



Лекция 1. Основные понятия химической термодинамики. Первый закон термодинамики

1. Физическая и коллоидная химия и ее значение для фармации.
2. Основные понятия химической термодинамики.
3. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Теплота. Работа.
4. Модификация первого закона термодинамики для различных процессов. Энтальпия.

Лектор: доцент кафедры химии
Григорьева Марина Викторовна

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

Физическая химия - одна из пограничных наук, изучающая связь между физическими и химическими явлениями.

Первый курс физической химии был разработан и прочитан гениальным русским ученым – *М.В. Ломоносовым*. Он дал следующее определение этой науки: «Физическая химия - наука, которая должна на основании положений и опытов физических объяснить причину того, что происходит через химические операции в сложных телах».

Современная физическая химия изучает законы, управляющие химическими процессами, связь этих процессов со свойствами участвующих в них веществ и с условиями, при которых они протекают. Благодаря этому появляется возможность управления химическими процессами и поиска оптимальных условий их проведения.

Основные разделы физколлоидной химии и их значение для фармации:

1. Химическая термодинамика изучает возможности и направления протекания химических процессов и энергетические соотношения при этих процессах. Отвечает на вопросы, когда и при каких условиях возможен данный химический процесс, до каких пор он может идти, нужна ли для его протекания энергия или она будет выделяться. Поэтому термодинамика имеет колоссальное значение при осуществлении химического и биологического синтеза при изготовлении лекарственных препаратов.

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

- 2. Учение о фазовых равновесиях** позволяет осознанно выбирать условия синтеза и очистки лекарственных препаратов, решать вопросы совместимости при изготовлении лекарственных форм, предсказывать возможности взаимодействия между отдельными компонентами.
- 3. Учение о растворах** является основой для приготовления большинства жидких лекарственных препаратов.

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

4. Химическая кинетика изучает скорости химических реакций и их зависимость от различных условий. К химической кинетике можно отнести также особые случаи протекания химических реакций: катализ, цепные реакции, фотохимия и др. Производство лекарственных веществ представляет собой многостадийный процесс. Изучение скорости технологических процессов и применение веществ, ускоряющих реакции, позволяют повысить эффективность производства.

5. Электрохимия, изучает взаимосвязь химических и физических процессов в растворах с электрическими явлениями. Делится в свою очередь на изучение электропроводности растворов и изучение электродвижущих сил, т. е. возникновения разности потенциалов при химических процессах. Электрохимия является фундаментом таких методов анализа, как кондуктометрия, потенциометрия, полярография, вольт- и амперометрия, широко применяемых в контроле производств лекарственных веществ и в анализе готовых фармакопейных препаратов.

6. Коллоидная химия занимается изучением коллоидных систем, может рассматриваться в качестве физической химии высокодисперсных систем.

Физикохимия поверхностных явлений является основой развития таких современных технологий как нанотехнологии. Она занимается изучением процессов, происходящих на границе раздела фаз, в том числе и адсорбцией, широко применяемой для очистки воды и производственных растворов. Адсорбция применяется для удаления ядов и передозированных лекарств из ЖКТ, для удаления токсичных продуктов обмена из крови.

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

На основе сведений о **молекулярно-кинетических, реологических и оптических свойствах коллоидных систем** разрабатываются и совершенствуются технологии и методы анализа мягких лекарственных форм, растворов ВМВ и т.д. **Методы получения и очистки коллоидных растворов** применяются в технологиях получения лекарственных препаратов на основе конденсации и диспергирования. **Устойчивость и коагуляция коллоидных систем** является основой для получения стабильных лекарственных препаратов, представляющих собой золи и эмульсии.

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

Физическая химия составляет теоретическую основу различных наук фармации: фармацевтической технологии, фармацевтической химии, токсикологической химии, биофармации и др.

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

Основные методы физической химии:

- **Термодинамический метод** - метод, позволяющий выяснить свойства системы, не используя сведения о строении молекул и механизме процессов.
- **Статистический метод** - метод объяснения свойств веществ, на основе свойств составляющих эти вещества частиц.
- **Кинетический метод** - метод, позволяющий устанавливать механизм реакции на основе изучения скорости химической реакции и факторов влияющих на нее.

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

В истории физической химии выделяют три основных периода:

Период зарождения физической химии как науки длился более ста лет (1752-1860 гг.). В это время открывался ряд законов в физике и химии, устанавливается взаимосвязь между физическими и химическими явлениями, накапливаются факты, свидетельствующие о перспективности использования методов физической химии для развития теории и практики. В этот период был, в частности, открыт закон сохранения массы вещества, началось изучение теплостойкости и тепловых эффектов химических реакций, было открыто также явление адсорбции, установлены его закономерности для газов и твердых растворенных веществ, выявлен закон сохранения и превращения энергии, заложены основы электрохимии, осуществлен электролиз воды, изложены законы электролиза и др.

