

Общая и неорганическая



ХИМИЯ
Медик без

**довольного познания
химии совершен быть
не может,** и всех недостатков, всех

излишеств и от них происходящих во
врачебной науке поползновений
дополнения, отвращения и исправления от
одной почти химии уповать должно.

Михаил Васильевич Ломоносов

Союз химии и медицины имеет многовековую историю.

*Впервые слово аптека – **apotheca** – как место хранения лекарств, встречается еще у Гиппократов /400 лет до н. э./.*

Официально история аптек начинается с открытия первой из них **в Багдаде в 754 году**. К 975 году, когда персидский ученый Абу Мансур аль-Харави опубликовал "Трактат об основах фармакологии", в котором изложил лечебные свойства различных природных и химических веществ, в Арабском халифате действовали уже около 60 аптек и лабораторий, работающих над созданием новых медикаментов и изучением свойств лекарственных растений.

В Европе аптеки первоначально создавались при монастырях - сначала открылись в Испании в Кордове и Толедо /**XI век**/, следом и в других странах. В то же время впервые появились рецепты, которые начинались со слов «Cum Deo!» /С Богом!/. И только еще через 100 лет в Венеции, а затем и в других государствах стали открываться первые городские аптеки. Например, в Риге они возникли в XIII веке, в Таллинне и Львове - в XV веке.

В России первая аптека появилась только **в 1581** году при Иване Грозном. Находилась она в Кремле и обслуживала лишь царя и членов его семьи. **Вторая аптека**, ориентированная уже не на царскую семью, а на горожан, открылась в Москве только **в 1672** году, при царе Алексее Михайловиче.

Дальнейшее развитие аптечное дело получило лишь при Петре I, который живо интересовался медициной и всем тем, что с нею связано. В 1701 году он издает указ об открытии в Москве частных аптек и о запрещении продажи лекарств в зеленых лавках и других местах.

Ятрохимия иатрохимия (от греч. iatrós - врач и химия), направление в естествознании и медицине, возникшее в 16 в., отводившее основную роль в возникновении болезней нарушениям химических процессов в организме и ставившее задачу отыскания химических средств их лечения. Зарождение и развитие ятрохимии, получившей наибольшее распространение в Германии и Нидерландах, связано с деятельностью **Парацельса**.



Парацельс (Paracelsus) (псевдоним; настоящее имя и фамилия — Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм; von Hohenheim) (24.10.1493, Швиц, — 24.9.1541, Зальцбург), врач эпохи Возрождения, "первый профессор химии от сотворения мира" (А. И. Герцен). Около 1515 года Парацельсу присвоено звание врача, был профессором университета (1526) и городским врачом в Базеле. Он отвергал учение древних о четырёх соках человеческого тела и считал, что все процессы, происходящие в организме, — химические процессы. Изучал лечебное действие различных химических элементов и соединений; сблизив химию с медициной.

Великий ученый, поражающий своей разносторонностью даже среди ученых-энциклопедистов XVIII века, **М. В. Ломоносов** не был чужд и медицине.

Он считал, что только химия может установить наличие в тех или иных телах целебных свойств.

Только благодаря химии становятся понятными физиологические функции человеческого организма, а также их нарушения – болезни.

Влияние различных элементов на нормальную жизнедеятельность человека было известно давно, однако лишь в последнее время медицина стала изучать взаимосвязи между содержанием элементов в организме и возникновением и протеканием различных заболеваний.

Открытие в 1869 году Д.И.Менделеевым периодического закона положило начало современному нам периоду развития химии.

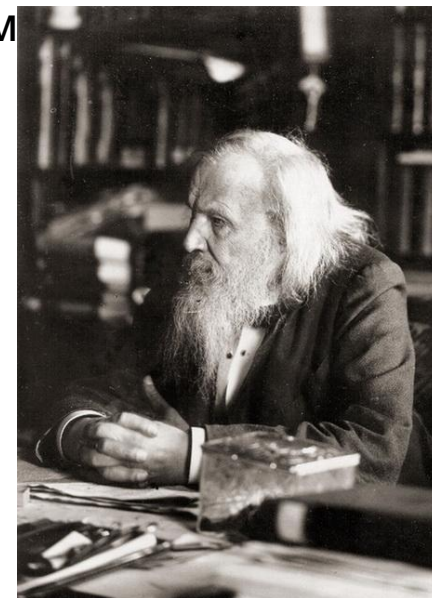
Великие ученые: Дмитрий Иванович Менделеев

история создания ...

