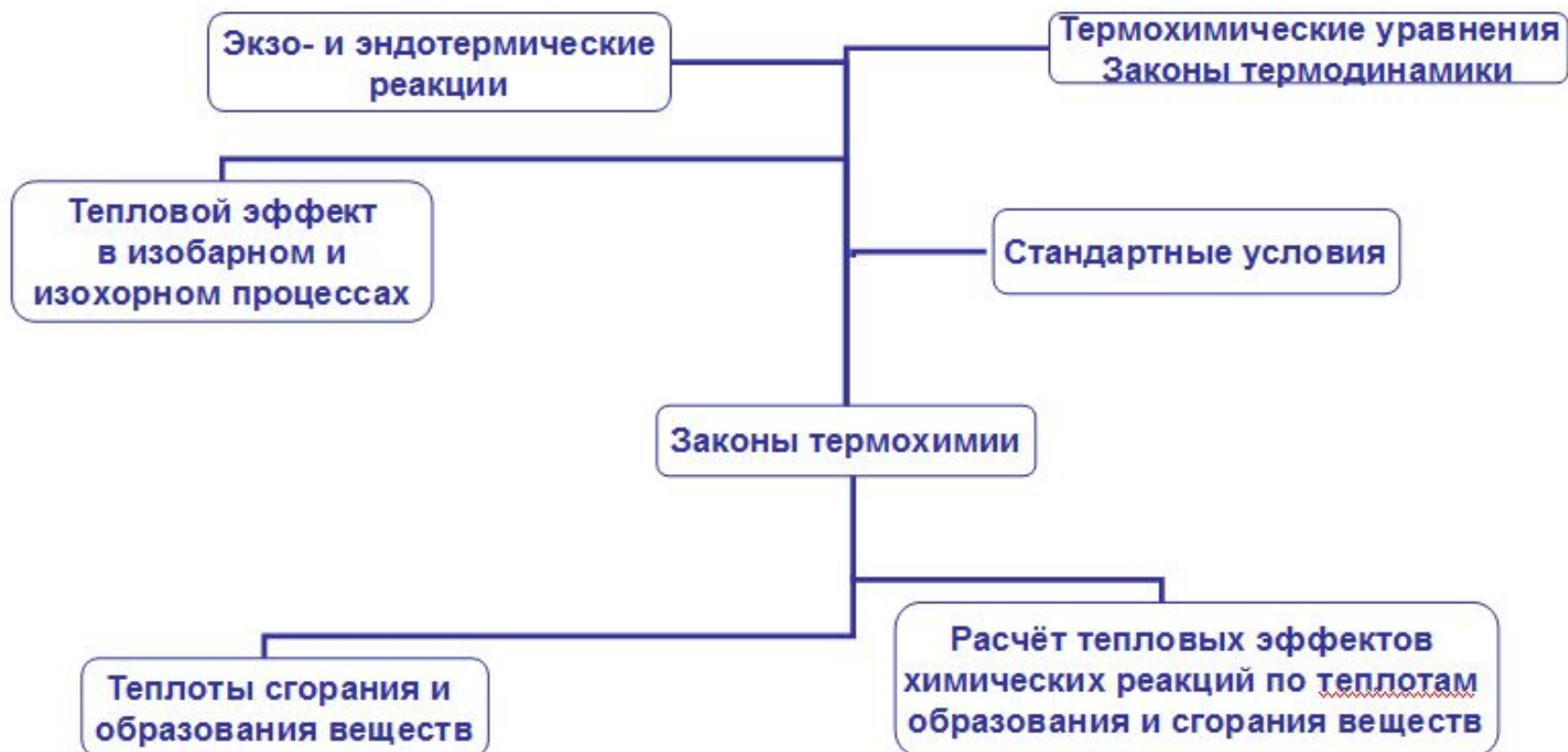
**На лекциях идет обсуждение  
материала и делаются пометки в  
готовые конспекты!!!»**



*Кафедра общей и медицинской химии*

**«Термодинамика химических  
процессов».**

## Граф структуры



# Химическая термодинамика

изучает переходы энергии из одной формы в другую и от одной части системы к другой; энергетические эффекты химических и физико-химических процессов и возможность самопроизвольного протекания этих процессов. Она применима только к макроскопическим системам.

**Химическая система** – область пространства, содержащая одно или несколько веществ, и реально или мысленно отграниченная от внешней (окружающей) среды.

**Фаза** – часть системы, обладающая однородными физико-химическими свойствами во всех своих точках, отличающимися от свойств остальных частей системы, и ограниченная поверхностью раздела, переход которой сопровождается скачкообразным изменением свойств.

# Системы в термодинамике:

## I. По возможности обмена с внешней средой

**Открытая** – может обмениваться с внешней средой и энергией и веществом (открытая колба с раствором; живой организм).

**Закрытая (замкнутая)** – может обмениваться с внешней средой только энергией, но не веществом (консервная банка, закрытый работающий холодильник).

**Изолированная** – нет обмена ни веществом, ни энергией (закрытый термос).

## II. По числу фаз (по однородности)

**Гомогенная** – состоит из одной фазы (воздух; чай из пакета, в котором растворен сахар).

**Гетерогенная** – состоит из нескольких фаз (вода со льдом; шампанское в бокале).

Важнейшие **внешние параметры** – давление  $p$ , объем  $V$  и температура  $T$ .  $p$  и  $V$  связаны с работой, которая совершается системой или над системой;  $T$  характеризует интенсивность хаотического движения частиц, которое осуществляет теплообмен между системой и окружающей средой.



Работа  $W$  и теплота  $Q$  характеризуют процесс, а не состояния системы, его совершающей. Поэтому их значения зависят от того, каким путем система перешла от начального состояния к конечному, т. е. являются **функциями процесса**.