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

- *Второй период — оформление физической химии в самостоятельную науку - начался в 60-е годы XIX ст. и продолжался до 20-х годов XX ст. В это время разработан ряд физико-химических методов, широко используемых в теории и практике. Законы физической химии начали применяться в промышленности, медицине, сельском хозяйстве, ветеринарии. Курс физической химии с 1860 г. стал читаться Н. Н. Бекетовым в Харьковском университете. Несколько позже (1887 г.) такой же курс в Лейпцигском университете начал читать В. Оствальд; он создал первую в мире кафедру физической химии (1887 г.) и первый физико-химический журнал (1887 г.).*

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

В этот период были сформированы новые разделы физической химии, в частности создана теория термодинамических химических равновесий, разработана количественная теория разбавленных растворов, открыт периодический закон химических элементов и сформулирована теория химического строения органических веществ. Были также заложены основы стереохимии, создана ядерная и количественная теория атома водорода, осуществлено искусственное превращение одних химических элементов в другие, разработаны основы формальной кинетики химических реакций, обоснована теория электродных процессов и гальванических элементов и др.

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

- Началом *третьего современного периода развития физической химии* принято считать 20-е годы XX ст. Именно в это время бурно развивается атомно-молекулярное учение: была подтверждена гипотеза Э. Резерфорда о планетарном строении атома, получила распространение протонно-нейтронная теория строения атомного ядра, большой победой науки стало открытие искусственной радиоактивности, а также деления атома урана и атомов других радиоактивных элементов. После успешного осуществления цепной ядерной реакции был построен первый в мире атомный реактор. В различных областях физической химии ныне используются принципы молекулярной статистики и квантовой механики.

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

Широко применяются экспериментальные методы современной физики - ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия, радиоспектроскопия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектроскопия, электроно- и нейтронография, меченые атомы, ЯМР, ядерный резонанс и др. Получило развитие учение о реальных газах, созданы представления о газах с особыми свойствами - электронном и фотонном газах, подробно изучены свойства концентрированных растворов, термодинамика необратимых химических процессов, создана теория абсолютных скоростей реакций и цепных реакций, разработана мультиплетная и электронная теория катализа, изучены поверхностные явления, реакции в электрических разрядах, фотохимические реакции и др. Происходит выделение из физической химии ряда самостоятельных наук - коллоидной химии, физико-химического анализа, электрохимии, химической термодинамики, радиохимии, химической физики и др.

1. Физколлоидная химия и ее значение для фармации

В настоящее время физическая химия приобретает все большее значение, становясь, по сути дела, теоретической химией. Присущие ей количественные оценки химических явлений все более проникают в другие отделы химии: неорганическую, аналитическую, органическую.

2. Основные понятия химической термодинамики

Химическая термодинамика изучает закономерности превращения энергии в химических реакциях и при фазовых переходах, а также направления и пределы самопроизвольного протекания различных процессов в данных условиях.

Рассмотрим основные понятия, используемые в химической термодинамике:

- **Термодинамическая система** - макроскопические объекты (тела, группы тел), отделенные от окружающего мира (среды) реальной или мысленной поверхностью.

2. Основные понятия химической термодинамики

Для удобства иллюстрации закономерностей термодинамики в качестве простейшей термодинамической системы будем рассматривать идеальный газ.

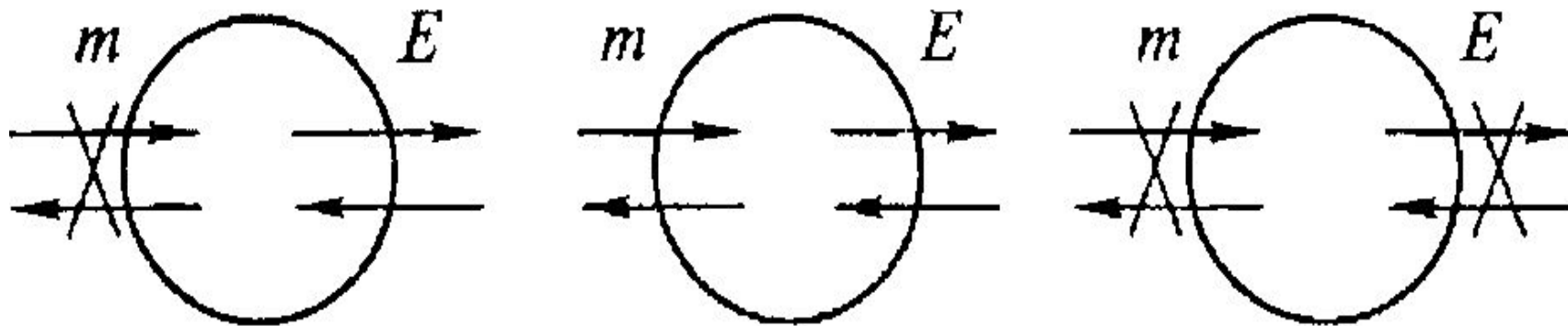
Идеальный газ - теоретическая модель газообразного состояния, которая имеет следующие допущения: частицы газа представляют собой материальные точки; частицы газа с друг другом не взаимодействуют.