периодическая таблица

... и современность

O 8	F 9	Ne 10							
Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10		
Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18		
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Cu 29	Zn 30
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46
Cs 55	Ba 56	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Au 79	Hg 80



Одной из основных тенденций развития современной химии(как и других отраслей естествознания) является её **биологизация**. На грани химии, биологии и медицины возникли новые отрасли знания: молекулярная биология, молекулярная генетика, молекулярная патология, квантовая биохимия, фармакология, ставшие фундаментом современной теоретической медицины.

За последние 70 лет исключительно быстрыми темпами развивалась химия высокомолекулярных соединений(ВМС), и современная жизнь, пожалуй, даже не мыслится без искусственных волокон, пластмасс, синтетических каучуков и широчайшей гаммы других продуктов полимерной химии. Особый интерес представляет использование ВМС в медицине. Наиболее важными являются те из полимерных материалов, которые могут быть использованы либо в фармакологии, либо для протезирования частей тела и внутренних органов человека(хрусталики для глаз, искусственная почка, сердце, лёгкие и др.). Одной из важнейших проблем, которой занимается сравнительно новая наука биоматериаловедение – является взаимодействие медицинских полимеров с живым организмом.

Основы химической термодинамики и биоэнергетики

Предметом термодинамики является изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходами энергии между телами в форме теплоты и работы.

Химическая термодинамика – раздел физической химии, использующий законы термодинамики для химических и физико-химических процессов. Химическая термодинамика включает термохимию, учение о химическом равновесии, растворах, фазовых переходах и процессах на границе раздела фаз.

Термодинамическая система – совокупность тел(веществ), которые могут обмениваться между собой энергией и веществом.

Классификация систем и их характеристики.

В зависимости

- от однородности различают гомогенные и гетерогенные системы;
- от характера взаимодействия с окружающей средой – изолированные, закрытые и открытые системы.

Изолированные системы – те, которые не могут обмениваться с внешней средой ни веществом, ни энергией. Закрытые системы могут обмениваться с внешней средой только энергией, но не веществом. Открытые системы обмениваются с внешней средой и веществом, и энергией.

Различают три состояния системы: равновесное, стационарное и переходное. Состояние системы характеризуется набором её свойств – **параметров состояния**. Параметры системы разделяют на экстенсивные и интенсивные. **Интенсивные** - не зависят от массы (t, P, p (плотность), c , химический потенциал). **Экстенсивные** – зависят от массы (V, m , теплоёмкость, внутренняя энергия, H, S , термодинамические потенциалы). Параметрами являются **масса (m)**, **количество вещества (n)**, **объём (V)**, **температура (T)**, **давление (P)**, **концентрация (c)** и другие. Выделяют основные или **параметры состояния** (V, P, T, c), значения которых можно измерить и общие параметры или **функции состояния** (E, H, S, G), абсолютные значения которых измерить нельзя, можно лишь фиксировать их изменения: H, E, S, G . Соотношения между основными и общими параметрами отражены в законах (началах) термодинамики. Значения функций состояния рассчитывают по соответствующим формулам, исходя из значений параметров состояния, описывающих данное состояние системы. Каждая система характеризуется её внутренней энергией (U). Она складывается из энергий образующих её составных частей, в т.ч. Молекул, атомов, электронов, ядер и т.д. « U » представляет собой сумму кинетической энергии движения этих частиц и потенциальной энергии их взаимодействия между собой, а также собственную энергию, отвечающую массе покоя частиц $E = mc^2$.

« U » зависит от природы вещества, его массы и параметров состояния системы.

U , Отнесённая к 1 моль вещества, называют молярной внутренней энергией; выражают в кДж/моль .

$$U = Q - A, \quad Q = U + A$$

(W)

Закрытая система

$A = 0$, то $Q_v = \Delta U$ (изохорный процесс)

Если в процессе поглощения или выделения теплоты никакая работа не совершается ($A = 0$, это возможно только в изохорном процессе), то вся теплота расходуется на изменение внутренней энергии (последняя возрастает, когда система теплоту поглощает – **эндотермический процесс**, и убывает, когда теплота выделяется во внешнюю среду – **экзотермический процесс**). В эндотермическом процессе $U > 0$, а в экзотермическом $U < 0$.