Для количественной характеристики систем применяют **термодинамические функции состояния  $\Phi$** . К важнейшим из этих функций относятся внутренняя энергия  **$U$** , энтальпия  **$H$** , энтропия  **$S$** , энергии Гиббса  **$G$**  и Гельмгольца  **$A$** . Их значения зависят только от состояния системы, но не зависят от того, каким путем система пришла в это состояние.

**Внутренняя энергия системы  $U$** , Дж – сумма кинетической энергии хаотического движения всех частиц системы и потенциальной энергии их взаимодействия между собой.

**Энтальпия системы  $H$** , Дж – характеризует содержание энергии в ней при **изобарно** ( $p = \text{const}$ )-**изотермических** ( $T = \text{const}$ ) условиях.

**Энтропия системы  $S$** , Дж/К – мера степени ее неупорядоченности.

**Энергии Гиббса (Гельмгольца) системы  $G/A$**  (ранее обозначалась  **$F$** ), Дж – та часть энергии системы, которую при **изобарно** (**изохорно** [ $V = \text{const}$ ])-**изотермических** условиях можно превратить в работу.



Абсолютные значения термодинамических функций  $\Phi$  системы (кроме энтропии) найти невозможно, для характеристики процессов, в частности реакций, используют изменения функций

$\Delta\Phi$  (функции процессов).

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{кон}} - \Phi_{\text{нач}}$$

Для характеристики веществ применяют  $\Delta\Phi$  и  $S$ . Конкретные значения функций и их изменений зависят от количеств веществ в системе (процессе), поэтому  $\Phi$  и  $\Delta\Phi$  относят к 1 моль вещества или пробегов процесса (реакции).

**Различные формулировки I начала (закона) термодинамики:**

1. Теплота  $Q$ , сообщаемая **закрытой** системе, идет на приращение внутренней энергии  $\Delta U$  и на работу  $W$ , совершаемую системой

$$Q = \Delta U + W.$$

2. В **изолированной** системе изменение внутренней энергии не происходит

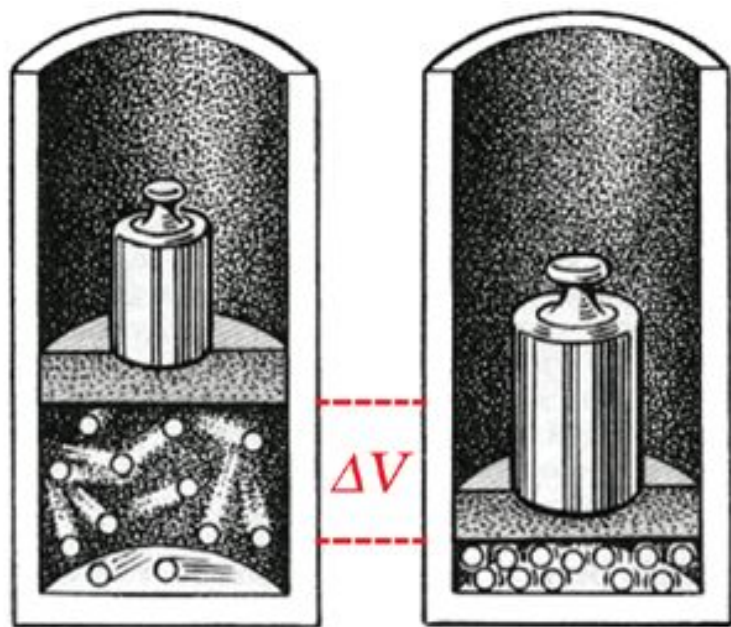
$$\Delta U = 0.$$

3. Энергия не исчезает и не возникает из ничего, а только превращается из одной формы в другую.

4. **Вечный двигатель 1-го рода** (устройство, вырабатывающее больше работы, чем сообщенная ему энергия) создать нельзя.

## Связь теплоты и внутренней энергии. Введение энтальпии.

Для химических реакций под работой против внешних сил обычно подразумевается работа сжатия или расширения газа при постоянном давлении. При переходе закрытой системы из состояния 1 в состояние 2 величина этой работы определяется следующим выражением:



Поведение газа при возрастании давления

$$W = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$Q = \Delta U + W = \Delta U + p \cdot (V_2 - V_1)$$

$$Q = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1)$$

обозначим  $U + p \cdot V \equiv H$

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

При **изобарном** процессе количество теплоты, поглощенное или выделенное системой (**тепловой эффект процесса**)  $Q_p$ , равно изменению энтальпии системы  $\Delta H$ , т. е.

$$\text{при } p = \text{const} \quad Q_p = \Delta H.$$

В этом случае тепловой эффект реакции является изменением энтальпии системы в ходе реакции (**энтальпией реакции**) и обозначается  $\Delta H_{\text{х.р.}}$  ( $\Delta H_r$ ,  $\Delta_r H$ ,  $\Delta H_{\text{р-ции}}$ ).

$r$  – первая буква *reaction* (англ.) – реакция.

При **изохорном** процессе, когда  $\Delta V = 0$ , тепловой эффект процесса  $Q_v$  является изменением внутренней энергии системы  $\Delta U$ , т. е.

$$\text{при } V = \text{const} \quad Q_v = \Delta U.$$

В этом случае тепловой эффект реакции является изменением внутренней энергии системы в ходе реакции (**внутренней энергией реакции**) и обозначается  $\Delta U_{\text{х.р.}}$  ( $\Delta U_r$ ,  $\Delta_r U$ ,  $\Delta U_{\text{р-ции}}$ ).

