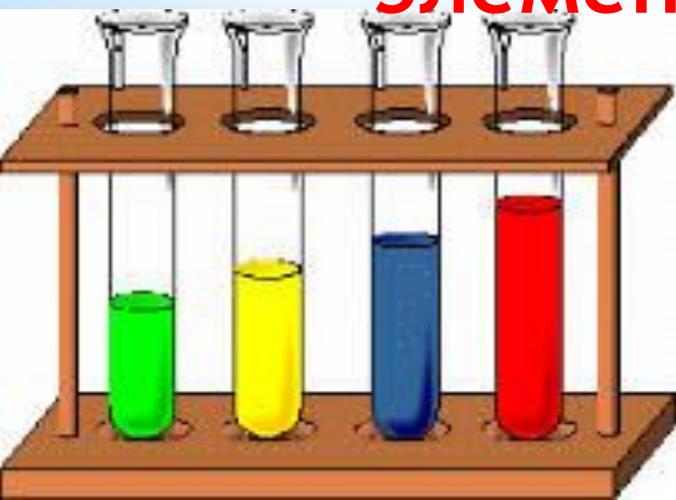


**ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
1 КУРС**

Цель дисциплины «Общая и неорганическая химия» - формирование у студентов основных представлений о взаимосвязи между природой и химическими свойствами веществ, о природе химических процессов и основных закономерностей их протекания, типах химических реакций, свойствах элементов и их соединений.



ЛЕКЦИЯ
ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

Раздел химии, изучающий энергетику и направление химических реакций, называется **термодинамикой**. Она изучает процессы, связанные с переходом энергии между системами в виде теплоты и работы.

Системой называется тело или группа тел, отделенных от окружающей среды поверхностью раздела.

КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ

ИЗОЛИРОВАННЫЕ (НЕ ОБМЕНИВАЮТСЯ С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ НИ ВЕЩЕСТВОМ, НИ ЭНЕРГИЕЙ)

ЗАКРЫТЫЕ (ОБМЕНИВАЮТСЯ С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ ЭНЕРГИЕЙ)

ОТКРЫТЫЕ (ОБМЕНИВАЮТСЯ С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ ВЕЩЕСТВОМ И ЭНЕРГИЕЙ)

ГОМОГЕННЫЕ (ОДНОРОДНЫЕ) НЕТ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ

ГЕТЕРОГЕННЫЕ (НЕОДНОРОДНЫЕ) ИМЕЮТ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ

ВАЖНЕЙШЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ
ФУНКЦИЕЙ СИСТЕМЫ ЯВЛЯЕТСЯ
ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ (U).

ПОД ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИЕЙ ПОНИМАЮТ
ВСЕ ВИДЫ ЭНЕРГИЙ ТЕПЛОВОГО
ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ И ЭНЕРГИИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ НИМИ
(ПРИТЯЖЕНИЕ, ВРАЩЕНИЕ,
ОТТАЛКИВАНИЕ,
КОЛЕБАНИЕ) ЗА ИСКЛЮЧЕНИЕМ
ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛОЖЕНИЯ И
КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ЦЕЛОМ.

В любом процессе соблюдается **закон сохранения энергии -1 начало термодинамики**. Это обобщенный результат работы великих ученых:

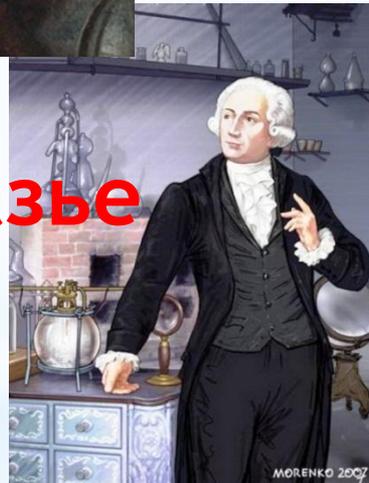
Ломоносова



Лапласа



Лавуазье



Джоуля



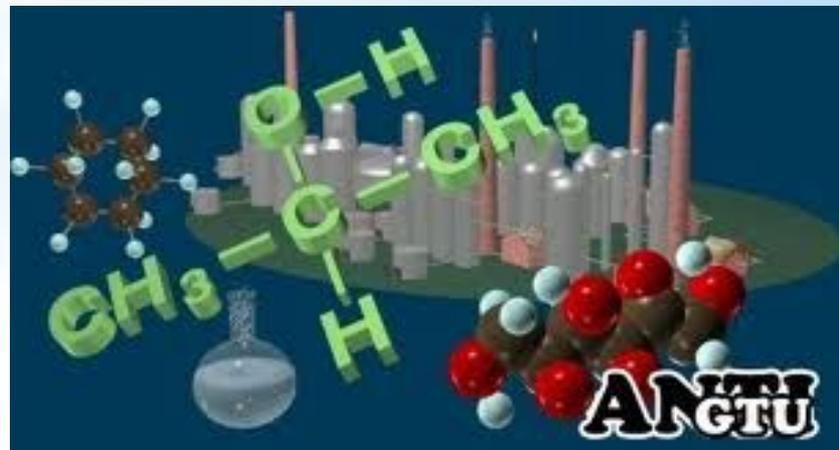
Гесса



Первое начало термодинамики:

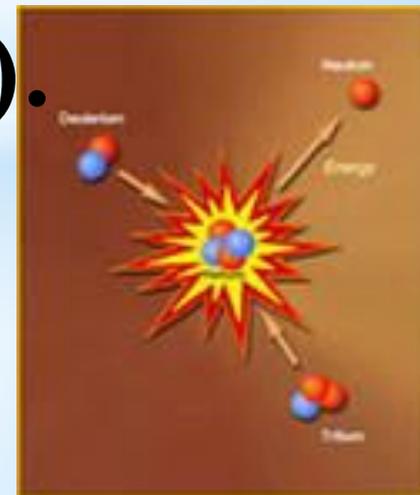
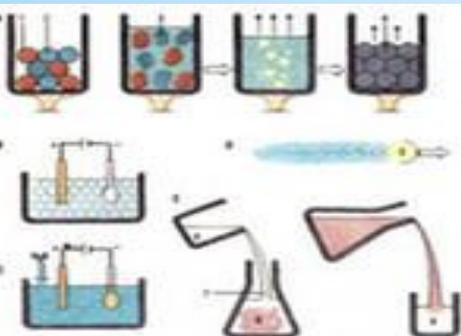
$$Q = \Delta U + A$$

Теплота Q , подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии ΔU и совершение работы A .



1. В любой изолированной системе запас энергии остается постоянным.
2. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.

3. Вечный двигатель первого рода невозможен (невозможно построить машину не затрачивая на это механическую энергию).



Химические процессы, как правило, протекают при постоянном давлении ($p - \text{const}$ **изобарный процесс**), либо при постоянном объеме ($V - \text{const}$ **изохорный процесс**).

Для изобарного процесса работа против внешних сил равна произведению давления на изменение объема системы:

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

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

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

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

Сумму $U + pV = H$ называют **энтальпией** (в переводе с греческого языка - нагреваться).

Энтальпия (H) является термодинамической функцией. Её рассматривают, как энергию расширенной системы.

Для **изобарного процесса тепловой эффект реакции есть изменение**

энтальпии:

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

Для изохорного процесса, изменения объёма не происходит, работа расширения равна нулю, поэтому:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Тепловой эффект при изохорном процессе - есть изменение внутренней энергии системы.

Поскольку большинство реакций происходит при постоянном давлении (изобарный процесс), то энергетический эффект реакции оценивают изменением энтальпии системы.

Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально (калориметрическим методом), так и с помощью термохимических расчетов.

В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса, (сформулированный в 1840г академиком Петербургской академии наук, врачом по образованию):

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ НЕ ЗАВИСИТ ОТ ПУТИ, ПО КОТОРОМУ ПРОХОДИТ ПРОЦЕСС, А ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ТОЛЬКО НАЧАЛЬНЫМ И КОНЕЧНЫМ СОСТОЯНИЕМ СИСТЕМЫ.

