



**1 КУРС!**

**Внимание!**

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

**на сайте кафедры :**

***грта→структура→кафедры→  
общей и медицинской  
химии→учеба***



**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



# **Термодинамика-** **наука о превращении одних веществ в другие**

## **Термодинамика изучает:**

- ✓ **соотношение между тепловой и другими формами энергии в химических реакциях;**
- ✓ **возможность самопроизвольного протекания реакций в данных условиях;**
- ✓ **условия, при которых химические реакции находятся в состоянии равновесия.**

# Системы в термодинамике:

1. Открытые – обмен веществом и энергией
2. Закрытые (замкнутые) – обмен только энергией
3. Изолированные – нет обмена ни веществом, ни энергией

**3. Гомогенные – нет раздела границы фаз**

**4. Гетерогенные – граница раздела фаз присутствует**

**5. Равновесные – не происходит  
видимых изменений**

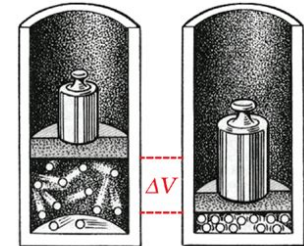
**6. Стационарные – видимых изменений нет, но есть обмен  
веществом и энергией**



## I закон термодинамики:

1. Если к **закрытой** системе подводить тепло, энергия будет расходоваться на увеличение внутренней энергии и совершение работы (невозможно полностью подводимое тепло перевести в работу):

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



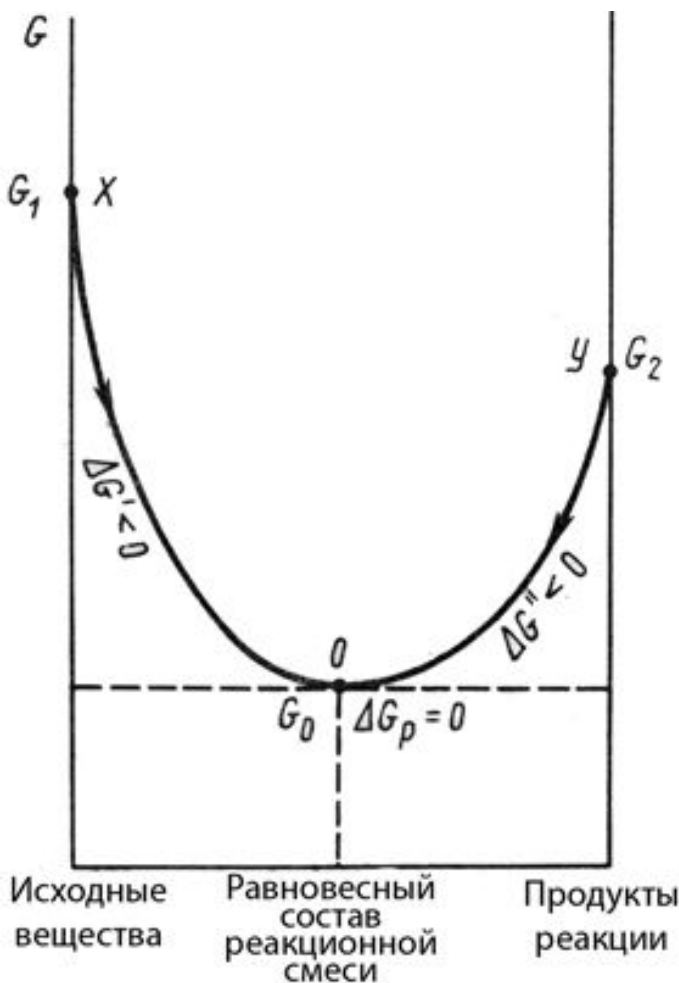
Поведение газа при возрастании давления

2. Тепло, которым обмениваются система и окружающая среда, равно сумме изменения внутренней энергии системы и совершенной работы
3. В **изолированной** системе  $\Delta U = 0$ ;
4. Энергия не исчезает и не возникает из ничего, а только превращается из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах  
( вечный двигатель создать невозможно!!! )

## II закон термодинамики

1. В изолированных системах самопроизвольно протекают только процессы, не сопровождающиеся уменьшением энтропии

2. Теплота не может сама собою перейти от более холодного тела к более теплому.



3. При постоянной температуре и давлении самопроизвольно протекают только те процессы, для которых  $\Delta G < 0$ ;

4. Критерием равновесия самопроизвольного процесса является  $\Delta G = 0$

Изменение энергии Гиббса химической системы при протекании в ней химической реакции

### III закон термодинамики:

1. Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю.

$$S = \frac{R}{N_A} \ln 1 = 0,$$

2. Абсолютный нуль недостижим  
( так называемая «смерть Вселенной» )

## **Внутренняя энергия**

– это такая энергия тела, за счет которой может совершаться механическая работа, не вызывая при этом убыли механической энергии этого тела.

Она объединяет все виды энергии тела, за исключением энергии его движения как целого

Наиболее легко на нужды человека может быть использована внутренняя энергия лишь, образно говоря, "горячих" и "горючих" веществ и тел. Это нефть, уголь, вулканические воды. В XX веке человек научился использовать и внутреннюю энергию так называемых радиоактивных элементов.

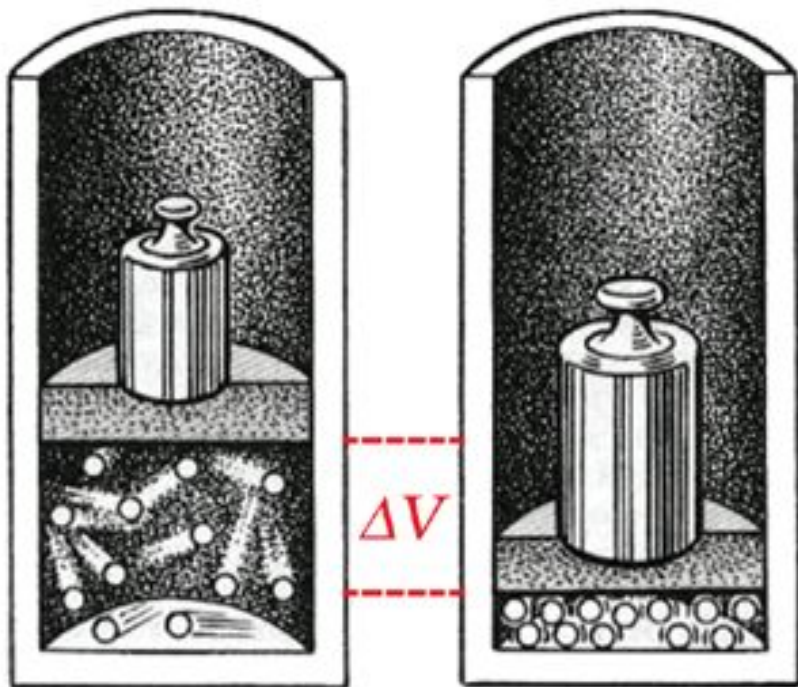
**Теплота** – количественная мера  
**хаотического** движения молекул в данной системе.

Мерой интенсивности движения молекул является температура.

## Работа

– количественная мера **направленного** движения молекул в одностороннем направлении.

Связь теплоты и внутренней энергии.  
Энтальпия.



Поведение газа при возрастании давления

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$
$$Q = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$
$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

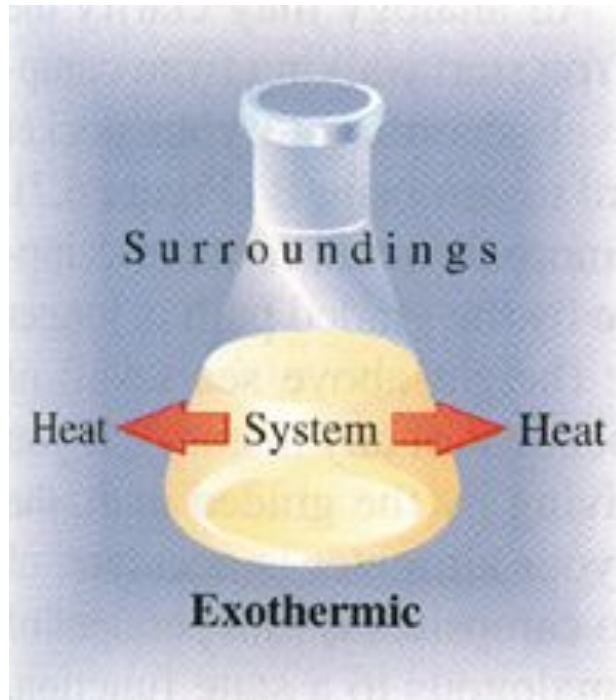
$H_2$                        $H_1$

**ЭНТАЛЬПИЯ**

$$H = U + pV$$

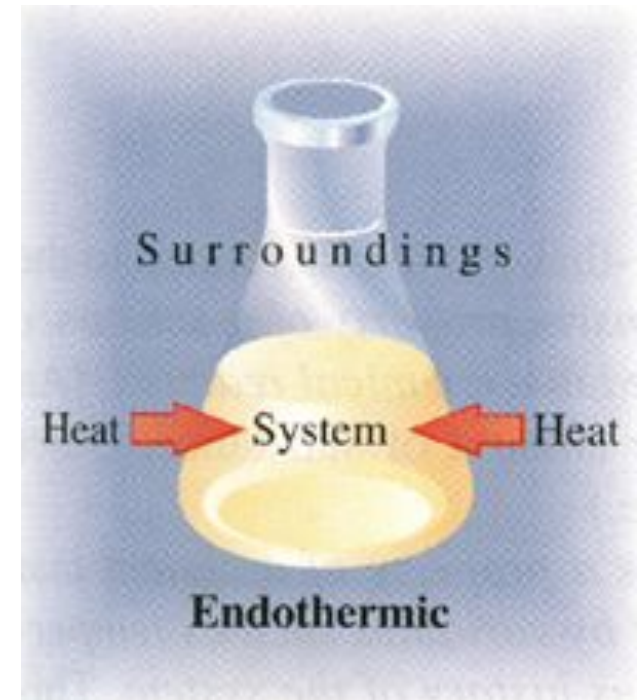
$$+ Q = \Delta H$$

При изобарном процессе подводимое тепло расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение работы



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

$p = \text{const}$



$$+Q_p = -\Delta H$$

$$-Q_p = +\Delta H$$

экзотермический процесс

эндотермический процесс

При изобарно-изотермическом процессе  $\Delta H$  характеризует полное изменение энергии системы и отражает стремление системы к минимуму



При изохорном процессе все подводимое тепло расходуется на увеличение внутренней энергии системы.