По величине и знаку теплового эффекта реакции делятся на три типа:

**экзотермические**, протекающие с выделением теплоты, у которых

$$\Delta H_{\text{х.р.}} < 0, \text{ или } \Delta U_{\text{х.р.}} < 0$$

**эндотермические**, протекающие с поглощением теплоты, у которых

$$\Delta H_{\text{х.р.}} > 0, \text{ или } \Delta U_{\text{х.р.}} > 0$$

**атермические**, протекающие с нулевым тепловым эффектом, у которых

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = 0, \text{ или } \Delta U_{\text{х.р.}} = 0.$$

Для использования в расчетах значения термодинамических функций приводят к **стандартным условиям**, что отмечается правым верхним индексом «0»:

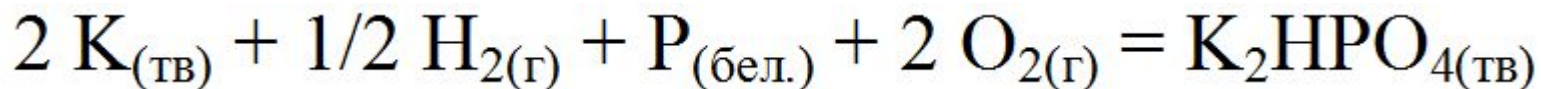
- температура реакционной системы постоянна, ее значение, указывается правым нижним индексом цифрами или буквой  $T$  (чаще всего используют 298 К – **стандартную температуру**);
- парциальное давление каждого газообразного участника реакции равно 1 атм, или внешнее давление равно 1 атм (если в реакции не участвуют газы);
- концентрации (точнее, активности) всех растворенных участников реакции равны 1 моль/л.

В химической термодинамике каждому элементу сопоставляют **эталонное простое вещество:**

Газообразные	Жидкие	Твердые
$\text{Э}_{2(\text{г})}$ ( $\text{Э} = \text{Cl}, \text{F}, \text{H}, \text{N}, \text{O}$ ); $\text{Э}_{(\text{г})}$ ( $\text{Э} = \text{Ar}, \text{He}, \text{Kr}, \text{Ne}, \text{Rn}, \text{Xe}$ ).	$\text{Br}_{2(\text{ж})}$ , $\text{Hg}_{(\text{ж})}$ .	$\text{As}_{(\text{сер.})}$ , $\text{C}_{(\text{графит})}$ , $\text{I}_{2(\text{тв})}$ , $\text{P}_{(\text{бел.})}$ , $\text{S}_{(\text{ромб.})}$ , $\text{Sb}_{(\text{сер.})}$ , $\text{Se}_{(\text{сер.})}$ , $\text{Sn}_{(\text{бел.})}$ ; $\text{Э}_{(\text{тв})}$ – все остальные.

**Энтальпия (теплота) образования вещества  $\Delta H_f$  ( $\Delta H_{\text{обр.}}$ )** – энтальпия реакции (реальной или условной), в ходе которой 1 моль вещества образуется из эталонных простых веществ.

***f*** – первая буква *formation* (англ.) – образование.



Значения стандартных энтальпий образования при 298 К приводятся в справочниках. Стандартные энтальпии образования **эталонных простых веществ равны 0.**

**Энтальпия (теплота) сгорания вещества  $\Delta H_c$  ( $\Delta H_{\text{сг.}}$ )** – энтальпия реакции окисления 1 моль вещества газообразным  $\text{O}_2$ .

***c*** – первая буква *combustion* (англ.) – сгорание.

Значения стандартных энтальпий сгорания при 298 К приводятся в справочниках. Стандартные энтальпии сгорания **газообразных  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HГ}$  ( $\text{Г}$  – галоген),  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и жидкой  $\text{H}_2\text{O}$  равны 0.**

**Тепловые эффекты изобарных и изохорных процессов можно выразить через термодинамические функции состояния, т. е. они не зависят от пути процесса, а зависят только от начального и конечного состояний системы. Это положение является следствием I начала термодинамики и называется законом Гесса.**

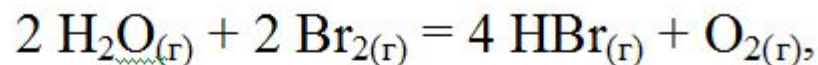
**Следствия из закона Гесса:**

- 1. Энтальпия (тепловой эффект) реакции равна разности суммы энтальпий образования продуктов  $\Delta H_f$ (продуктов), умноженных на коэффициенты  $n_j$ , стоящие перед их формулами в уравнении реакции, и суммы энтальпий образования реагентов  $\Delta H_f$ (реагентов), умноженных на коэффициенты  $n_i$ , стоящие перед их формулами в уравнении реакции.**

$$\Delta H_{\text{х.р.}, 298}^0 = \sum n_i \cdot \Delta H_{f, 298}^0 (\text{продуктов}) - \sum n_j \cdot \Delta H_{f, 298}^0 (\text{реагентов})$$

при стандартных условиях и 298 К

Например, для реакции, уравнение которой



стандартную энтальпию реакции при 298 К находят следующим образом

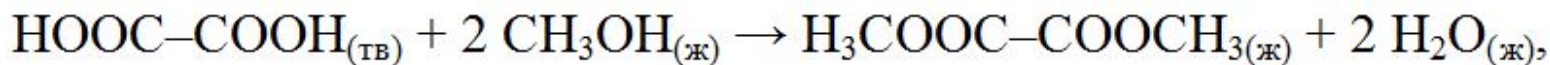
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.р.}, 298}^0 &= 4 \Delta H_{f, 298}^0(\text{HBr}_{(г)}) + \Delta H_{f, 298}^0(\text{O}_{2(г)}) - [2 \Delta H_{f, 298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + \\ &+ 2 \Delta H_{f, 298}^0(\text{Br}_{2(г)})] = 4 \cdot (-36) + 0 - [2 \cdot (-242) + 2 \cdot 31] = 278 \text{ кДж/моль} = \\ &= 278 \text{ 000 Дж/моль}. \end{aligned}$$

2. Тепловой эффект реакции равен разности суммы энтальпий сгорания реагентов  $\Delta H_c(\text{реагентов})$ , умноженных на коэффициенты  $n_j$ , стоящие перед их формулами в уравнении реакции, и суммы энтальпий сгорания продуктов  $\Delta H_c(\text{продуктов})$ , умноженных на коэффициенты  $n_i$ , стоящие перед их формулами в уравнении реакции.