2. Основные понятия химической термодинамики

По характеру обмена энергией и веществом с внешней средой системы разделяют на:

- *Открытые*, в которых существует обмен энергии и веществом с окружающей средой. Например, клетка.
- *Закрытые*, в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом. Например, баллон с газом.
- *Изолированные*, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом. К таким системам приближаются реакторы с хорошей термоизоляцией (например, сосуд Дьюара).

2 .Основные понятия химической термодинамики



Схемы закрытой, открытой и изолированной систем

2. Основные понятия химической термодинамики

- **Термодинамическое состояние системы** - совокупность всех физических и химических свойств системы. *Качественно* характеризуется числом фаз и химическим составом, *количественно* - термодинамическими параметрами. Для термодинамики особое значение имеет **равновесное состояние системы** — постоянство всех свойств в любой точке системы и отсутствие потоков массы и энергии в системе.

2. Основные понятия химической термодинамики

Термодинамические параметры - это совокупность физических величин, определяющих состояние системы. Если их определение осуществляется при $T=25^{\circ}\text{C}=298\text{ K}$ и $p=1\text{ атм}=101,3\text{ кПа}$, то их называют *стандартными*. К ним относят температуру, объем, давление, массу и т.д.

Функциональная зависимость термодинамических параметров выражается **уравнением состояния**. Так, для системы идеального газа, таким уравнением является уравнение Менделеева-Клайперона:

$$pV=nRT.$$

2. Основные понятия химической термодинамики

Термодинамический процесс - переход системы из одного равновесного состояния в другое, сопровождающийся изменением хотя бы одного термодинамического параметра.

Алгебраически процесс изменения термодинамического параметра может быть представлен как $\Delta X = X_2 - X_1$. В случае бесконечно малого изменения dX .

2. Основные понятия химической термодинамики

- Термодинамические параметры, которые не зависят от пути перехода называются *функциями состояния* (X), зависящие от хода процесса - *функции перехода* (Y). Функции перехода проявляются в процессе и исчезают после его прекращения. Их бесконечно малые изменения являются частными производными δY .

2. Основные понятия химической термодинамики

- В зависимости от того, какой из параметров состояния при протекании термодинамического процесса остается постоянным, различают три основных термодинамических процесса:
изотермический ($T = \text{const}$), изобарный ($p = \text{const}$), изохорный ($V = \text{const}$), адиабатический ($Q = \text{const}$).

2. Основные понятия химической термодинамики

На практике часто протекают процессы, когда $p = \text{const}$, и $T = \text{const}$; это - *изобарно-изотермические* процессы. Если же и $V = \text{const}$, и $T = \text{const}$, то процесс называется *изохорно-изотермическим*. Примером первых могут служить процессы, протекающие в открытых пробирках, а примером вторых - процессы, протекающие в автоклавах, пресс-формах и других аппаратах с постоянным объемом.

Первый закон термодинамики является постулатом: он не может быть доказан логическим путем, а вытекает из суммы человеческого опыта. Справедливость этого закона доказывается тем, что ни одно из следствий, к которым он приводит, не находится в противоречии с опытом. Большая роль в обобщении эмпирического опыта при открытии закона принадлежит Гессу, Майеру, Джоулю, Гельмгольцу.

Формулировки *первого закона термодинамики*

- вечный двигатель первого рода невозможен (работа требует энергии);
- теплота, сообщаемая системе из вне, расходуется на увеличение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой:

$\pm \delta Q = dU \pm \delta A$ (дифференциальная форма)

$\pm Q = \Delta U \pm A$ (интегральная форма)

Q и A - *положительные величины*, если система получает теплоту или над ней производится работа. Примером является нагреваемая система поршень — газ.

Q и A — *отрицательные*, если система отдает теплоту или сама производит работу. Примером служит биологическая система- человек, клетка и т.д.

Внутренняя энергия (U) - термодинамическая функция состояния системы, которая характеризует общий запас энергии системы и складывается из кинетической (U_k) и потенциальной (U_p) энергий микрочастиц системы.