*Из закона Гесса вытекает ряд
следствий*

ПЕРВОЕ СЛЕДСТВИЕ:

**Тепловой эффект реакции равен сумме
теплот образования**

**($\Delta H^0_{\text{обр. 298}}$) продуктов реакций за
вычетом суммы стандартных теплот
образования исходных веществ.**

$$\Delta H = \sum \Delta H^0_{\text{обр. 298}}(\text{прод. р-ции}) - \sum \Delta H^0_{\text{обр. 298}}(\text{исх. в-в})$$



ВТОРОЕ СЛЕДСТВИЕ:

Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ ($\Delta H_{\text{сгор.}}$) за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакций.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{сгор.298}}^0(\text{исх.в-в}) - \sum \Delta H_{\text{сгор.298}}^0(\text{прод.р-ций})$$



Под стандартной теплотой образования $H^0_{обр, 298}$ понимают тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ при стандартных условиях

**$T = 298^{\circ}\text{K}$ (25°C) и $P = 101,3$ кПа,
1 атм., 760 мм.рт.ст.**

Под стандартной теплотой сгорания $H^0_{сгор.}$ понимают тепловой эффект сгорания 1 моль вещества до продуктов окисления при тех же стандартных условиях.

Значения стандартных теплот

образования и сгорания для многих веществ определены и сведены в справочные таблицы. Пользуясь ими можно рассчитывать тепловые эффекты для разнообразных реакций, а так же определять энергию химических связей, фазовых переходов, теплот растворения, гидратации, сольватации.

Химические реакции, протекающие с выделением теплоты называются **экзотермическими**.

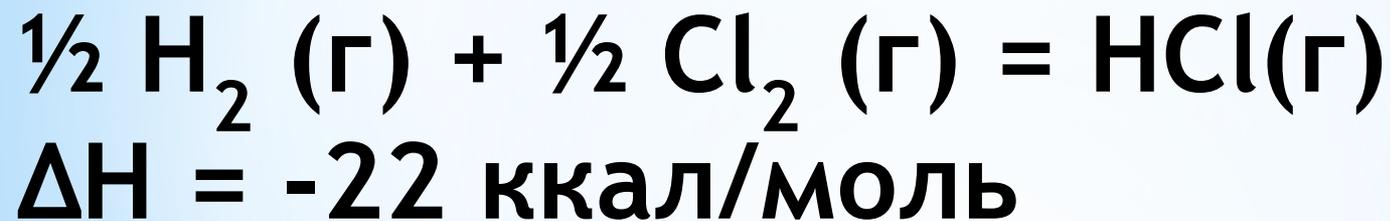
При этом энтальпия уменьшается, значение ΔH отрицательно (**$\Delta H < 0$**).

Химические реакции, протекающие с поглощением теплоты называются **эндотермическими**.

Энтальпия увеличивается **$\Delta H > 0$** .

Запись химической реакции с указанием теплового эффекта называется

ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЕМ:



В термохимических уравнениях указывается агрегатное состояние веществ, а также их модификация.

Для решения вопросов о направлении химической реакции используют второе начало термодинамики. Основоположником считается французский физик Карно (1840).



Он исследовал превращение теплоты в работу и сделал вывод, что **в тепловых машинах количество теплоты полученное от теплоисточника не может полностью переходить в работу, часть ее рассеивается, т.е. передается холодильнику.** Карно вывел КПД - это отношение полезной работы к начальной. КПД тепловой машины не зависит от природы, а определяется только интервалом температур.

Формулировка химика Клаузиса 1850 г.



Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более нагретому телу.



Формулировка Томпсана 1851 г.

Вечный двигатель второго рода, в котором теплота сообщаемая системе превращается в работу, невозможен.

Вывод:

Протекание самопроизвольных процессов в изолированной системе сопровождается рассеиванием тепловой энергии.

Для характеристики рассеянной энергии в 1865 г Роберт Клаузиус ввел понятие энтропия ΔS – функция состояния системы.

$$\Delta S = Q/T \text{ (КДж/моль} \cdot \text{K)}$$

Часть теплоты идет на совершение работы, а вторая часть является обесцененной или связанной (она не превращается в работу, а рассеивается).

ΔS - величина рассеянной работы.

Необходимо учитывать факторы, способствующие самопроизвольному течению реакции, так как частицам присуще стремление к беспорядочному хаотичному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние.

Мерой неупорядоченности или вероятности состояния служит функция - энтропия, она пропорциональна логарифму вероятности нахождения вещества в данном состоянии. Чем больше неупорядоченность системы, тем выше вероятность состояния, тем больше энтропия.