$$\Delta H_{\text{х.р.}, 298}^0 = \sum n_j \cdot \Delta H_{c, 298}^0(\text{реагентов}) - \sum n_i \cdot \Delta H_{c, 298}^0(\text{продуктов})$$



Например, для реакции этерификации, записанной так



стандартную энтальпию реакции при 298 К находят следующим образом

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.п.}, 298}^0 &= \Delta H_{\text{с}, 298}^0 (\text{HOOC-COOH}_{(\text{тв})}) + 2 \Delta H_{\text{с}, 298}^0 (\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}) - \\ &- (\Delta H_{\text{с}, 298}^0 (\text{H}_3\text{COOC-COOSCH}_3_{(\text{ж})}) + 2 \Delta H_{\text{с}, 298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})) = -251,88 + 2 \cdot (-726,00) - \\ &- [-1679,00 + 2 \cdot 0] = -24,88 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

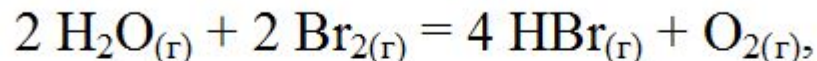
$$\Delta U_{\text{х.п.}} = \Delta H_{\text{х.п.}} - \Delta n \cdot R \cdot T,$$

где  $\Delta n$  – разность сумм коэффициентов, стоящих в уравнении реакции перед формулами газообразных продуктов и реагентов;

$R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура, К.

Например, для реакции, уравнение которой



стандартная внутренняя энергия при 298 К

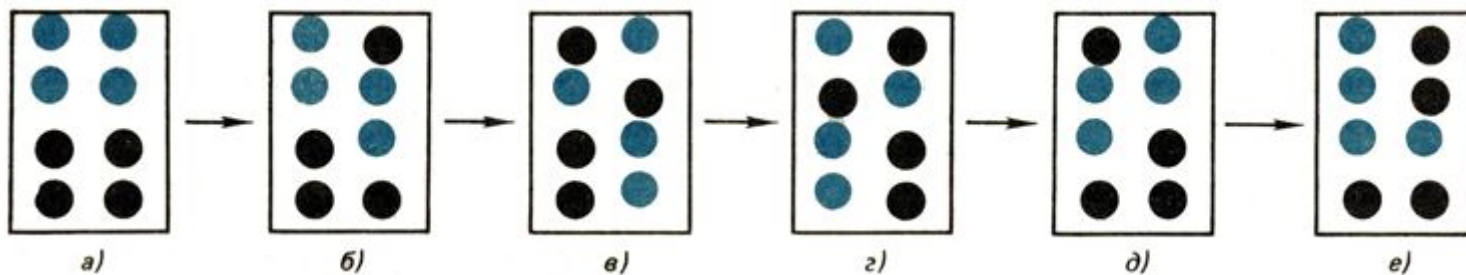
$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{х.п.}, 298}^0 &= \Delta H_{\text{х.п.}, 298}^0 - \Delta n RT = 278\,000 - [4 + 1 - (2 + 2)] \cdot 8,31 \cdot 298 = \\ &= 275\,523 \text{ Дж/моль} \approx 276 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

## Введение энтропии $S$ .

### 1. Статистический подход

**Термодинамическая вероятность  $\Omega$**  – число возможных микросостояний, с помощью которых можно составить данное макросостояние.

Пусть в прямоугольной коробке с 8 углублениями есть 4 шарика, которые при встряхивании могут переходить из одних углублений в другие. Всего имеется 70 различных расположений шариков, т. е.  $\Omega = 70$ .



Чем больше число микрочастиц в макросистеме, тем больше  $\Omega$ .

## Уравнение Больцмана

$$S = \frac{R}{N_A} \cdot \ln \Omega = k \cdot \ln \Omega,$$

где  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – постоянная Авогадро;  
 $\Omega$  – термодинамическая вероятность системы;  
 $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана.

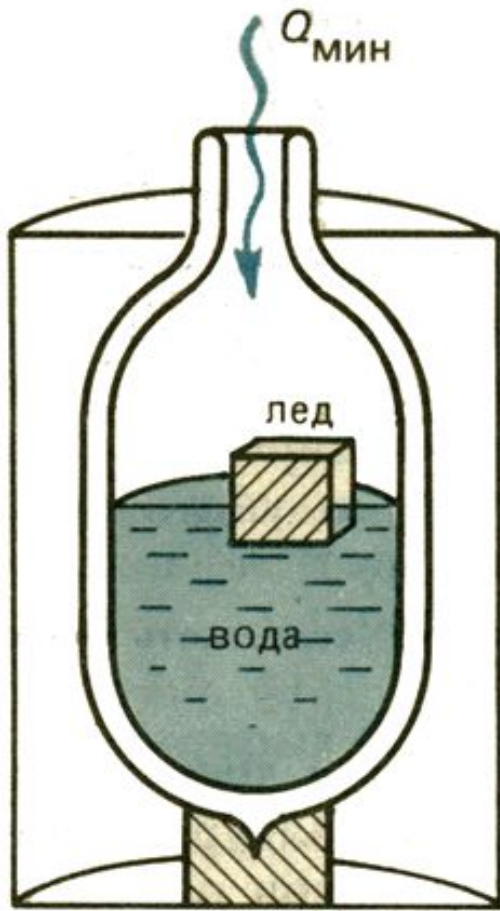
## 2. Термодинамический подход

В обратимых изотермических процессах бесконечно малое изменение энтропии  $dS$  равняется бесконечно малому изменению количества теплоты  $\delta Q$ , деленному на абсолютную температуру  $T$ :

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

Упрощенно можно считать, что в обратимом изотермическом процессе изменение энтропии  $\Delta S$  примерно равно тепловому эффекту  $Q$ , деленному на  $T$ :

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



При 273 К (0 °С) для медленного таяния 18 г (1 моль) льда в термосе с водой необходимо подвести 6000 Дж теплоты.