В изобарном процессе единственным видом работы является работа расширения.

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

$$H = U + pV, \text{ то } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

H – энтальпия. Любое вещество обладает определённым теплосодержанием (энтальпией). Энтальпия является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании. Энтальпия – функция состояния системы.

$$H_{p-ции} = H_{\text{прод. р-ции}} - H_{\text{исх. в-в}}$$

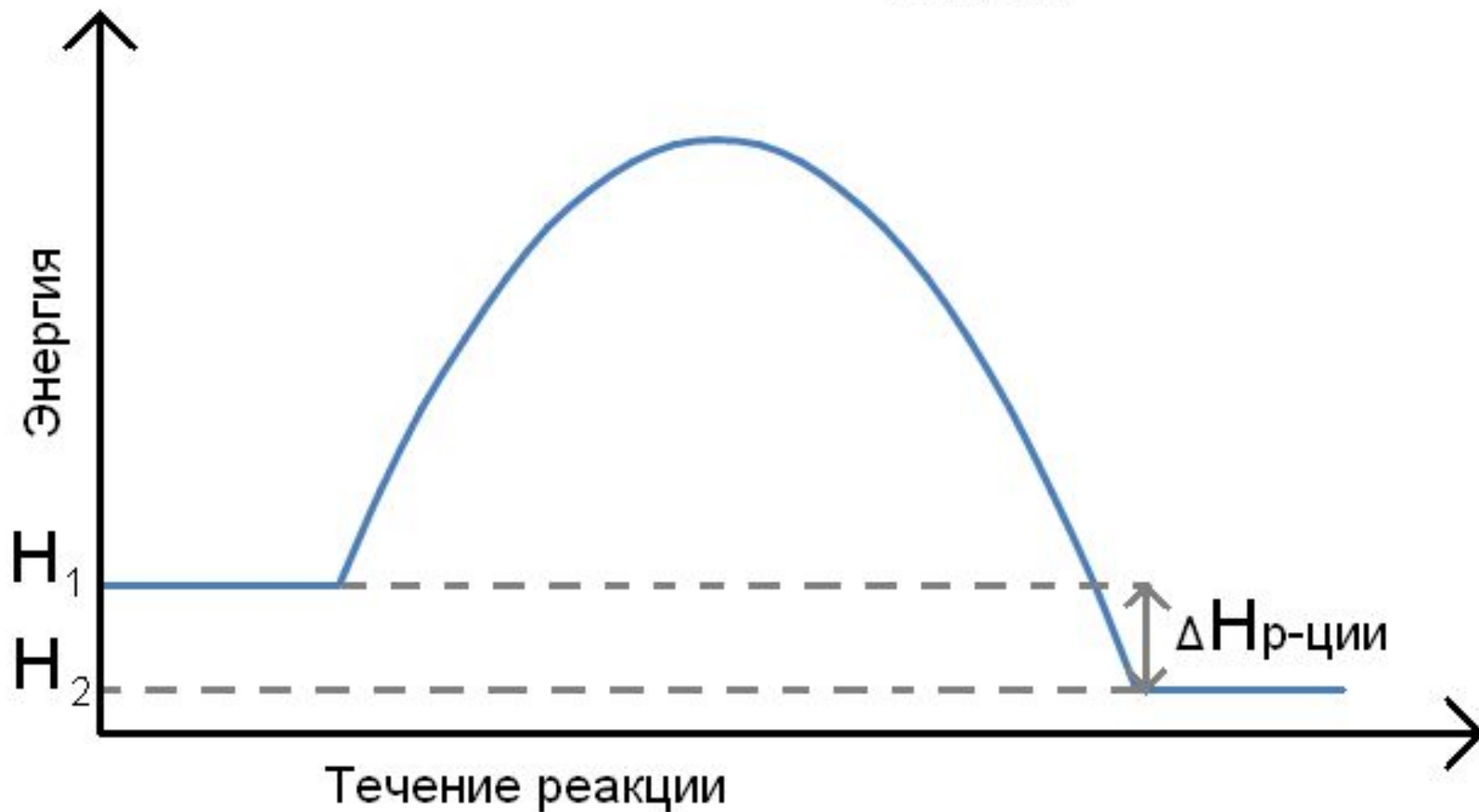
$$H_1 > H_2, \text{ то } \Delta H = (H_2 - H_1) < 0 \quad \text{экзотермическая реакция}$$