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

$$V - \text{const}$$

$$+ Q_v = -\Delta U,$$

## I закон термодинамики:

1. Если к закрытой системе подводить тепло, энергия будет расходоваться на увеличение внутренней энергии и совершение работы:

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

2. В изолированной системе  $\Delta U = 0$ ;
3. Энергия не исчезает и не возникает из ничего, а только превращается из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах  
( вечный двигатель создать невозможно!!! )

**Следствием I закона термодинамики является закон Гесса**

## Закон Гесса

Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ, а не от числа стадий процесса.

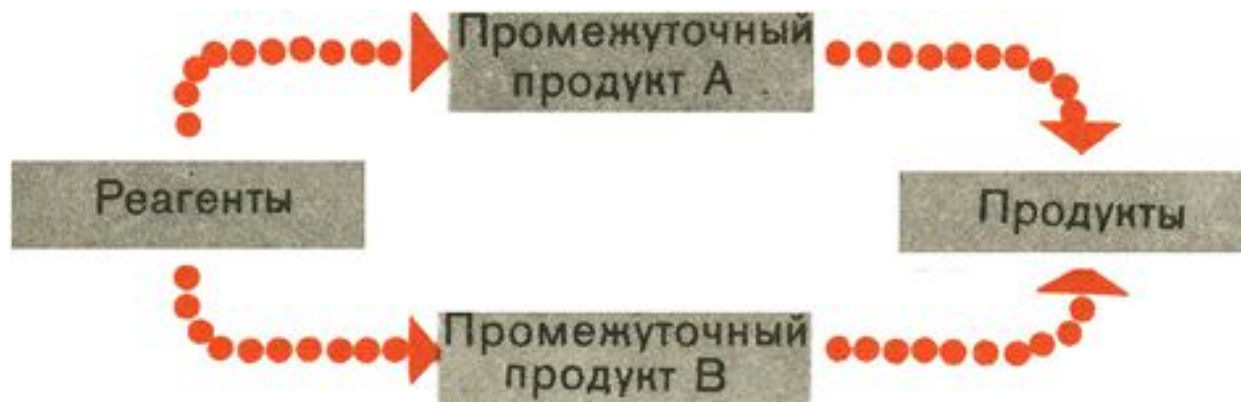


Схема цикла, иллюстрирующего закон Гесса



**ГЕСС Герман Иванович**  
(7.8.1802-12.12 1850)

Открыл (1840) основной закон термохимии. Установил катализирующее и адсорбционные свойства мелкоизмельченной платины. Одним из первых изучил состав кавказской нефти.

## Закон Гесса

Тепловой эффект реакции зависит только от .....

### Термодинамическая функция состояния

— функция, зависящая от нескольких независимых параметров, которые определяют состояние термодинамической системы. Значение термодинамической функции состояния зависит только от состояния термодинамической системы и не зависит от того, как система пришла в это состояние.

**К термодинамическим функциям состояния относятся:**

1. Внутренняя энергия -  $U$
2. Энтальпия -  $H$
3. Энтропия -  $S$
4. Свободная энергия Гиббса -  $G$

## Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой **теплот образования** продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, умноженных на соответствующие коэффициенты в реакции

$$\Delta H_{\text{реакции } 298} = \sum n_i \Delta H_{\text{обр } 298(\text{конечн.})}^{\circ} - \sum n_i \Delta H_{\text{обр } 298(\text{исх.})}^{\circ}$$

**Теплота образования химического соединения** – это тепловой эффект реакции образования 1 моль химического соединения из чистых простых веществ, находящихся в равновесном состоянии при стандартных условиях.

**Стандартные условия** – это давление 101.325 кПа (1 атм) и фиксированная температура (обычно – 298<sup>0</sup> К)

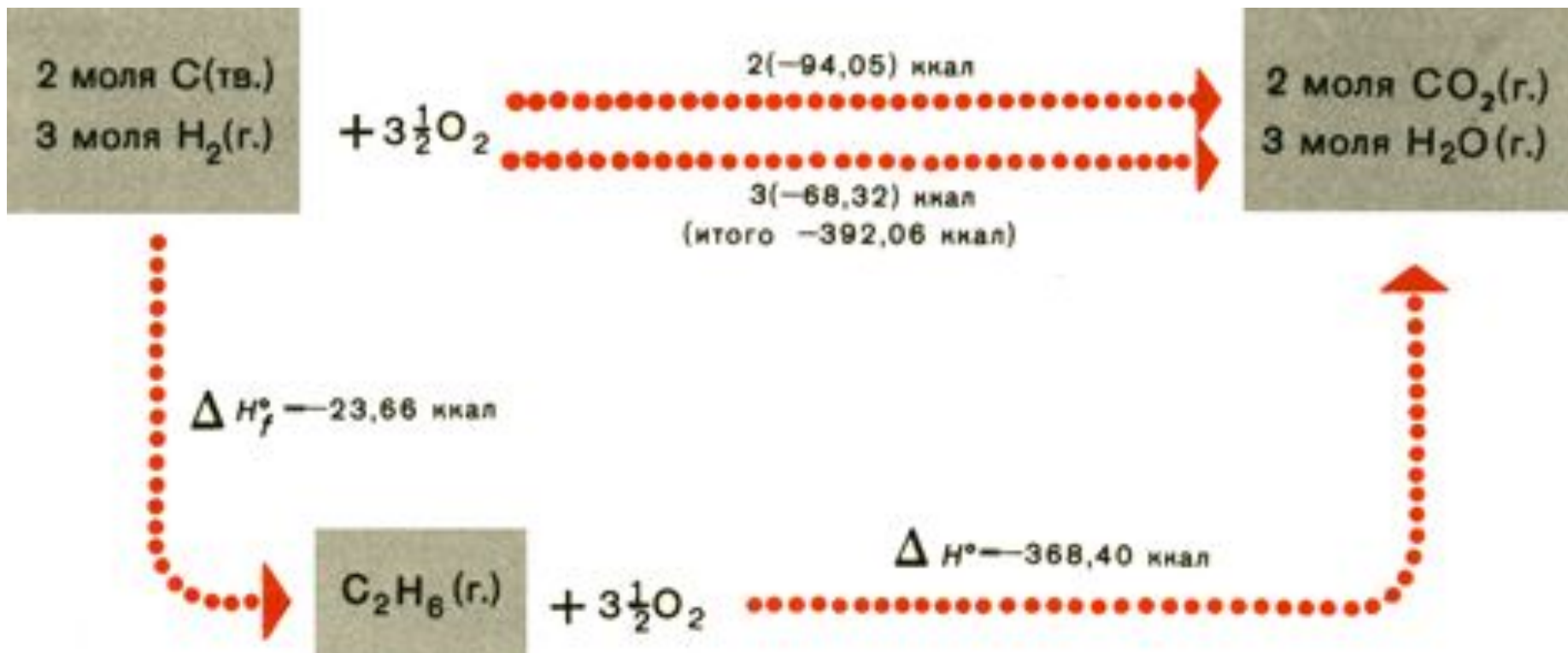


Схема цикла, иллюстрирующего применение закона Гесса для вычисления энтальпии образования этана C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Подавляющее большинство органических соединений нельзя синтезировать непосредственно из простых веществ и одновременно определить теплоту образования этих соединений.

Поэтому за основу для расчета берут экспериментально легко определяемые теплоты (энтальпии) сгорания.