Физический смысл энтропии был дан членом Венской АН Людвигом Больцманом, который в 1872г. представил в виде уравнения второе начало термодинамики:

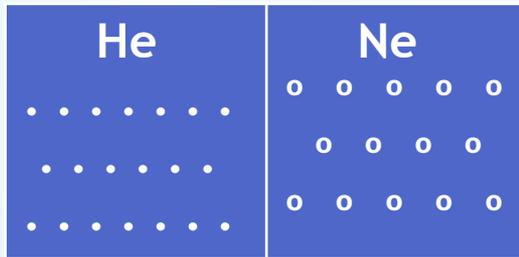
$$S = K \cdot \ln W$$

где: $K = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

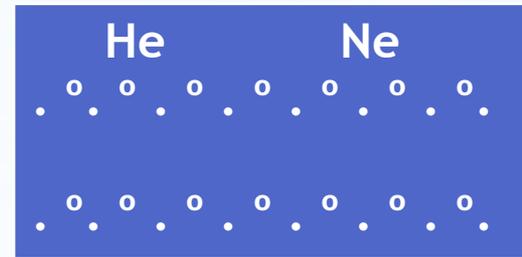
W- термодинамическая вероятность.

Термодинамическая вероятность показывает число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию.

Например, если удалить перегородку, разделяющую две изолированные системы, не изменяя внутреннюю энергию, то происходит самопроизвольное равномерное распределение молекул по всему объему системы.



W_1



W_2

В этом процессе происходит переход системы из менее вероятного состояния W_1 , когда молекулы находятся в разных частях системы, в более вероятное W_2 , где молекулы равномерно распределены по всему объему.

$$S = S_2 - S_1 = K \cdot \ln W_2 / W_1$$

$$W_2 > W_1 \rightarrow \Delta S > 0.$$

Энтропия возрастает во всех процессах, что сопровождается усилением беспорядочного движения частиц (нагревание, увеличение V , измельчение и т.д.). Энтропию вещества, отнесенную к стандартным условиям, называют стандартной энтропией (ΔS^0_{298}).

Изменение энтропии можно рассчитать, применяя 1 следствие из закона Гесса:

$$\Delta S = \sum_{298 \text{ прод. р-ции.}} S^0 - \sum_{298 \text{ исх. в-в.}} S^0$$



Критерием самопроизвольного протекания процесса является энергия Гиббса.

Направление химических реакций определяется одновременным действием двух факторов: тенденцией системы перейти в состояние с наименьшей внутренней энергией и тенденцией к увеличению степени неупорядоченности системы.

Истинным критерием направления процесса является определение соотношения энтальпийного и энтропийного факторов. Разность между данными величинами называется изобарно - изотермическим потенциалом или

энергией Гиббса ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Дж/моль (p; V - const)}$$

По изменению энергии Гиббса можно судить о возможности протекания процесса.

Если: $\Delta G > 0$, то самопроизвольного протекания процесса не происходит,
 $\Delta G < 0$ происходит самопроизвольный процесс,
 $\Delta G = 0$, наступает химическое равновесие.

Самопроизвольно протекают процессы, когда:

- 1) $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс),
 $\Delta S > 0$.
- 2) $\Delta H > 0$, но $|\Delta H| < T\Delta S$ (высокие температуры, реакции в газовой фазе).
- 3) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$; низкие температуры.

При расчетах используется стандартный изобарно-изотермический потенциал $\Delta G^0_{обр.298}$, т.е. изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль соединения из простых веществ при стандартных условиях:

$$\Delta G^0_{298} = \sum n \Delta G^0_{298 \text{ прод. р-ции.}} - \sum n \Delta G^0_{298 \text{ исх. в-в.}}$$

Теплоты растворения.

Процессы растворения могут проходить: с выделением теплоты (экзотермический), с поглощением теплоты (эндотермический), без теплового эффекта.

$$\Delta H_{\text{ратвр.}} = \Delta H_{\text{кр.р.}} + \Delta H_{\text{(гидратации, сольватации.)}}$$

Для экзотермических процессов

$$\Delta H_{\text{раств.}} < 0$$
$$\Delta H_{\text{гидр.}} > \Delta H_{\text{кр.р.}}$$

наблюдается при растворении газов ($\Delta H_{\text{кр.р.}} = 0$),
веществ с молекулярной кристаллической решеткой
(сахар, спирты).