Современное состояние науки не позволяет даже приблизительно оценить значение энергии взаимодействия внутримолекулярных и внутриядерных частиц, поэтому определить абсолютное значение внутренней энергии не представляется возможным. Для практических целей достаточно знать изменение внутренней энергии системы, возникающее в результате изменения ее состояния. Бесконечно малое изменение U является полным дифференциалом $dU \cdot [U] = \text{Дж}$.

Теплота (Q) - форма передачи энергии, посредством хаотического столкновения частиц соприкасающихся систем, системы и среды. Частицы, двигающиеся с большей скоростью сталкиваясь с более медленно двигающимися частицами, сообщают им часть своей кинетической энергии - «подогревают» их, т.е. увеличивают скорость их движения.

$Q = C \cdot \Delta T$, где C (Дж·моль/К) - молярная теплоемкость.

Бесконечно малое изменение теплоты является не полным дифференциалом, а частной производной $\delta Q \cdot [Q] = \text{Дж} \cdot 1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ Дж}$

Работа (A) - форма передачи энергии от системы в окружающую среду или другой системе, посредством упорядоченного взаимодействия частиц, вызванная преодолением сопротивления.

Простейшей работой является работа расширения идеального газа в цилиндре с поршнем (открытая система). В этом случае работу можно выразить так: $A = p \Delta V$ ·[A] = Дж

В зависимости от условий проведения процесса работа может принимать значение *от нуля до некоторого максимального значения*. При расширении идеального газа в пустоту он не преодолевает никакого сопротивления, следовательно $A = 0$. Чем больше сопротивление приходится преодолевать газу при расширении, тем большую работу от совершает. Наибольшее количество работы совершается газом, если процесс протекает обратимо. Это максимальное значение работы называют максимальной работой (иногда обозначают A_{max}).

Все разновидности работы кроме работы расширения-сжатия, называют **полезными** и обозначают A' . В таких случаях выражение первого закона термодинамики записывают в виде:

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

К полезным видам работы относят:

работу образования новой

поверхности: $A' = \sigma dS$; работу

переноса электрического заряда:

$A' = Edl$, работу против силы тяжести

$A' = mgdh$ и др.

4. Модификация 1 з-на терм-ки для разл. процессов. Энтальпия.

1. Изохорный процесс ($V = \text{const}$) проводят в автоклавах. Если система отделена от окружающей среды жесткой оболочкой (механическая изоляция), то при изменении всех прочих параметров состояния (p , T и др.) объем ее остается постоянным. Например, для этого достаточно зафиксировать положение поршня в цилиндре. В этих условиях газ в цилиндре не может совершать работу над окружающей средой, так как его действие на поршень не приводит к перемещению последнего (путь поршня равен нулю и газ не расширяется):

$$A = p \cdot \Delta V = 0$$

4. Модификация 1 з-на терм-ки для разл. процессов. Энтальпия.

Тогда уравнение первого закона термодинамики принимает следующий вид:

$$Q_V = \Delta U$$

Следовательно, при $V = \text{const}$, вся теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии. Теплота Q_V приобретает свойства функции состояния, т.е. не зависит от пути процесса. Ее можно определить по формуле:

$$Q_V = C_V \Delta T$$

4. Модификация 1 з-на терм-ки для разл. процессов. Энтальпия.

2. Изобарный процесс ($p = \text{const}$). Если термодинамическую систему ограничить невесомой подвижной оболочкой, то при изменении всех прочих параметров состояния (V , T и др.) давление будет равно давлению окружающей среды и остается постоянным, если давление в среде не изменяется. Напрмер, это условие соблюдается при незафиксированном положении поршня в цилиндре.

4. Модификация 1 з-на терм-ки для разл. процессов. Энтальпия.

Согласно первому закону термодинамики теплота, направленная в систему, затрачивается как на приращение внутренней энергии системы, так и на совершение механической работы над окружающей средой

$$Q_p = \Delta U + A = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (pV_2 + U_2) - (pV_1 + U_1)$$

4. Модификация 1 з-на терм-ки для разл. процессов. Энтальпия.

Из уравнений следует, что теплота изобарного процесса приобретает свойства функции состояния $pV + U$, т.е. не зависит от пути процесса, а зависит лишь только от начального и конечного состояния системы. Величина $pV+U$ - функция состояния системы получила название - **энтальпия (от греч. entalpio - нагреваю) H** . Приращение энтальпии равно теплоте системы в изобарных условиях. Поэтому энтальпию часто называют «тепловой функцией» или «теплосодержанием» системы.

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

4. Модификация 1 з-на терм-ки для разл. процессов. Энтальпия.

В настоящее время нет возможности определить абсолютную величину энтальпии, так как неизвестной остается внутренняя энергия системы. Однако опытным путем можно измерить ΔH в том или ином физическом или химическом процессе калориметрическим методом, в основе которого лежит формула

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

Спасибо за внимание!