Энтропия в системе «лед – вода»  
возрастет на  
 $\Delta S \approx 6000:273 = 22$  Дж/К.

Аналогично, для образования 1 моль льда  
надо отвести 6000 Дж теплоты, при этом  
 $\Delta S \approx - 22$  Дж/К.

В термодинамике любое вещество **V** может быть охарактеризовано своей энтропией **S(V)**, т. е. энтропией системы, содержащей 1 моль данного вещества при 1 атм. Значения стандартных энтропий при 298 К приводятся в справочниках.

Энтропия газообразного вещества больше, чем жидкого, а жидкого – больше, чем твердого, например:

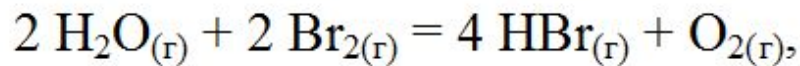
Вещество	$I_{2(\text{г})}$	$I_{2(\text{ж})}$	$I_{2(\text{тв})}$
$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	31	99	145

Рост температуры и снижение давления увеличивает неупорядоченность движения частиц, что приводит к росту энтропии.

Энтропии веществ используются для вычисления **энтропии реакции** ( $\Delta S_r$ ,  $\Delta_r S$ ,  $\Delta S_{\text{р-ции}}$ ), равной разности суммы энтропий продуктов  **$S(\text{продуктов})$** , умноженных на коэффициенты  $n_j$ , стоящие перед их формулами в уравнении реакции, и суммы энтропий реагентов  **$S(\text{реагентов})$** , умноженных на коэффициенты  $n_i$ , стоящие перед их формулами в уравнении реакции. При стандартных условиях и 298 К

$$\Delta S_{\text{х.р.}, 298}^0 = \sum n_j \cdot S_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum n_i \cdot S_{298}^0(\text{реагентов})$$

Например, для реакции, уравнение которой



стандартную энтропию реакции при 298 К находят следующим образом

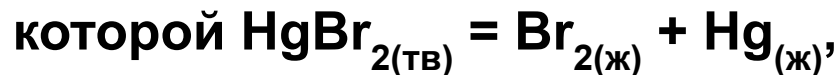
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{х.р.}, 298}^0 &= 4 S_{298}^0(\text{HBr}_{(г)}) + S_{298}^0(\text{O}_{2(г)}) - (2 S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 2 S_{298}^0(\text{Br}_{2(г)})) = \\ &= 4 \cdot 199 + 205 - [(2 \cdot 189 + 2 \cdot 245)] = 133 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) = 0,133 \text{ кДж}/(\text{К} \cdot \text{моль}). \end{aligned}$$

**Основной вклад в энтропию системы вносят газы, поскольку газообразное состояние вещества является наиболее неупорядоченным. Поэтому, если среди участников реакции имеются газы, то по ее уравнению (точнее, по значению  $\Delta n$ ) можно примерно оценить величину и знак энтропии реакции  $\Delta S_{\text{х.р.}}$ . Если  $\Delta n > 0$ , то  $\Delta S_{\text{х.р.}}$  заметно положительна [имеет порядок сотен Дж/(К·моль)]; если  $\Delta n < 0$ , то энтропия реакции заметно отрицательна; наконец, если  $\Delta n = 0$ , то  $\Delta S_{\text{х.р.}}$  примерно равна нулю [имеет порядок десятков Дж/(К·моль)].**

**Зависимость между значением  $\Delta n$  и энтропией реакции  $\Delta S_{\text{х.р.}}$ .**

Уравнение реакции	$\Delta n$	Оценка $\Delta S_{\text{х.р.}}$	$\Delta S_{\text{х.р.}, 298}^0$ , Дж/(моль·К)
$\text{N}_{2(г)} + 3 \text{H}_{2(г)} = 2 \text{NH}_{3(г)}$	$2 - (1 + 3) = -2 < 0$	$< 0$	-199
$\text{CaCO}_{3(тв)} = \text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$	$1 - 0 = 1 > 0$	$> 0$	160
$\text{I}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} = 2 \text{HI}_{(г)}$	$2 - (1 + 1) = 0$	$\approx 0$	-10

При превращении твердых реагентов в жидкие продукты энтропия реакции положительна, например, в реакции, уравнение



$$\Delta S_{\text{x.p.,298}}^0 = 38 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Чем больше  $|\Delta n|$ , тем больше  $|\Delta S_{\text{x.p.}}^0|$ .

Уравнение реакции	$ \Delta n $	$ \Delta S_{\text{x.p.,298}}^0 $
$4 \text{NO}_{2(\text{Г})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = 2 \text{N}_2\text{O}_{5(\text{Г})}$	$ 2 - (4 + 1)  = 3$	450
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]_{(\text{Ж})} = 5 \text{CO}_{(\text{Г})} + \text{Fe}_{(\text{ТВ})}$	$ 5 - 0  = 5$	680

**Введение энергий Гиббса  $G$**  (изобарно-изотермического потенциала) и **Гельмгольца  $A$**  (изохорно-изотермического потенциала, ранее обозначалась  $F$ ):

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

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

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

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

$\Delta H$  – энтальпийный фактор;  $T \cdot \Delta S$  – энтропийный фактор, характеризующий ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу (связанная энергия).



В самопроизвольном процессе  $G$  и  $A$  уменьшаются, а  $S$  растёт. При равновесии  $G$  и  $A$  достигают минимума, а  $S$  – максимума. Для реализации несамопроизвольного процесса ( $\Delta G > 0$  или  $\Delta A > 0$ ), надо затратить энергию, находящуюся вне системы (в окружающей среде). Поэтому, в изолированной системе несамопроизвольные процессы нереализуемы, хотя при таких процессах имело бы место  $\Delta S < 0$ . Изменение энтропии в таком гипотетическом процессе отмечено на рис. пунктиром.