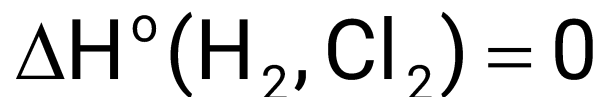
2. Тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta H_{\text{реакции } 298} = \sum n_i \Delta H_{\text{сгор. } 298(\text{исх.})}^{\circ} - \sum n_i \Delta H_{\text{сгор. } 298(\text{конечн.})}^{\circ}$$

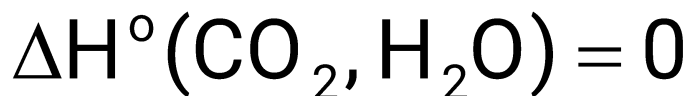
**Значение стандартных теплот образования и сгорания, средние теплоемкости для некоторых веществ в газовом состоянии**

Молекулярная формула	$\Delta H_{\text{обр}}^0_{298}$	$\Delta H_{\text{сг}}^0_{298}$	Молекулярная формула	$\Delta H_{\text{обр}}^0_{298}$	$\Delta H_{\text{сг}}^0_{298}$
H <sub>2</sub>	26.04		H <sub>2</sub> O	-242.76	0
CH <sub>4</sub>	-74.85	802.32	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	83.76	3298.4
CO <sub>2</sub>	-393.51	0	Cl <sub>2</sub>	0	
CO	-110.5	283.00	CHCl <sub>3</sub>	100.4	
H <sub>2</sub>	0	241.84	HCl	92.3	

**Помним, что стандартная теплота образования простых веществ равна нулю!**



**Стандартная теплота сгорания оксидов также равна нулю!**





**Первый закон термодинамики позволяет рассчитать энергетический баланс химического процесса.**

## **Пример1**

**Рассчитайте тепловой эффект реакции**  
 **$\text{CH}_4 (\text{г}) + \text{CO}_2 (\text{г}) = 2\text{CO} (\text{г}) + 2\text{H}_2$**   
**по стандартным теплотам образования.**

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0 (\text{CH}_4) = -74.85, \quad \Delta H_{\text{обр.}}^0 (\text{CO}_2) = -391.51,$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^0 (\text{CO}) = -110.5, \quad \Delta H_{\text{обр.}}^0 (\text{H}_2) = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр}} &= 2\Delta H_{\text{обр.298}}^0 (\text{CO}) + 2\Delta H_{\text{обр.298}}^0 (\text{H}_2) - \Delta H_{\text{обр.298}}^0 (\text{CH}_4) - \Delta H_{\text{обр.298}}^0 (\text{CO}_2) = \\ &= -2 \cdot 110.5 - (-74.85 - 391.51) = +247.39 \text{ кДж / моль} \\ &\quad (\text{реакция эндотермическая}) \end{aligned}$$

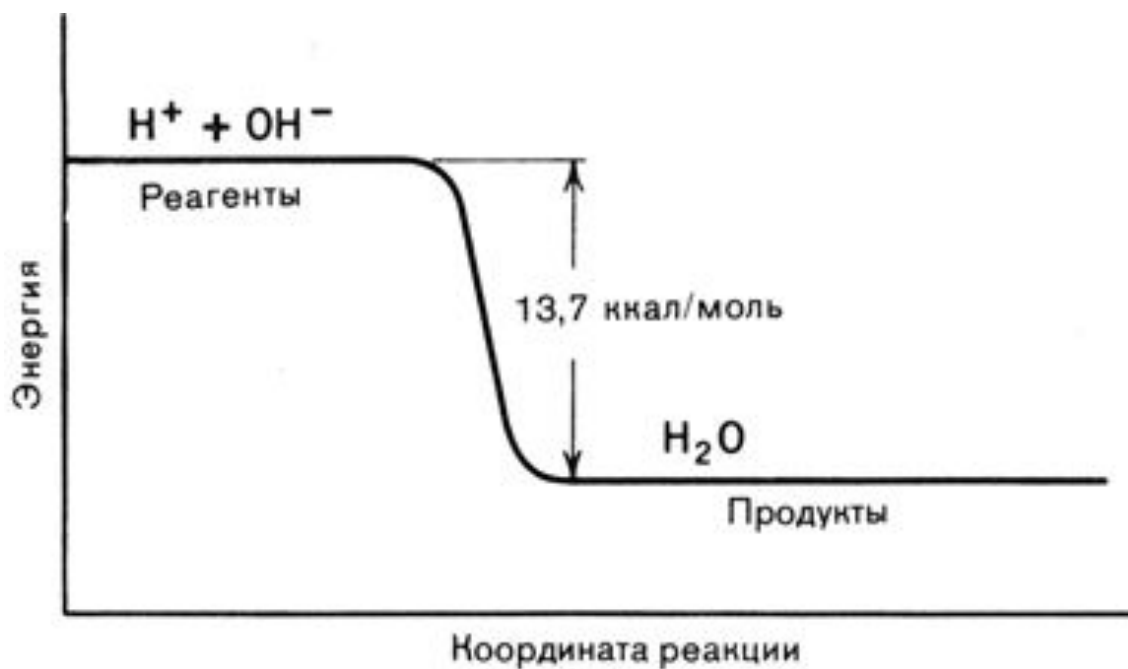
**Пример 2**  
**Рассчитайте тепловой эффект реакции**  
 **$C_6H_6 + 7.5O_2 = 6CO_2(г) + 3H_2O(ж)$ ,**  
**по стандартным теплотам сгорания**

Решение:

$$\Delta H_{сгор} = \Delta H_{сгор(C_6H_6)}^0 - 6\Delta H_{сгор(CO_2)}^0 - 3\Delta H_{сгор(H_2O)}^0 = -3273 - 0 - 0 =$$

*-3273 кДж / моль*

## Теплота нейтрализации



**Изменение энергии  
в экзотермической реакции нейтрализации**

## Механизм растворения кристаллов.

### Гидратация:

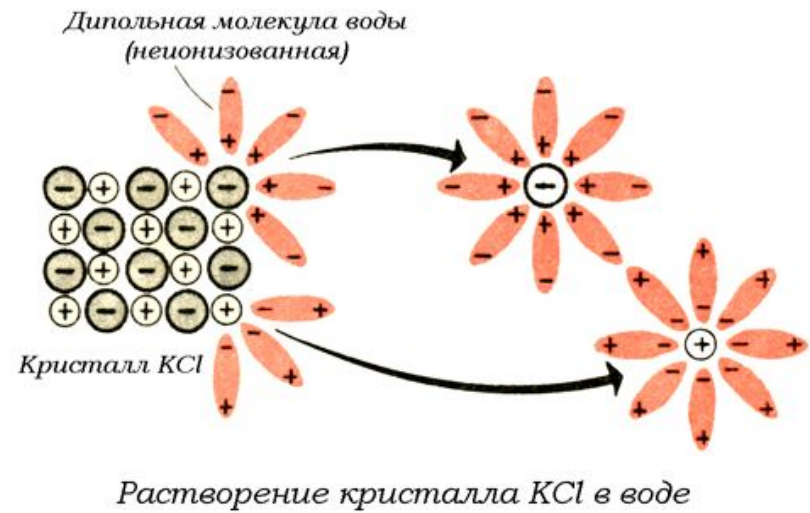
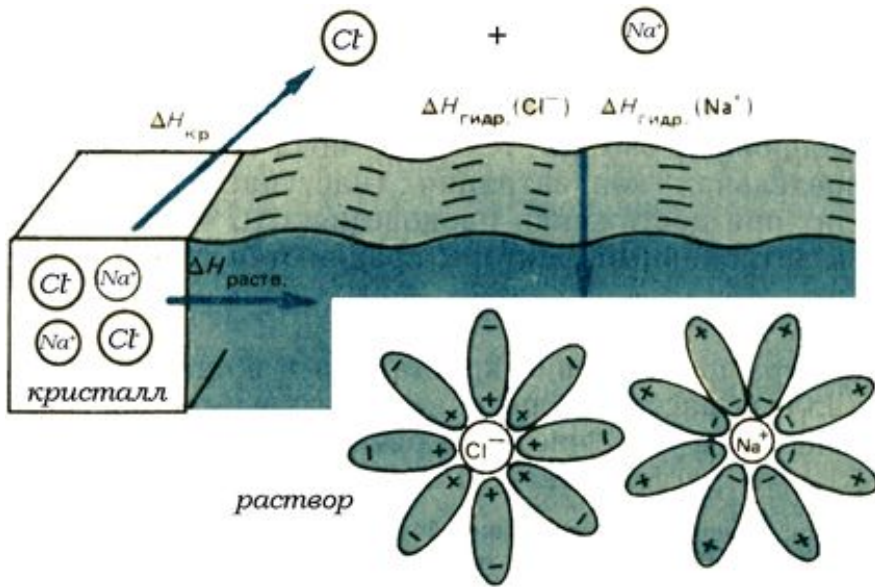
молекулы воды окружают частицы растворенного вещества, образуя гидраты. Процесс экзотермический.

$\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$ .

Молекул воды разрушают кристаллическую решетку хлорида натрия.

Процесс-эндотермический,

$\Delta H_{\text{крист.}} > 0$ .

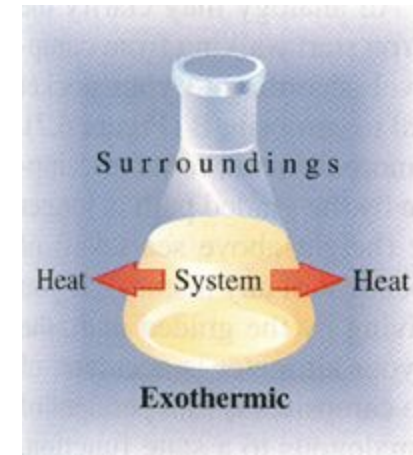
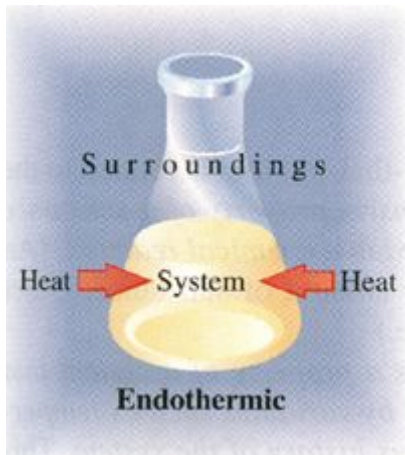


$$\Delta H_{раств.} = \Delta H_{крист.} + \Delta H_{сольв.}$$

### Растворение кристалла NaCl в воде:

$\Delta H_{крист.}$  - изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки;

$\Delta H_{сольв.}$  - изменение энтальпии за счет гидратации ионов  $Cl^-$  и  $Na^+$ ;



## Возможность самопроизвольного протекания реакций

Бертло и Томсон, сформулировали принцип, согласно которому самопроизвольно протекает экзотермическая реакция ( $\Delta H < 0$ ).