$$H_2 > H_1, \text{ то } \Delta H > 0 \quad \text{эндотермическая реакция}$$

Экзотермическая реакция

$$H_1 > H_2$$

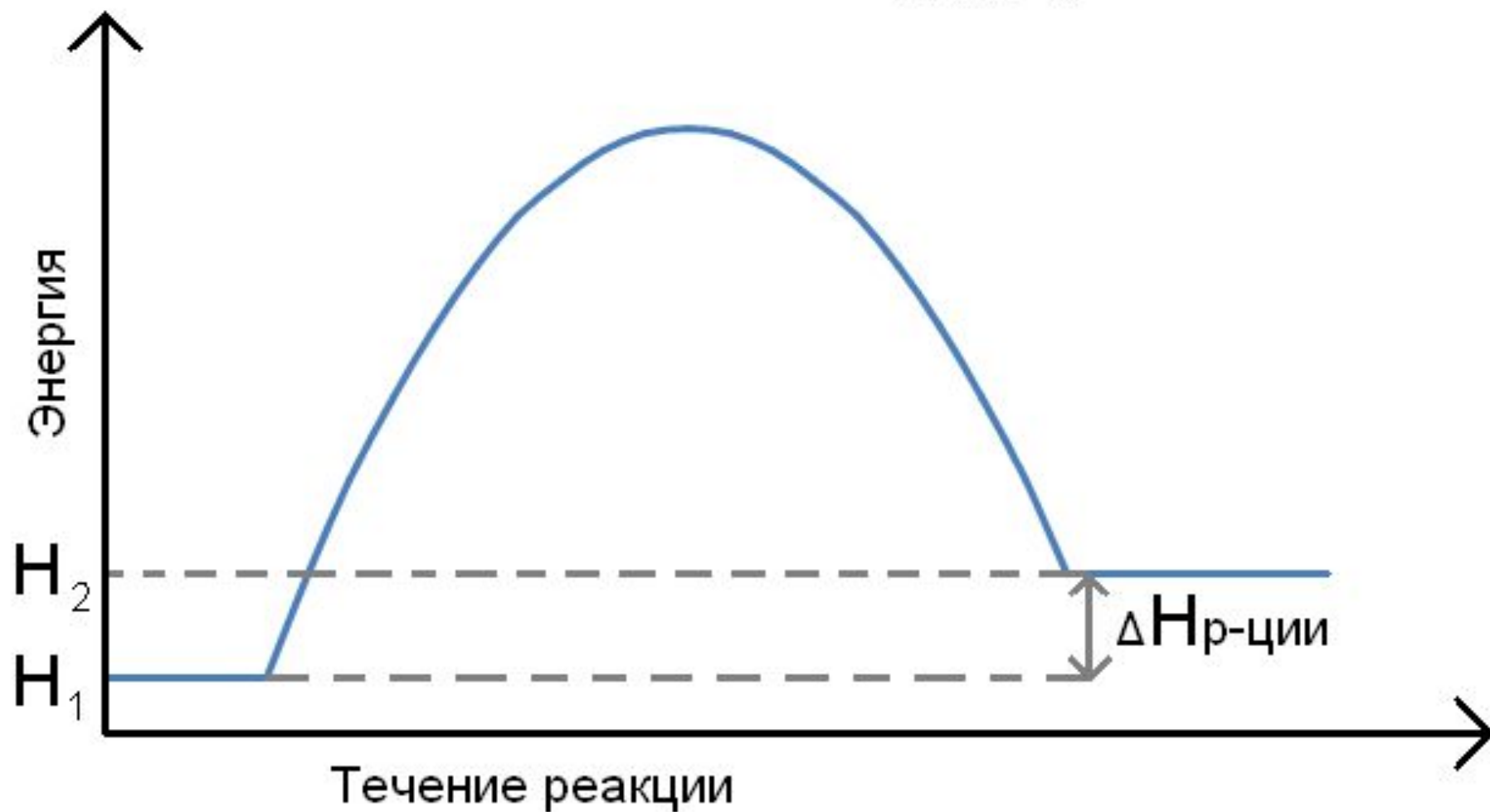
$$\Delta H < 0$$



Эндотермическая реакция

$$H_2 > H_1$$

$$\Delta H > 0$$



$t = 25^{\circ}\text{C}$ (298.15 K), $P = 1$ атм (101325 Па), $V = 1$ моль - стандартные условия
 H° стандартное изменение энтальпии.