Изменение  $S$  (а),  $G$  (б) и  $A$  (в) при протекании процесса:

I – самопроизвольного; II – равновесного; III – несамопроизвольного

$$H = \text{const}; p = \text{const}$$

ИЛИ

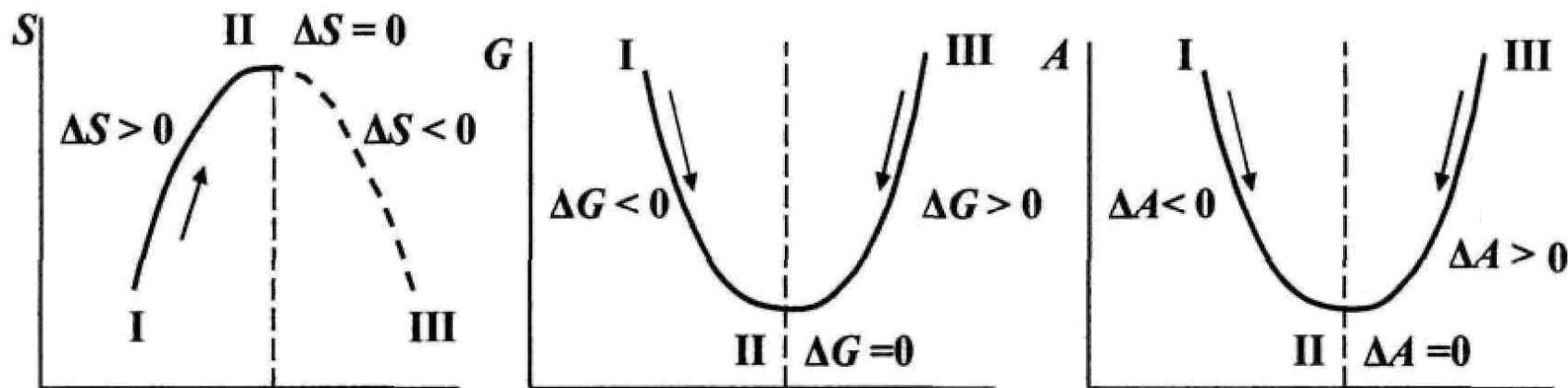
$$U = \text{const}; V = \text{const}$$

$$p = \text{const}$$

$$T = \text{const}$$

$$V = \text{const}$$

$$T = \text{const}$$



а

б

в

## Различные формулировки II начала (закона) термодинамики:

1. В изолированных системах самопроизвольно могут протекать только те процессы, для которых  $\Delta S \geq 0$ .
2. Теплота не может самопроизвольно перейти от более холодного тела к более тепловому.
3. В изолированной системе внутренняя энергия остается постоянной  $\Delta U = 0$ , а энтропия только повышается  $\Delta S > 0$ .
4. КПД при переходе тепла в работу всегда  $< 1$  (часть тепла расходуется на увеличение внутренней энергии).
5. Вечный двигатель 2-го рода (устройство, превращающее в работу всё тепло, извлекаемое из окружающей среды) невозможен.
6. При постоянных температуре и давлении (объеме) в закрытой системе самопроизвольно могут протекать только те процессы, для которых  $\Delta G$  (или  $\Delta A$ )  $< 0$ ;
7. Критерием равновесия при постоянных температуре и давлении/объеме в закрытой системе является условие  $\Delta G$  (или  $\Delta A$ )  $= 0$ .

**Знак  $\Delta G$  позволяет судить о термодинамической возможности самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе при изобарно-изотермических условиях ( $T_0$  – температура равновесия):**

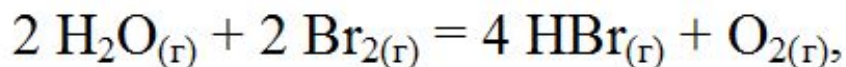
Знаки функций процесса		Возможность самопроизвольного протекания в зависимости от $T$
$\Delta H$	$\Delta S$	
–	+	Может при любых $T$
–	–	Может только при низких $T$ (при $T < T_0$ )
+	+	Может только при высоких $T$ (при $T > T_0$ )
+	–	Не может ни при каких $T$

$$T_0 \approx \frac{\Delta H_{\text{х.р.,298}}^0}{\Delta S_{\text{х.р.,298}}^0}$$

**Аналогично, знак  $\Delta A$  позволяет судить о термодинамической возможности самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе при изохорно-изотермических условиях.**

**Энергия Гиббса образования вещества  $\Delta G_f$  ( $\Delta G_{\text{обр.}}$ )** – энергия Гиббса реакции (реальной или условной), в ходе которой 1 моль данного вещества образуется из эталонных простых веществ. Значения стандартных энергий Гиббса образования при 298 К приводятся в справочниках. Стандартные энергии Гиббса образования **эталонных простых веществ равны 0.**

**Энергию Гиббса реакции при температуре  $T$**  можно найти, либо используя вычисленные значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , например, для реакции, уравнение которой



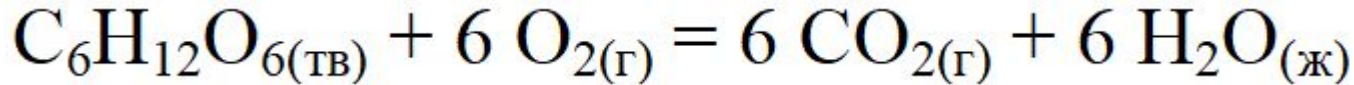
стандартную энергию Гиббса реакции при 298 К находят так

$$\Delta G_{\text{х.п.,298}}^0 = \Delta H_{\text{х.п.,298}}^0 - T^0 \Delta S_{\text{х.п.,298}}^0 = 278 - 298 \cdot 0,133 = 240 \text{ кДж/моль},$$