Однако, процесс растворения поваренной соли в воде происходит самопроизвольно и с поглощением тепла.

Для прогнозирования возможности и направления процессов необходимо ввести еще одну функцию, которая должна отвечать двум требованиям:

- ✓ быть функцией состояния (не зависеть от пути реализации)
- ✓ для всех самопроизвольных процессов изменение этой функции должно иметь один и тот же знак.

## Энтропия – S

Энтро́пия (от древнегреческого **ἐντροπία** — поворот, превращение) — мера беспорядка системы, состоящей из многих элементов.

Понятие энтропии впервые было введено Клаузиусом в термодинамике в 1865 году



**КЛАУЗИУС,  
РУДОЛЬФ  
ЮЛИУС ЭМАНУЭЛЬ  
(1822–1888).**

Немецкий физик. Главные работы Клаузиуса посвящены основам термодинамики и кинетической теории газов. 1850 году получил соотношение между теплотой и работой (первое начало термодинамики).

В том же году (одновременно с У.Томсоном) дал первую формулировку второго начала термодинамики: «Теплота не может сама собою перейти от более холодного тела к более теплomu».

В 1865 ввел понятие энтропии, показав, что изменение энтропии определяет направление, в котором протекает данный процесс.

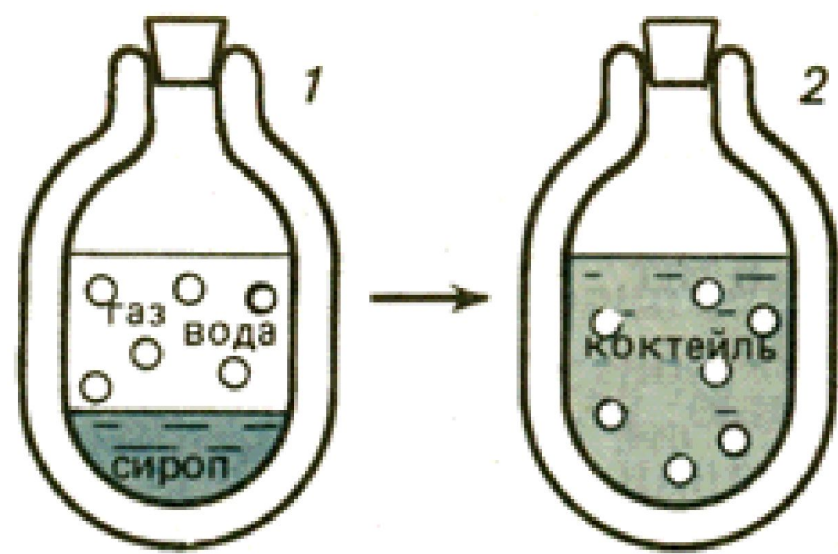
Высказал идею «тепловой смерти» Вселенной, распространив на нее принцип возрастания энтропии. Ошибочность этой идеи доказал впоследствии Л. Больцман

Ввел понятие средней длины свободного пробега молекул, вычислил ее величину, что в дальнейшем позволило оценить размер молекул.

# Энтропия - S

## 1. Физический смысл

Рассмотрим термос с двумя слоями жидкости «сироп - газированная вода». Через некоторое время в термосе получится однородный по цвету и составу коктейль.



Поскольку система изолированная,  $\Delta H=0$  и  $\Delta U=0$ .

Вместе с тем, очевидно, что ее **состояние изменилось** – **произошло перераспределение компонентов внутри системы.**

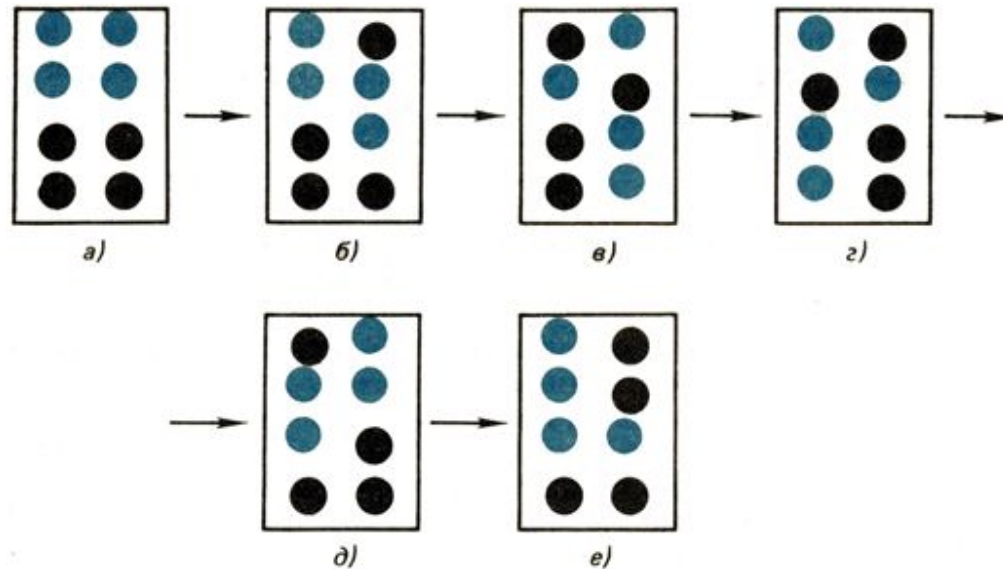
Это изменение как раз и характеризуется увеличением энтропии:  $\Delta S > 0$ .



## 2. Молекулярно-кинетический смысл

### Число вероятных состояний $w$

В прямоугольной коробке с восемью углублениями имеется четыре шарика, которые при встряхивании могут переходить из одних углублений в другие.



Всего имеется 70 различных расположений шариков. Шанс всем четырем шарикам собраться в начальном положении составляет  $1/70$  или 0,014.

В молекулярных системах число возможных расположений молекул огромно и быстро возрастает с увеличением количества вещества и размеров системы.

**Чем большим числом микрочастиц представлена рассматриваемая макросистема, тем больше вариантов распределения этих частиц, тем выше значение энтропии.**

**Энтропия (S) есть  
мера вероятности пребывания системы  
в данном состоянии или мера неупорядоченности системы!**

**Без постороннего вмешательства невозможен ни один процесс, результатом которого является повышение порядка, то есть уменьшение энтропии!**

## Уравнение Больцмана

( связь энтропии с числом вероятных состояний )

$$S = \frac{R}{N_A} \ln \omega$$

$$S = k \log \omega$$

**R** – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К))

**N<sub>a</sub>** – постоянная Авогадро (6,02·10<sup>23</sup>)

**ω** - число вероятных состояний системы



**Людвиг Больцман**  
(20.02.1844 – 05.09.1906)

Окончил Венский университет в 1867 г.  
Занимал профессорские должности в университетах Вены, Граца, Мюнхена и Лейпцига. В 1870 году вывел знаменитое выражение для энтропии (меры беспорядка) термодинамической системы через логарифм числа возможных состояний

### 3. Термодинамический смысл

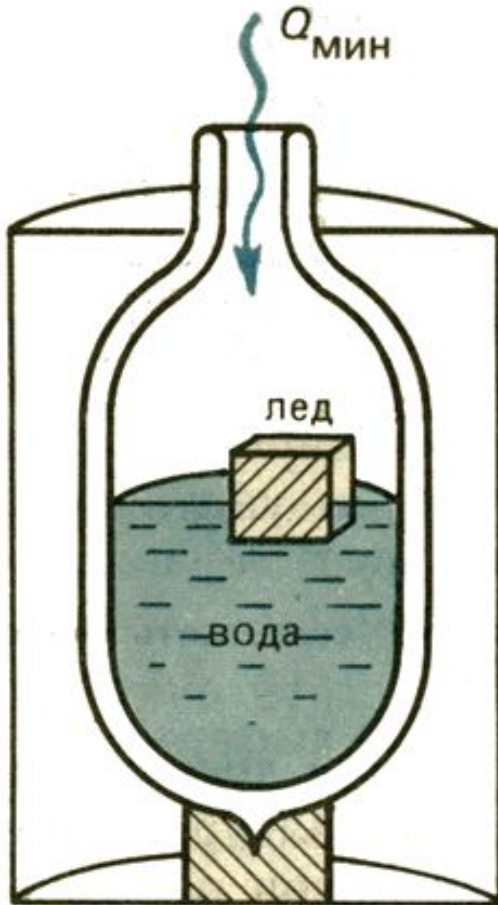
Понятие об энтропии как термодинамической функции состояния для обратимых процессов было выведено Р. Клаузиусом:

В обратимых изотермических процессах изменение энтропии равняется тепловому эффекту процесса, деленному на абсолютную температуру.