Для эндотермических процессов

$$\Delta H_{\text{ратвр.}} > 0$$
$$\Delta H_{\text{кр.р.}} > \Delta H_{\text{гидр.}}$$

- при растворенных веществах с ионной
кристаллической решеткой.

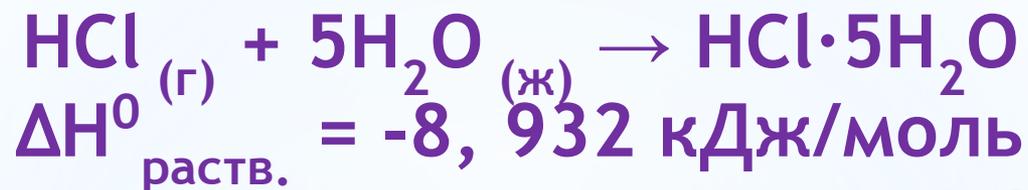
Без теплового эффекта:

- очень разбавленные растворы электролитов и не
электролитов (идеальные растворы).

Теплоты растворения:

1) *интегральная*

(изменение энтальпии при растворении 1 моль в-ва в n моль р-ля).



Для раствора, содержащего 1 моль HCl в 5 молях H₂O изменение энтальпии составляет -8,932 кДж.

2) *дифференциальная*

(теплота растворения 1 моль соединения, при этом, добавление еще 1 моль вещества не вызывает заметного изменения концентрации)



Возможность самопроизвольного растворения определяют, рассчитав энергию Гиббса:

$$\Delta G_{\text{раств.}}^0 = \Delta H_{\text{раств.}} - T\Delta S_{\text{раств.}}$$

$\Delta G_{\text{д.б.}} < 0$

Для твердых веществ:

$$\Delta H > 0; \Delta S > 0; T\Delta S > \Delta H.$$

Для жидкостей: $\Delta H < 0; \Delta S > 0.$

Для газов: $\Delta H < 0; \Delta S < 0; \Delta H > T\Delta S.$

$\Delta G < 0$ раствор не насыщен,

$\Delta G = 0$ раствор насыщен,

$\Delta G > 0$ раствор перенасыщен.



ПРИМЕРЫ тестовых заданий:

Изолированной системой называют такую систему, которая:

- 1) не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией**
- 2) обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией**
- 3) обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом**
- 4) обменивается с окружающей средой веществом, но не обменивается энергией**

!Ответ!

1

К какому типу термодинамических систем принадлежит раствор, находящийся в запаянной ампуле?

- 1) закрытой**
- 2) открытой**
- 3) изолированной**
- 4) стационарной**

!Ответ!

3



Какой закон отражает связь между работой, теплотой и внутренней энергией системы?

- 1) второй закон термодинамики**
- 2) закон Гесса**
- 3) первый закон термодинамики**
- 4) закон Вант-Гоффа**

!Ответ!

3



Какие процессы называют экзотермическими?

- 1) для которых ΔH отрицательно
- 2) для которых ΔG отрицательно
- 3) для которых ΔH положительно
- 4) для которых ΔG положительно

!Ответ!

1



Рассчитайте изменение энергии Гиббса энтальпии и энтропии для стандартного состояния реакции горения метанола:

$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Какой фактор, энтропийный или энтальпийный, является движущей силой этого процесса:

1) $\Delta H^0 = -803,3$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -4$ Дж/моль·К, $\Delta G^0 = -801,4$ кДж/моль. Движущая сила процесса - изменение энтальпии

2) $\Delta H^0 = +803,3$ кДж/моль; $\Delta S^0 = +4$ Дж/моль·К; $\Delta G^0 = +801,4$ кДж/моль. Движущая сила процесса – изменение энтропии

!Ответ!

Выделением или поглощением тепла сопровождается реакция каталитического окисления этанола в присутствии каталазы:
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{ж}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COH}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})?$

- 1) $\Delta H^0 = +272$, реакция эндотермическая
- 2) $\Delta H^0 = -272$, реакция экзотермическая
- 3) $\Delta H^0 = +12$, реакция эндотермическая
- 4) $\Delta H^0 = -12$, реакция экзотермическая

!Ответ!