**либо, аналогично первому следствию из закона Гесса, используя энергии Гиббса образования участников реакции,**

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{х.п.,298}}^0 &= 4 \Delta G_{f,298}^0 (\text{HBr}_{(\text{г})}) + \Delta G_{f,298}^0 (\text{O}_{2(\text{г})}) - (2 \Delta G_{f,298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) + \\ &+ 2 \Delta G_{f,298}^0 (\text{Br}_{2(\text{г})})) = 4 \cdot (-53) + 0 - (2 \cdot (-229) + 2 \cdot 3) = 240 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

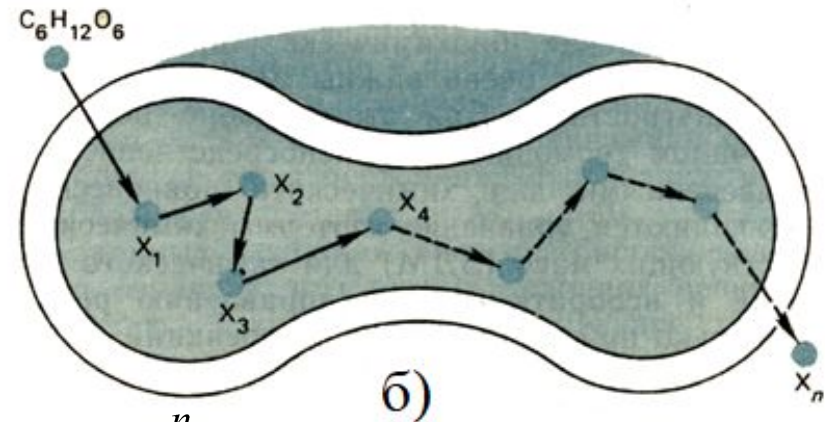
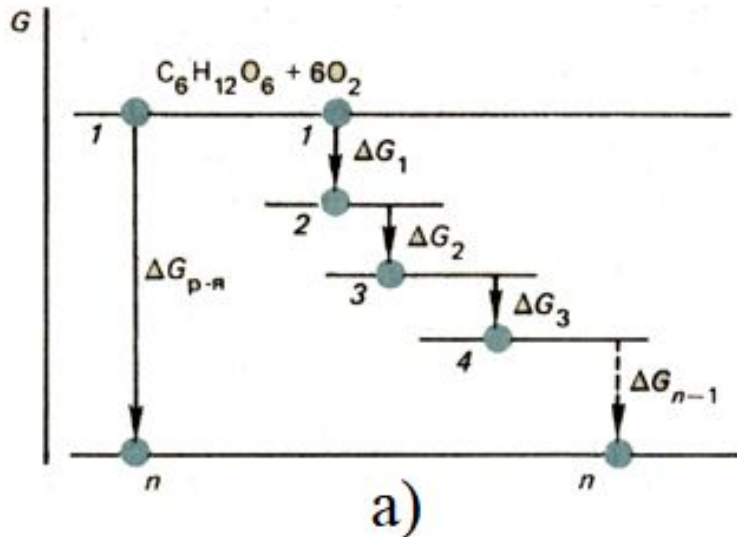
Для реакции окисления глюкозы, уравнение которой



$$\Delta G_{\text{х.п.}, 298}^0 = 6\Delta G_{f, 298}^0 (\text{CO}_{2(\text{г})}) + 6\Delta G_{f, 298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})}) - \Delta G_{f, 298}^0 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{тв})}) - 6\Delta G_{f, 298}^0 (\text{O}_{2(\text{г})}) = 6 \cdot (-393) + 6 \cdot (-237) - (-909) - 6 \cdot 0 = -2871 \text{ кДж/моль.}$$

В клетках организма эта энергия выделяется небольшими порциями (примерно по 40 кДж/моль), т. к. реакция осуществляется через ряд последовательных стадий.

Диаграмма изменений энергии Гиббса [а] в последовательных стадиях биоокисления глюкозы в клетке [б]



$$\Delta G_{\text{х.п.}} = \sum_{i=1}^n \Delta G_i$$

**Связь стандартных энергий Гиббса/Гельмгольца и констант равновесия  $K_p$  и  $K_c$ , выраженных соответственно через парциальные давления и концентрации**

$$\Delta G_{x.p.,T}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p; \quad \Delta A_{x.p.,T}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_c;$$
$$\Delta A_{x.p.,T}^0 = \Delta G_{x.p.,T}^0 - \Delta n \cdot R \cdot T.$$

**В биохимии реакции, энергии Гиббса которых отрицательны, называются **экзэргоническими**, а реакции с положительными энергиями Гиббса – **эндэргоническими**.**

**Различные формулировки III начала (закона) термодинамики:**

1. **Энтропия идеального кристалла при 0 К равна нулю.**
2. **При стремлении температуры к нулю, энтропия для равновесных состояний также стремится к нулю.**
3. **Абсолютный нуль недостижим.**
4. **При абсолютном нуле изменение энергии Гиббса равно изменению энтальпии**

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta H - 0 \cdot \Delta S = \Delta H.$$

**При стремлении температуры к нулю движение частиц почти прекращается, поэтому термодинамическая вероятность**

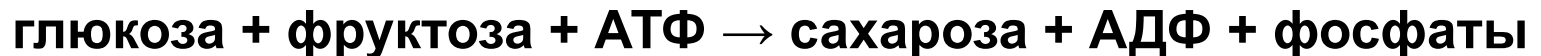
**$\Omega$  стремится к 1, а  $S = k \ln \Omega$  стремится к 0.**

## Особенности термодинамики биохимических процессов.

1. Большинство реакций в организме обратимы и протекают многостадийно.
2. Биологическое развитие организма возможно только в системе, находящейся в **стационарном** (постоянство термодинамических величин, скоростей поступления и удаления веществ и энергии), но далеком от равновесия состоянии.
3. Живые организмы поддерживают присущую им высокую упорядоченность за счет увеличения энтропии внешней среды (в организм поступают вещества с низкими значениями энтропии [белки, углеводы], а выводятся из организма вещества с высокими значениями энтропии [вода, углекислый газ, аммиак]).
4. Реализация принципа энергетического сопряжения: **эндэргонические реакции сопряжены с экзэргоническими.**



$$\Delta G_{\text{х.р., 298}}^0 = 20,9 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{\text{х.р., 298}}^0 = -29,2 \text{ кДж/моль}.$$

## Принцип Пригожина

**производство энтропии  $dS/dt$**  открытой системой, находящейся в стационарном состоянии, стремится к минимуму.

Термодинамические особенности открытых систем для живого организма объясняют его устойчивость, позволяющую ему в течение многих лет сохранять работоспособность, а также относительное постоянство внутренней среды – **гомеостаз**.