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad dS = \frac{Q}{T}$$

( Дж / град · К )

Изменение энтропии в обратимом изотермическом процессе зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от пути перехода, следовательно, энтропия также относится к функциям состояния!



Примером может служить медленное таяние льда в термосе с водой при  $273^{\circ}\text{K}$  ( $0^{\circ}\text{C}$ ), для чего к 18 г льда (1 моль) необходимо подвести 6000 Дж теплоты.

Энтропия в системе лед - вода возрастет на  $6000:273 = 22$  Дж/К.

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



Энтропия газообразного вещества больше, чем жидкого, последняя – больше, чем твердого вещества.

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

В случае идеально упорядоченного кристалла при температуре 0 К его энтропия  $S=0$ .

Зависимость энтропии вещества от температуры

При абсолютном нуле ( $-273.13^{\circ}\text{C}$ )  $S=0$ , что позволяет измерить или теоретически рассчитать абсолютные значения энтропии  $S^0$  (что невозможно для функций состояния  $U$  и  $H$ ).

Поэтому перед символом энтропии не ставят знак дельта ( $\Delta$ ).

**Абсолютные энтропии некоторых веществ при 298 К**

Соединение (состояние)	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К	Соединение (состояние)	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К
HCl (газ)	186.7	Метан (газ)	186.2
NaCl (тв.)	72.4	Ацетилен (газ)	200.8
O <sub>2</sub> (газ)	205.0	Бензол (жидк.)	173.2
O <sub>3</sub> (газ)	238.8	Этанол (жидк.)	161.0
H <sub>2</sub> O (газ)	188.7	Глицерин (жидк.)	204.5
H <sub>2</sub> O (жидк.)	69.9	Уксусная кислота (жидк.)	159.8
H <sub>2</sub> S (газ)	205.6	Масляная кислота (жидк.)	255.0
NH <sub>3</sub> (газ)	192.5	Молочная кислота (водн.)	221.7
C (графит)	5.7	Глицин (тв.)	109.2
C (алмаз)	2.4	Сахароза (тв.)	360.3
CO (газ)	197.9		
CO <sub>2</sub> (газ)	213.6		
H <sub>2</sub> (газ)	130.6		

Абсолютные значения энтропии используются для вычисления стандартных энтропий образования веществ.



Энтропия образования вещества ( $\Delta S^\circ_{\text{образ}}$ ) - разность между суммами абсолютных энтропий продуктов реакции ( $S^\circ_{\text{пр.}}$ ) и абсолютных энтропий реагирующих веществ ( $S^\circ_{\text{реар}}$ ).

$$\Delta S^\circ_{\text{образования } 298} = \sum n_i S^\circ_{298(\text{продукты.})} - \sum n_i S^\circ_{298(\text{исх.})}$$

### Задача

Определить энтропию образования этанола из элементов (пользуясь табличными данными).



Подстановка значений  $S^\circ$  из таблицы дает:

$$\Delta S^\circ_{\text{образ.}} = 161.0 - (2 \cdot 5.7 + 3 \cdot 130.6 + 0.5 \cdot 205.0) = -344.7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

## Критерии самопроизвольного протекания процесса

Энтальпийный фактор ( $\Delta H$ ) - характеризует стремление системы к упорядочению, поскольку процесс сопровождается уменьшением внутренней энергии.

Энтропийный фактор ( $\Delta S$ ) - отражает тенденцию к разупорядочению, поскольку такое состояние наиболее вероятно.

Для того , чтобы действие этих двух факторов было сопоставимым, необходима одинаковая размерность величин !!!, для чего  $\Delta S$ , измеряемое в Дж/(моль·К), необходимо умножить на абсолютную температуру.

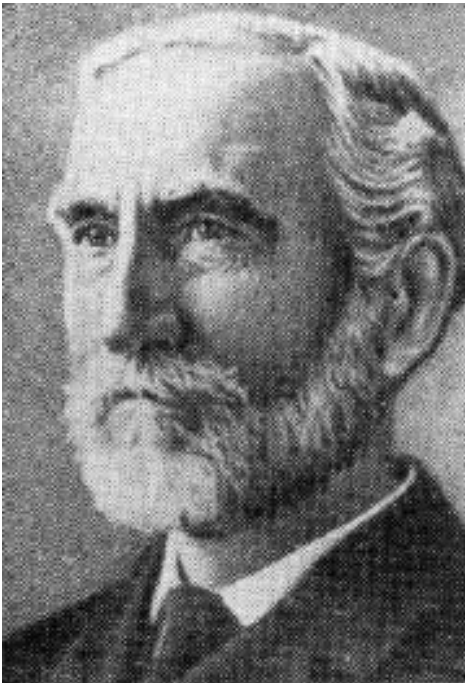
## $T\Delta S$

– характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу (связанная энергия), и отражает стремление системы к максимуму беспорядка

Выражение  $T\Delta S$  имеет глубокий смысл, поскольку увеличение и энтропии, и температуры приводит к усилению в системе беспорядка.

Функцией, учитывающей оба фактора и противоположность в тенденции их изменения является энергия Гиббса  $G$  (изобарно-изотермический потенциал):

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



**ГИББС Джозайя Уиллард**  
(11.02.1839-28.04.1903)

**Один из основоположников термодинамики.**  
Разработал (1875–1878) теорию термодинамических потенциалов. Предложил (1878) графическое изображение состояния трехкомпонентной системы (треугольник Гиббса). Заложил основы термодинамики поверхностных явлений и электрохимических процессов, ввел понятие адсорбции.



**Факторы, определяющие ход  
изобарно-изотермического процесса  
( P и T – постоянны)**

**(помним, что  $+Q = -\Delta H$ )**

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

$\Delta H$	$\Delta S$	Возможность самопроизвольного процесса
-	+	Процесс идет самопроизвольно при любой температуре
-	-	Процесс может идти самопроизвольно при низких температурах
+	+	Процесс может идти самопроизвольно при высоких температурах
+	-	Процесс не идет самопроизвольно ни при какой температуре

## Свободная энергия Гиббса

(разность между энтальпийным и энтропийным факторами)

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

$\Delta G$  – характеризует часть энергии системы, которую можно превратить в работу (свободная энергия) и позволяет судить о возможности самопроизвольного протекания химического процесса в данном направлении.

## Связь $\Delta G$ и $K$ равновесия



$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{равн.}} - \ln \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[D]^d \cdot [F]^f}$$

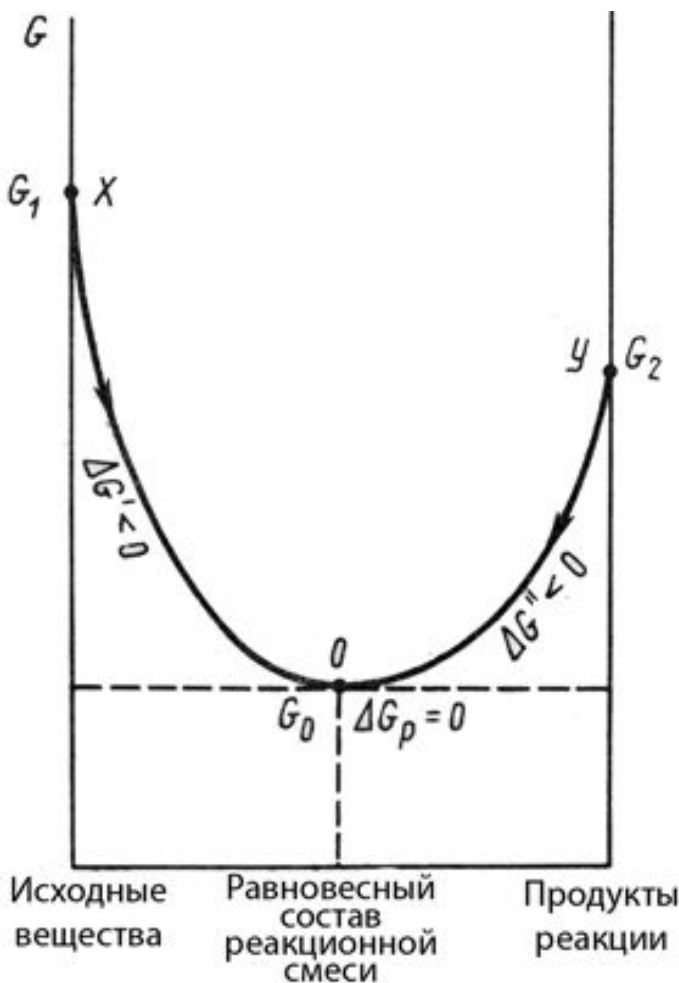
При стандартных условиях (298<sup>0</sup>К, [ ] = 1 моль/л)

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{равн.}}$$

## II закон термодинамики

1. В изолированных системах самопроизвольно протекают только процессы, не сопровождающиеся уменьшением энтропии

2. Теплота не может сама собою перейти от более холодного тела к более теплому.