▲ $H^{\circ}_{\text{х.р.}}$ – стандартная энтальпия химической реакции.

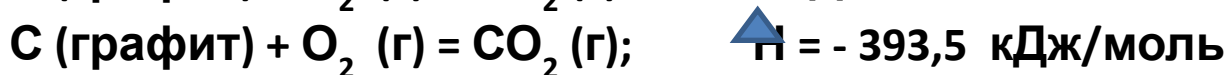
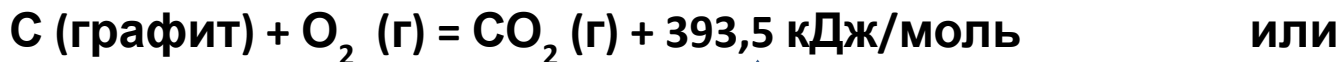
▲ $H^{\circ}_{\text{обр.}}$ – стандартная энтальпия образования вещества.

▲ $H^{\circ}(\text{O}_2)_{\text{обр.}} = 0$, ▲ $H^{\circ}(\text{C}_{\text{графит}})_{\text{обр.}} = 0$ ▲ $H^{\circ}(\text{CO}_2(\text{г}))_{\text{обр.}} = -393,5$ кДж/моль

▲ $H^{\circ}_{\text{сгор.}}$ - стандартная энтальпия сгорания вещества.

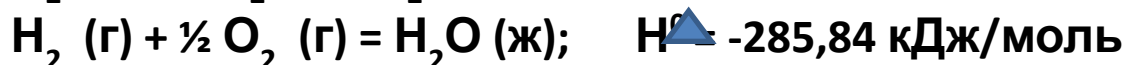
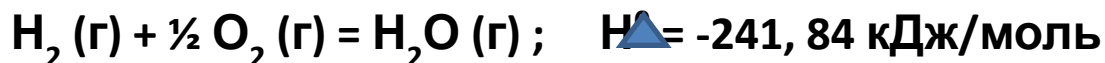
▲ $H^{\circ}(\text{C}_{\text{графит}})_{\text{сгор.}} = -393,5$ кДж/моль ▲ $H^{\circ}(\text{CO}_2(\text{г}))_{\text{сгор.}} = 0$ кДж/моль

$$Q_{\text{х.р.}} = - \Delta H_{\text{х.р.}}$$



$$1 \text{ кКал} = 4,1868 \text{ кДж}$$

▲ $H^{\circ}_{\text{фаз.переход.}}$ - стандартная энтальпия фазового перехода.



Теплота (энтальпия) образования

Теплотой (энтальпией) образования называется тепловой эффект (энтальпия) образования одного моля данного соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.



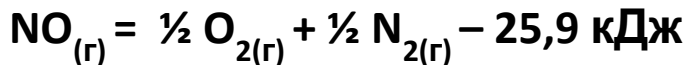
$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{CaO})_{\text{ТВ}} = -635,1 \text{ Кдж/моль}$ – стандартная теплота образования $\text{CaO}_{\text{ТВ}}$

Стандартная теплота (энтальпия) сгорания

$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}$

Называют теплоту, выделяющуюся при сгорании в атмосфере кислорода одного моля вещества при стандартном давлении до устойчивых оксидов.

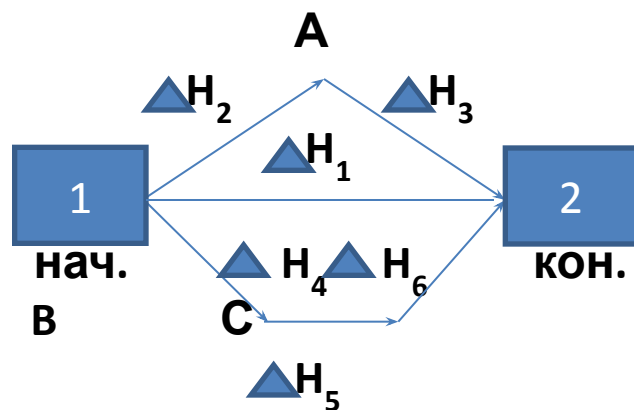
Эндотермические реакции: реакции распада химических соединений на простые вещества.