В основе гомеостаза организма находятся следующие химические и физико-химические балансы:

- **Кислотно-основный**
- **Окислительно-восстановительный**
- **Металло-лигандный**
- **Гидрофильно-липофильный**
- **Водно-электролитный**



## Биоэнергетика

Человеческий организм – открытая, стационарная термодинамическая система. Основным источником энергии для него – это химическая энергия, заключенная в пищевых продуктах, которая расходуется на:

- ✓ совершение работы внутри организма, связанной с дыханием, кровообращением, перемещением метаболитов, секрецией соков ;
- ✓ нагревание вдыхаемого воздуха, потребляемой воды и пищи;
- ✓ покрытие потерь теплоты в окружающую среду при непосредственном излучении, испарении влаги с поверхности тела, с выдыхаемым воздухом и с продуктами жизнедеятельности;
- ✓ совершение внешней работы, связанной со всеми перемещениями человека и его трудовой деятельностью.

## Главные компоненты пищи – белки, жиры и углеводы.

	<b>белки</b>	<b>жиры</b>	<b>углеводы</b>
<b>состав</b>	молекулы состоят из остатков $\alpha$ -аминокислот, соединенных пептидными связями	сложные эфиры глицерина и жирных кислот	$C_nH_{2m}O_m$
<b>продукты, их содержащие</b>	рыба, творог, сыр, мясо, яйца	масло растительное и животное, яйца	сахар, хлеб, крупы, макароны
<b>продукты переработки в организме</b>	$CO_2$ и $H_2O$ , мочевины, аммонийные соли, мочевая кислота, аспарагин и др., выводимые из организма с мочой и потом	$CO_2$ и $H_2O$	моносахариды, затем $CO_2$ и $H_2O$
<b>средняя калорийность, кДж/г</b>	16,5 ÷ 17,2	37,7 ÷ 39,8	16,5 ÷ 17,2
<b>доля в энергетических затратах, %</b>	15 ÷ 20	20 ÷ 25	55 ÷ 60
<b>норма суточного потребления, г</b>	80 ÷ 100, (при тяжелом физическом труде 130 ÷ 140)	90 ÷ 100	360 ÷ 500

**Запас жира позволяет некоторым животным, например верблюдам, долгое время обходиться без воды, поскольку при окислении 100 г жира образуется 100 ÷ 150 г воды.**

«Вкусно» не всегда означает «калорийно». И если подойти к вопросу грамотно, можно съесть гораздо больше вкусных вещей, чем кажется!

**100 ккал**

Порция картошки-фри = кусок черного хлеба + большая порция овощного салата + 1 йогурт

A visual comparison showing that 100 kcal of french fries is equivalent to a slice of black bread, a large portion of vegetable salad, and one yogurt. The french fries are on the left, followed by an equals sign, then the bread, a plus sign, the salad, another plus sign, and the yogurt on the right.

**200 ккал**

Бутерброд с икрой = 100 г шампиньонов + 200 г креветок + 2 баклажана

A visual comparison showing that 200 kcal of a buttered bread with caviar is equivalent to 100g of mushrooms, 200g of shrimp, and two eggplants. The buttered bread with caviar is on the left, followed by an equals sign, then the mushrooms, a plus sign, the shrimp, another plus sign, and the eggplants on the right.

**300**  
ккал

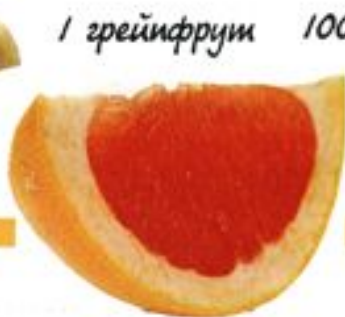
Пирожное с кремом  
(или кусок торта)



бокал вина



1 банан



1 грейпфрут



100 г мороженого

**650**  
ккал

100 г фисташек



1 лимон



75 г горького  
шоколада



100 г коньяка



чашка кофе

## Аналогичный подход относится к витаминам

Без витамина **Е** мы страдали бы от простуд, нам бы угрожали рак и преждевременная старость. Мы даже не смогли бы прочесть эту информацию – помешала бы катаракта. Да и само наше появление на свет было бы под большим вопросом – витамин **Е** называют фактором размножения.

Как получить суточную дозу витамина **Е**? – Выбирайте!



Именно витамин **Е** отвечает за прозрачность хрусталика



В основе научной диетологии лежит согласование режима питания (калорийности потребляемой человеком пищи) с расходом энергии, который зависит в первую очередь от характера выполняемой работы.

## СРАВНИТЕ



## Суточная потребность человека в энергии при:

- 1) легкой работе в сидячем положении (офисные сотрудники, портные, мастера точной механики) – 2000 ÷ 2800 ккал;
- 2) умеренной и напряженной мышечной работе (лаборанты, врачи, почтальоны, столяры, токари, трактористы, учащиеся, **студенты**) – 3000 ÷ 3600 ккал;
- 3) тяжелом физическом труде (литейщики, каменщики, кузнецы, плотники, пахари) – 4000 ÷ 5000 ккал;
- 4) особо тяжелом труде (косари, спортсмены) – до 7200 ккал.

**1 ккал = 4,19 кДж.**



**Спасибо за внимание!**