3. При постоянной температуре и давлении самопроизвольно протекают только те процессы, для которых  $\Delta G < 0$ ;

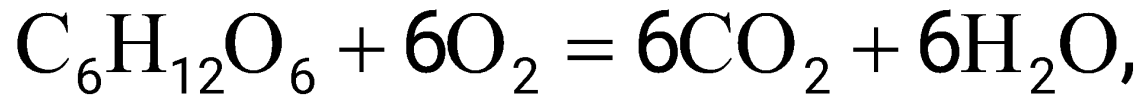
4. Критерием равновесия самопроизвольного процесса является  $\Delta G = 0$

Изменение энергии Гиббса химической системы при протекании в ней химической реакции

**Так как энергия Гиббса есть функция состояния, к ней также применим закон Гесса:**

$$\Delta G_{\text{реакции } 298} = \sum n_i \Delta G^{\circ}_{298(\text{конечн.})} - \sum n_i \Delta G^{\circ}_{298(\text{исх.})}$$

**Важный пример применения закона Гесса – расчет энергии Гиббса реакции окисления глюкозы кислородом.**



$$\Delta G_0 = -2880 \text{ кДж / моль}$$

**В клетках организма эта реакция осуществляется через целый ряд последовательных стадий:**



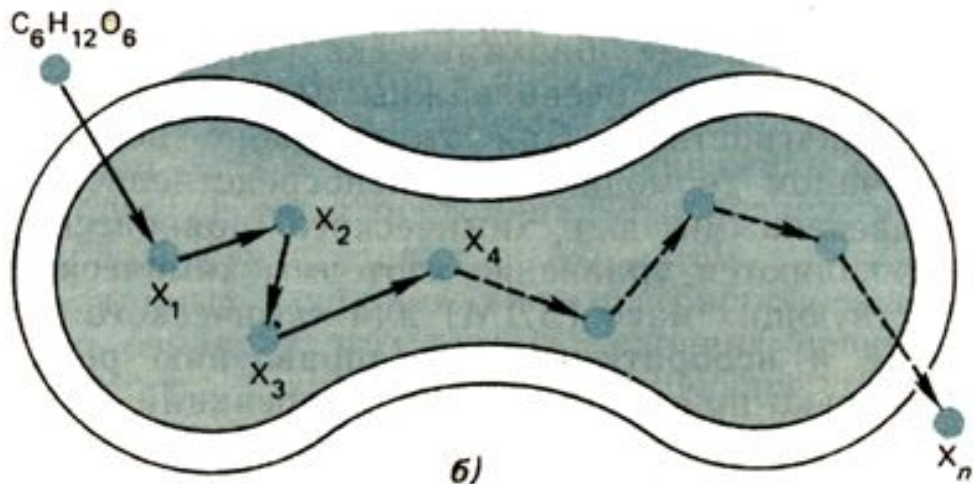
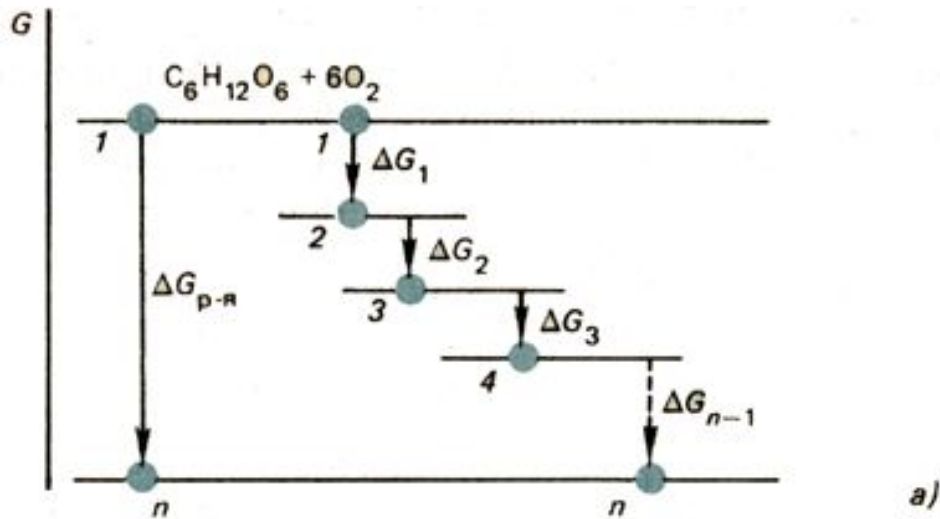
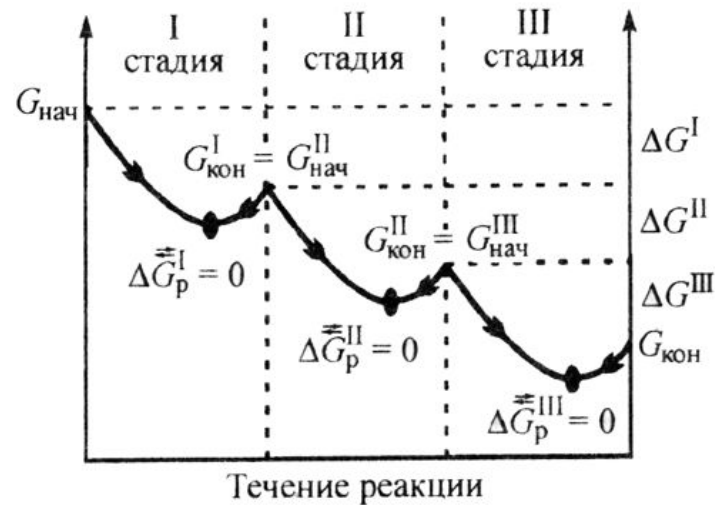


Диаграмма изменений энергии Гиббса (а) в последовательных стадиях биоокисления глюкозы в клетке (б)



$$\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \dots + \Delta G_n = \Delta G_{p-я}^0$$

Для процессов, протекающих в изохорно –изотермических условиях, (  $V$  и  $T$  – постоянны), используется энергия Гельмгольца

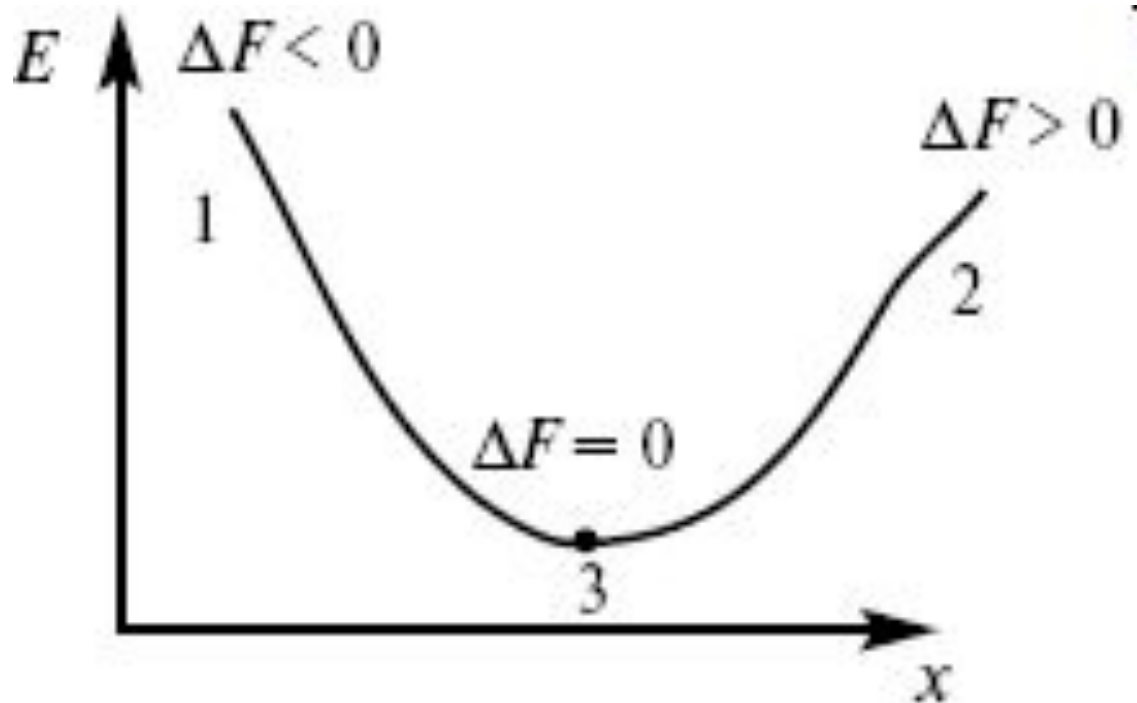


$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

Величина  $F$  - критерий направленности самопроизвольного процесса в закрытой системе при  $V, T = const$ .

Убыль энергии Гельмгольца в равновесном процессе, протекающем при  $V, T = const$ , равна максимальной полезной работе, которую может совершить термодинамическая система *над* внешними телами.

## Изменение энергии Гельмгольца химической системы при протекании в ней химической реакции



- 1 – самопроизвольный процесс;
- 2 – несамопроизвольный процесс;
- 3 – равновесный процесс.



Гельмгольц  
Герман Людвиг  
Фердинанд  
31.08 1821  
— 8.09.1894

Немецкий физик, математик, физиолог и психолог. Родился в Потсдаме в семье учителя гимназии. Несмотря на интерес к физике, Гельмгольц не смог из-за недостатка средств поступить в университет.

Подписав обязательство прослужить восемь лет военным хирургом, он был принят в Военно-медицинский институт Фридриха Вильгельма в Берлине. Здесь он заинтересовался физиологией, которую преподавал известный физиолог И. Мюллер, близко сошелся с молодыми исследователями Э. Дюбуа-Реймоном и Э. Брюкке, увлеченными идеей преобразования физиологии как науки путем введения в нее методов физики и химии.