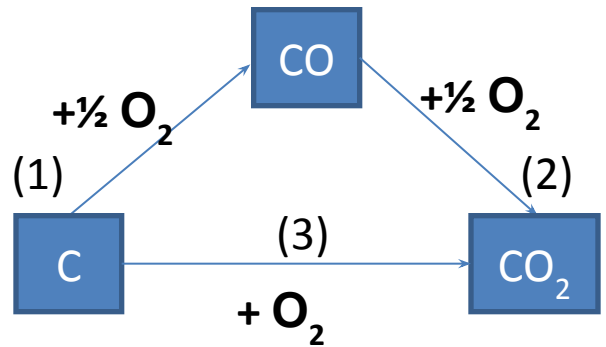
Образование оксида азота (II) из азота и кислорода.

Теоретическую основу термодинамики составляет закон, открытый в 1840 году русским учёным, академиком Германом Ивановичем Гессом, по которому тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных стадий, а зависит только от исходного и конечного состояния её участников.

Тепловой эффект (энтальпия) одного ряда последовательных химических реакций равен тепловому эффекту (энтальпии) любого другого ряда реакций с теми же самыми исходными веществами и конечными продуктами.



Следствием закона является то, что с термохимическими уравнениями можно производить некоторые алгебраические действия – складывать и вычитать уравнения, переносить и сокращать одинаковые члены уравнения.



- 1) $C \text{ (графит)} + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_{(г)}; \blacktriangle H^0_1 = ?$
- 2) $CO_{(г)} + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_{2(г)}; \blacktriangle H^0_2 = - 283 \text{ кДж/моль}$
- 3) $C \text{ (графит)} + O \longrightarrow CO_{2(г)}; \blacktriangle H^0_3 = - 393,5 \text{ кДж/моль}$

$(1) + (2) = (3)$

$(1) = (3) - (2)$

$\blacktriangle H^0_1 = - 110,5 \text{ кДж/моль}$

Следствия из закона

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{\text{прям.}} &= - \Delta H^0_{\text{обрат.}} \\ \Delta H^0_{\text{х.р.}} &= \sum_i \Delta H^0_{\text{обр(прод.)}} - \sum_j \Delta H^0_{\text{обр(исх.)}} \end{aligned}$$

Гесса:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum_j \Delta H^0_{\text{сг(исх.)}} - \sum_j \Delta H^0_{\text{сг(прод.)}}$$

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum_j \Delta H^0_{\text{сг(исх.)}} - \sum_j \Delta H^0_{\text{сг(прод.)}}$$

Направленность химической реакции.

Второй закон термодинамики определяет движущую силу самопроизвольно совершающихся в природе процессов, в т.ч. химических реакций путём рассмотрения ещё одной функции состояния – энтропии (S). В середине XIX века Бертло и Томсон постулировали, что самопроизвольно происходят только экзотермические процессы, т.е. движущей является тепловой эффект реакции.

Противоречия: самопроизвольно протекающие эндотермические процессы, обратимые реакции, существование в природе процессов, которые не сопровождаются изменением энергии.

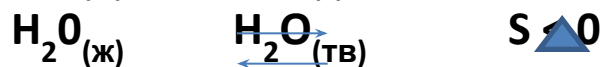
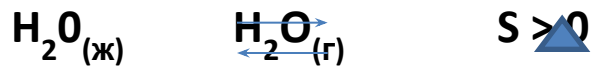
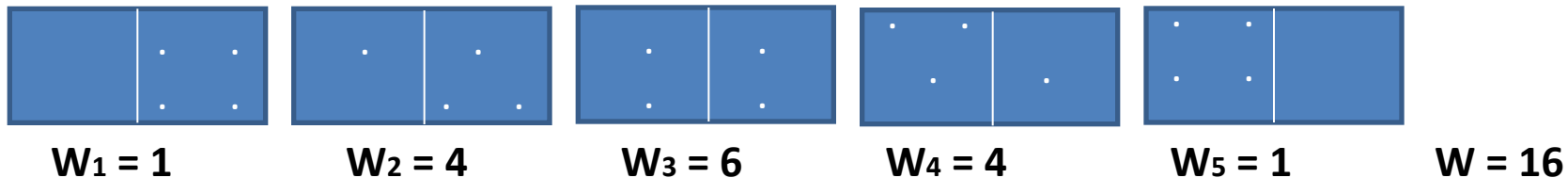
Самопроизвольный процесс, проходящий без изменения энергетического запаса системы, совершается только в направлении, при котором система переходит в более вероятное состояние. Мерой вероятности данного состояния вещества или системы является термодинамическая функция состояния системы – энтропия(S).

$$S = k \cdot \ln W, \text{ где}$$

$$S \rightarrow Q/T$$

W – термодинамическая вероятность, k – постоянная Больцмана.

$$k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/моль}$$



$$S = k \cdot \ln W \quad S = [\text{Дж/К*моль}]$$

$$S_{г} \gg S_{ж} \gg S_{тв}$$



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

Самопроизвольный процесс: $W_2 > W_1$ следовательно, $S > 0$ (для изолированных систем)

Второй закон термодинамики : в изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает.