2



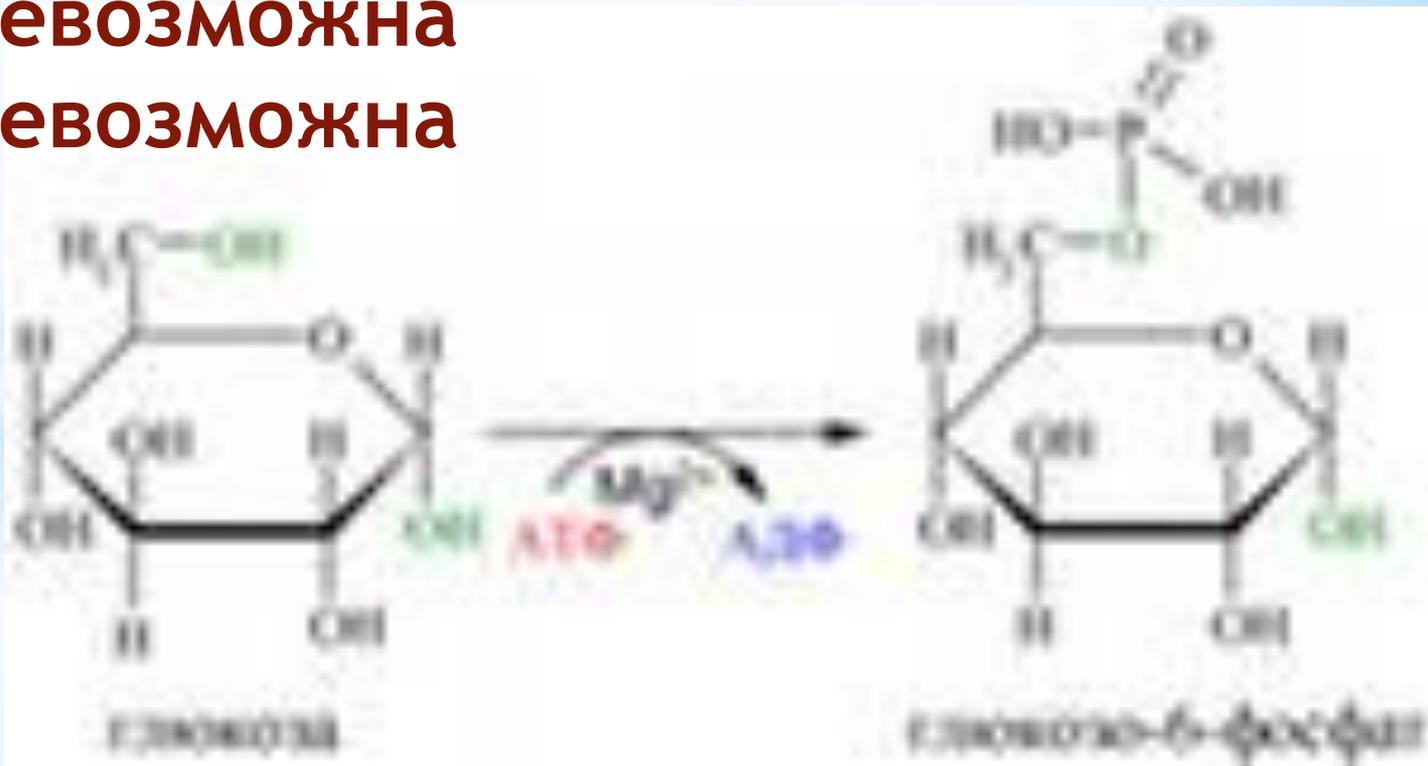
Определить, возможна ли биохимическая реакция гликолиза:



- 1) $\Delta G < 0$, возможна
- 2) $\Delta G > 0$, возможна
- 3) $\Delta G > 0$, невозможна
- 4) $\Delta G < 0$, невозможна

!Ответ!

1



Вычислите тепловой эффект реакции при стандартных условиях, используя стандартные теплоты сгорания веществ:



- 1) -68 кДж
- 2) +68 кДж
- 3) -76 кДж
- 4) +76 кДж.

!Ответ!

1



Спасибо за внимание!