**Он впервые:**

- измеряет скорость распространения нервного импульса, изучает процесс мышечного сокращения
- увидел сетчатку глаза живого человека, используя для этого специальное глазное зеркало — офтальмоскоп
- построил модель уха, позволившую изучить характер воздействия звуковых волн на орган слуха

## Формулировки II закона термодинамики:

✓ КПД при переходе тепла в работу всегда меньше 1  
 $\eta = (T_1 - T_2) / T_1$  (часть тепла всегда расходуется на увеличение внутренней энергии);

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в которых энтропия системы возрастает  $\Delta S > 0$

В любой изолированной системе полная энергия остается постоянной  $\Delta U = 0$ , а полная энтропия только повышается  $\Delta S > 0$

Тепло не может переходить от более холодного тела к горячему

### III закон термодинамики:



**Вальтер Нернст – 26.06.1864 - 18.11.1941**

Родился в в Польше. С девятнадцати до двадцати трех лет талантливый юноша сменил четыре университета.

В Гёттингене Нернст развивал свои исследования по электрохимии и начал заниматься общими вопросами термодинамики.

В 1912 году совершил знаменитое научное открытие - сформулировал третий закон термодинамики, который связан с понятием об абсолютном нуле температур.

Поскольку при абсолютном нуле поступательное, вращательное и колебательное движение молекул прекращается, число вероятных состояний  $W=1$ ,

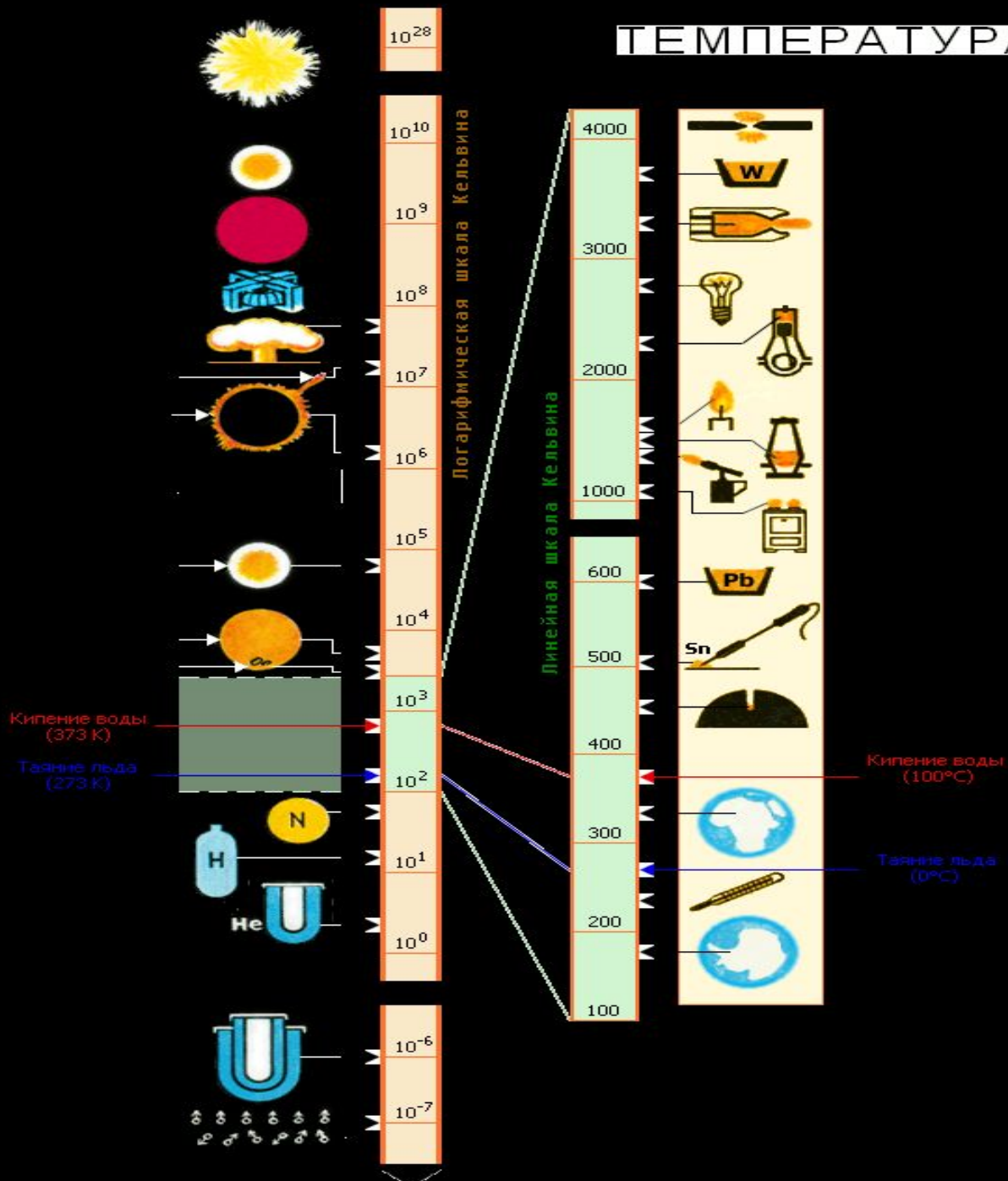
### III закон термодинамики:

1. При стремлении температуры к нулю, энтропия для равновесных состояний также стремится к нулю.
2. Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю.

$$S = k \log \omega$$
$$S = \frac{R}{N_A} \ln 1 = 0,$$

3. Абсолютный нуль недостижим  
( так называемая «смерть Вселенной»)

# ТЕМПЕРАТУРА



Температура  
вокруг нас



4. При абсолютном нуле изменение энергии Гиббса соответствует изменению энтальпии.

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

0



5. С повышением  $T$  направление реакции зависит от величины изменения энтропии и, чем выше  $T$ , тем энтропийный фактор значительнее!

Именно поэтому реакции лучше протекают при высоких температурах



**Гилберт Льюис – 23.10.1875 – 23.03.1946**

Предложил новую теорию кислот как акцепторов пары электронов и оснований как доноров пары электронов.

Предложил новую формулировку III начала термодинамики, что дало возможность точно определить абсолютную энтропию.

## Особенности термодинамики биохимических процессов.

1. Большинство биохимических 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 упорядоченность за счет увеличения энтропии внешней среды (поступающие с низким значением энтропии белки, углеводы, полисахариды превращаются в  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  и выводятся из организма).**

**Изменение энтропии (человек +окружающая среда) в стационарном состоянии равно сумме изменения энтропии организма и среды:**

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{\text{чел.}} + \Delta S_{\text{среды}}$$

**Жизнь - постоянная борьба против тенденции к возрастанию энтропии.**

**Живые организмы выбрали «наименьшее зло» - стационарное состояние, котором возрастание энтропии минимально.**



## Принцип Пригожина

В открытой системе в стационарном состоянии прирост энтропии в единицу времени  $\Delta S / \Delta t$  принимает минимальное положительное значение



Пригожин Илья Романович

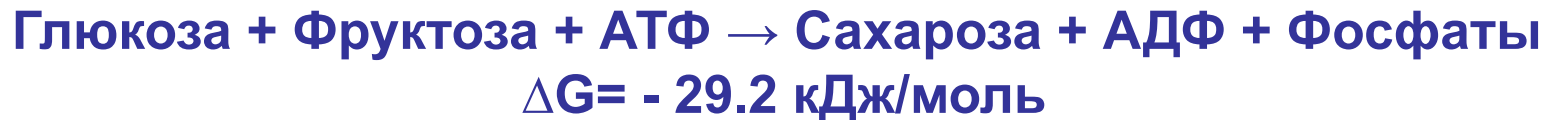
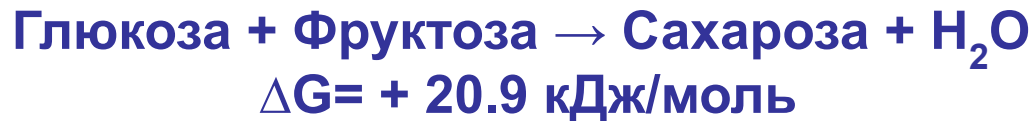
Бельгийский химик, родился в Москве 25 января 1917 года.

В 1921 году семья эмигрировала из России.

Нобелевская премия (1977 год) «за работы по термодинамике необратимых процессов». Эта работа открыла для термодинамики «новые связи и создала теории, устраняющие разрывы между химическим, биологическим и социальным полями научных исследований». Исследования Пригожина отличает элегантность и прозрачность, поэтому ученого заслуженно называют «поэтом термодинамики»<sup>61</sup>

#### 4. Реализация принципа энергетического сопряжения:

**Эндэргонические реакции** ( $\Delta G > 0$  – процесс самопроизвольно не идет!!!) **сопряжены с экзэргоническими** ( $\Delta G < 0$  – критерий самопроизвольного протекающие процессы)



**Термодинамические особенности открытых систем для живого организма ( постоянство кислотно-основного, гетерогенного, лигандообменного баланса) объясняют его устойчивость, позволяющую ему в течение многих лет сохранять работоспособность, а также относительное постоянство внутренней среды – гомеостаза!**

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

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



## Биоэнергетика

Человеческий организм, является открытой, стационарной термодинамической системой. Основным источником энергии для него является 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 непосредственной радиации и испарении влаги с поверхности тела и с выдыхаемым воздухом и с продуктами жизнедеятельности;
- ✓ совершение внешней работы, связанной со всеми перемещениями человека и его трудовой деятельностью.