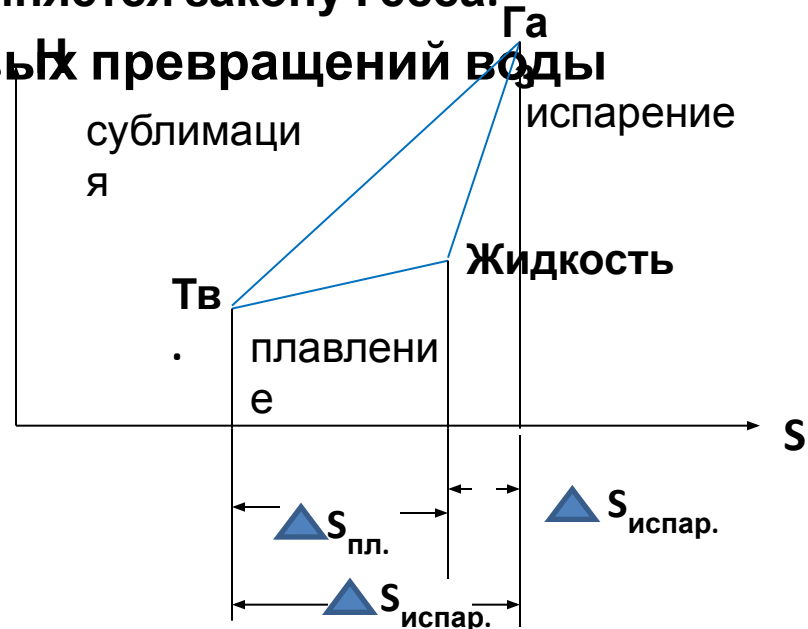
Другая формулировка:

Состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым для изолированной системы (формулировка Ферми).

Энтропия, как и энергия, не относится к измеряемым величинам. Её можно только рассчитать. Для вычислений нужно пользоваться табличными данными стандартных энтропий веществ (S^0). Изменение энтропии, как и изменение энтальпии подчиняется закону Гесса.

Энтропия фазовых превращений воды

H ₂ O состояние	S^0 , Дж/К моль
Газ (пар)	189
Жидкость	70
Кристалл (лед)	41



$$H^0_{\text{субл.}} = H^0_{\text{пл.}} + H^0_{\text{испар.}}$$

$$S^0_{\text{субл.}} = S^0_{\text{пл.}} + S^0_{\text{испар.}}$$

$$S^0_{\text{х.р.}} = \sum_j S^0_{\text{прод.}} - \sum_j S^0_{\text{исх.}}$$

Свободная энергия.

G [кДж/моль] – свободная энергия, энергия Гиббса, изобарно-изотермический потенциал.

$$(2) \quad G = H - T S \quad \text{II закон термодинамики}$$

$$G = G_2 - G_1$$

G_1

G_2

(1)

(2)

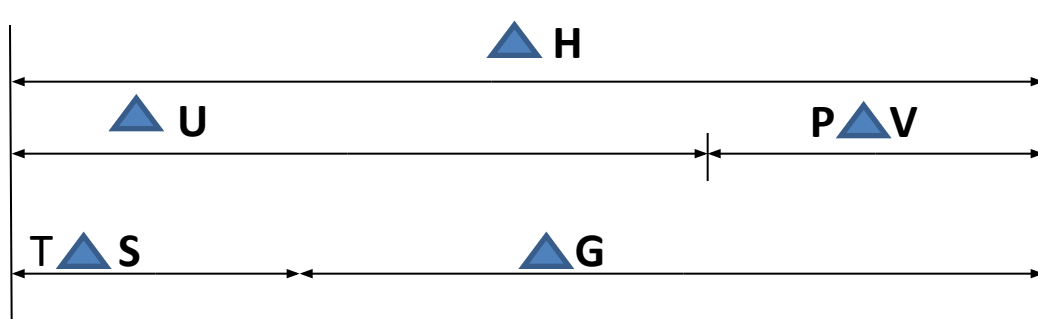
$$(1) \quad H = U + p \cdot V \quad \text{I закон термодинамики}$$

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S$$

$G = 0$ - система в равновесии

$G < 0$ - самопроизвольный процесс

$G > 0$ - термодинамическая невозможность



Из уравнения $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ видно, что знак ΔG зависит от относительных величин ΔH и $T \Delta S$.