**Главными компонентами пицци являются:  
углеводы, жиры, белки**

## Углеводы – $C_nH_{2n}O_n$

(сахар, хлеб, крупы, макаронные изделия)

В процессе усвоения углеводы расщепляются до моносахаридов, которые далее окисляются до  $CO_2$  и  $H_2O$ .

Калорийность углеводов составляет в среднем  
16,5-17,2 кДж/г (4,0-4,1 ккал/г).

Покрытие энергетических затрат  
55–60%

Норма суточного потребления -  
360-500 г

При правильном питании суточное потребление углеводов должно по массе в 4-5 раз превышать количество белков или жиров

## **Белки - основной строительный материал клеток (рыба, творог, сыр, говядина, крупы)**

**Вещества, молекулы которых состоят из остатков  $\alpha$ -аминокислот, связанных в длинные цепи пептидными связями.**

**Конечными продуктами окисления являются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также мочевина, аммонийные соли, мочевая кислота, аспарагин и некоторые другие, выводимые из организма с мочой и потом.**

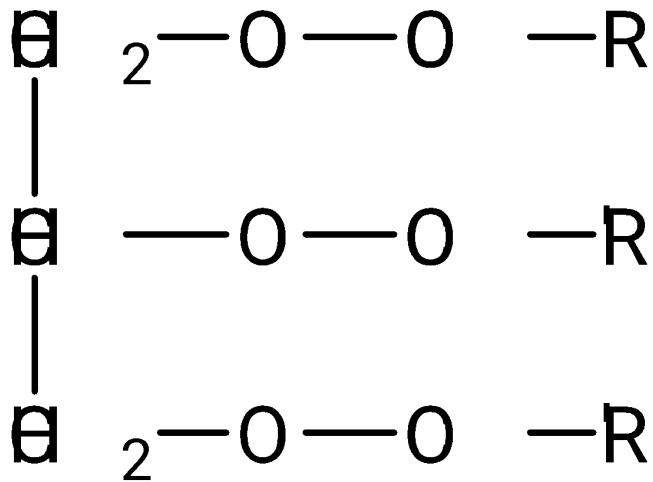
**калорийность 16,5-17,2 кДж/г  
(4 – 4.2 ккал/г)**

**покрытие энергетических  
затрат -15–20 %.**

**Норма суточного потребления 80–100 г,  
(при тяжелом физическом труде 130 -140 г)**

**Жиры** - сложные эфиры глицерина и жирных кислот.

(масло растительное и животное, яйцо, говядина)



где **R, R' и R''** — радикалы жирных кислот. наибольшее значение из которых имеют стеариновая  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ , пальмитиновая  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  и олеиновая  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ .

Калорийность жиров более чем в два раза превосходит таковую углеводов: 37,7-39,8 кДж/г (9,0-9,5 ккал/г).

Покрытие энергетических затрат - 20–25 %

69

Норма суточного потребления – 90-100 г

**Запас жира позволяет представителям животного мира некоторое время обходиться без потребления воды, поскольку при окислении 100 г жира образуется около 100-150 г воды.**

**Жир, запасаемый верблюдом в горбу, позволяет ему в течение многих дней сохранять трудоспособность, не утоляя жажды.**

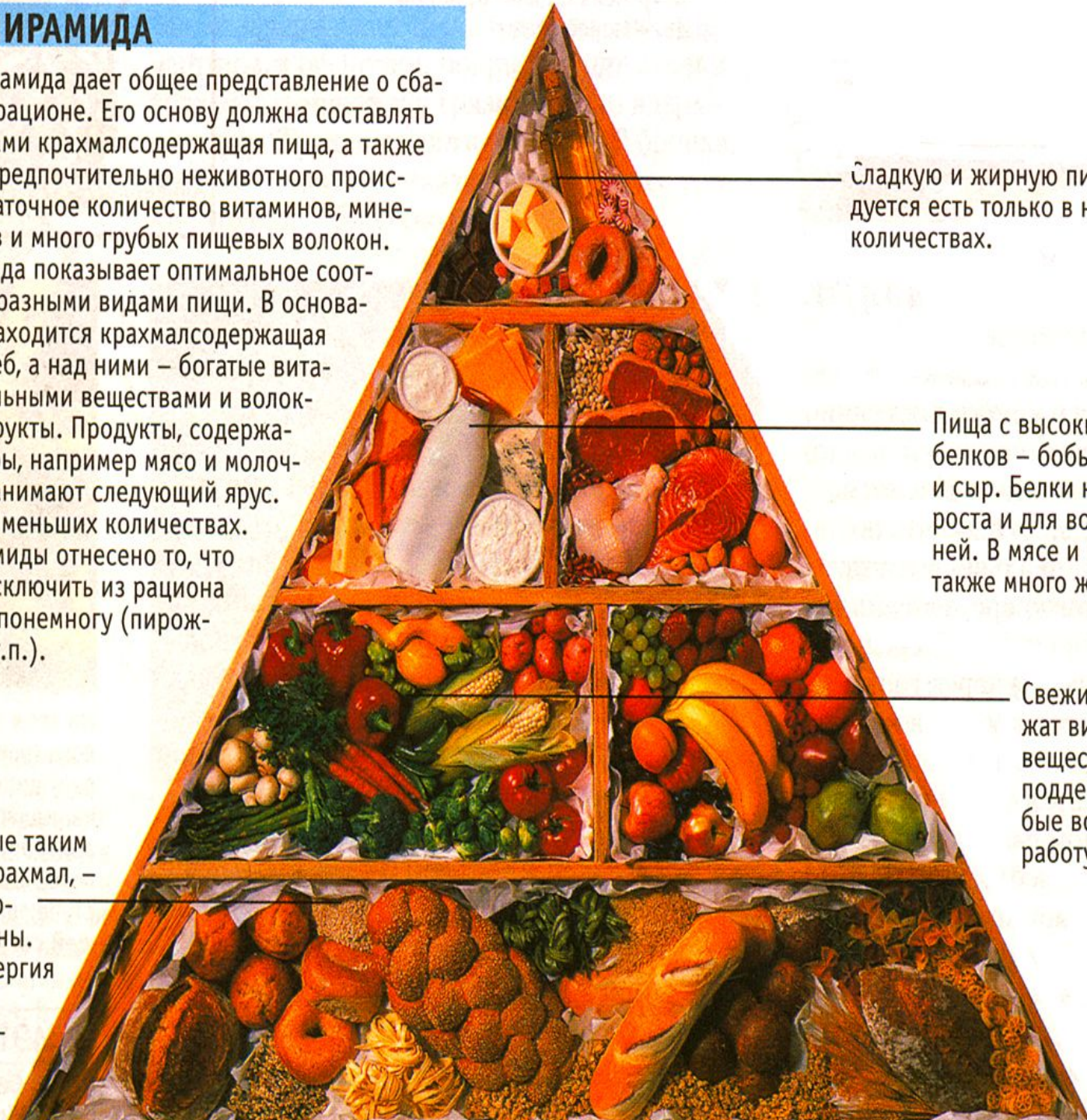
# ПИЩЕВАЯ ПИРАМИДА

Эта пищевая пирамида дает общее представление о сбалансированном рационе. Его основу должна составлять богатая углеводами крахмалсодержащая пища, а также белки и жиры (предпочтительно неживотного происхождения), достаточное количество витаминов, минеральных веществ и много грубых пищевых волокон.

Пищевая пирамида показывает оптимальное соотношение между разными видами пищи. В основании пирамиды находится крахмалсодержащая пища – рис и хлеб, а над ними – богатые витаминами, минеральными веществами и волокнами овощи и фрукты. Продукты, содержащие белки и жиры, например мясо и молочные продукты, занимают следующий ярус. Они требуются в меньших количествах.

К вершине пирамиды отнесено то, что лучше вообще исключить из рациона или есть совсем понемногу (пирожные, конфеты и т.п.).

Продукты, богатые таким углеводом, как крахмал, – это рис, хлеб, картофель и макароны. Из этой пищи энергия высвобождается медленно на протяжении всего дня.



Сладкую и жирную пищу рекомендуется есть только в небольших количествах.

Пища с высоким содержанием белков – бобы, рыба, мясо, птица и сыр. Белки необходимы для роста и для восстановления тканей. В мясе и сыре содержится также много жиров.

Свежие фрукты и овощи содержат витамины и минеральные вещества, необходимые для поддержания здоровья, грубые волокна, стимулируют работу кишечника.

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





**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 чудо-витамина? – 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**

**1) при легкой работе в сидячем положении:  
канцелярские работники, секретари, портные, мастера точной  
механики - 2000-2800 ккал ( 8400-11700 кДж )**

2) при умеренной и напряженной мышечной работе:  
лаборанты, врачи, почтальоны, столяры, токари, трактористы,  
учащиеся, **студенты** - 3000-3600 ккал 12500-15100 кДж )

**3) при тяжелом физическом труде:  
литейщики, каменщики, кузнецы, плотники, пахари –  
4000- 5000 ккал (16700-20900 кДж )**

**4) при особо тяжелом труде - ручная косьба,  
спортсмены - до 7200 ккал ( 30100 кДж )**



**Спасибо за внимание!**