1) $\Delta H < 0$, $\Delta S = 0$, то $\Delta G < 0$

2) $\Delta S = 0$, $\Delta H > 0$, то $\Delta G > 0$

3) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$

I. $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$

II. $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$

III. $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ } знак ΔG зависит от соотношения
 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ } членов ΔH и $T \Delta S$

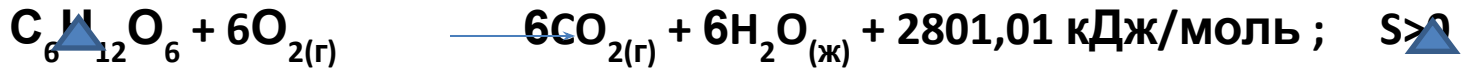
При высоких T $\Delta G \approx \Delta H$

При низких T $\Delta G \approx -T \Delta S$

$$G^0_{\text{пр.}} = \sum i^0_{\text{бр.}} (\text{прод. р-ции}) - \sum G^0_{\text{обр.}} (\text{исх. в-в.})$$

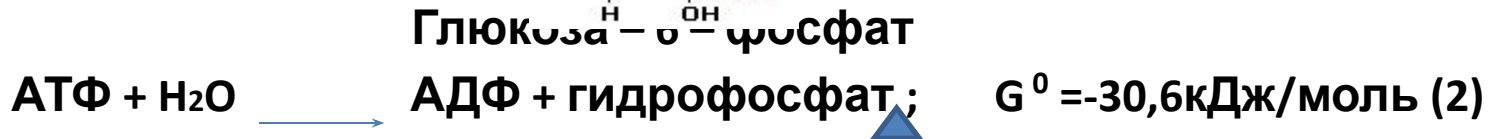
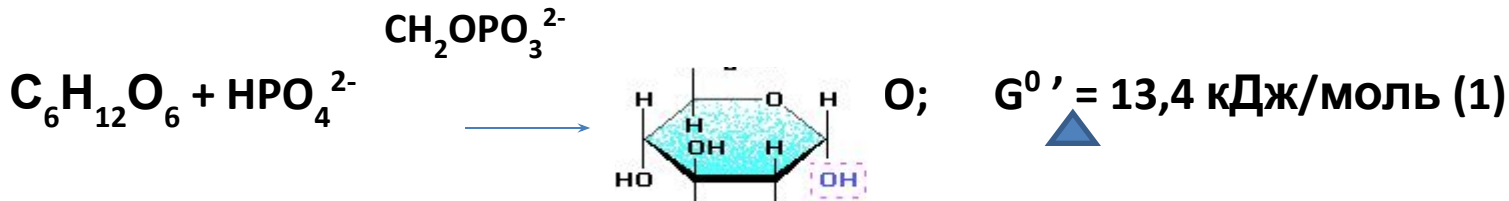
$\Delta G < 0$ – экзергонический процесс

$\Delta G > 0$ – эндергонический процесс



$$G^0 = -2879.01 \text{ кДж/моль}$$

В биологических системах эндергонические процессы сопряжены с экзергоническими :



Энергетическая ценность продуктов:

Жиры 37,7 – 39,8 кДж/г (9 – 9,5 ккал/г)

Углеводы 16,5 – 17,2 кДж/г (4,0 – 4,1 ккал/г)

Белки 16,5 – 17,02 кДж/г (4,0 – 4,1 ккал/г)

Суточная потребность человека в энергии:

8400 – 11700 кДж (2000 – 2800 ккал) – при лёгкой работе

12500 – 15100 кДж (3000 – 3600 ккал) – при умеренной и напряжённой мышечной работе

16700 – 20900 кДж (4000 – 5000 ккал) – при тяжёлом физическом труде

До 30100 кДж (до 7200 ккал) – при особо тяжёлом труде