

## Лекція 7. Фізична хімія і медицина

### Основи фізичної хімії

1. Основні поняття хімічної термодинаміки.
2. Перший закон термодинаміки. Ентальпія.
3. Третій і Другий закони термодинаміки. Ентропія.
4. Умови самочинного перебігу хімічної реакції. Енергія Гіббса.
5. Основи термохімії.
6. Поняття про біоенергетику.

#### 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Перетворення енергії в організмі відбувається в результаті перебігу різних хімічних реакцій. Такі процеси вивчає біоенергетика, яка є розділом хімічної термодинаміки, яка, в свою чергу, є розділом фізичної хімії. Хімічна термодинаміка досліджує енергетичні ефекти хімічних реакцій і напрямки їх самочинного перебігу. Знання основ термодинаміки дозволяє вивчати окремі процеси в біологічних системах без їх експериментального проведення, за її допомогою формується наукове уявлення про енергетичний баланс живого організму, встановлюються зв'язки між енергетичною цінністю продуктів харчування та енергетичними затратами людського організму. До основних понять хімічної термодинаміки відносять «систему» та поняття, пов'язані з нею.

**Термодинамічна система** – будь-який об'єкт природи, який складається з достатньо великої кількості молекул (структурних частинок), який можна (реально чи уявно) виокремити з навколишнього середовища для вивчення термодинамічними методами.

Наприклад, системою є реакційна суміш у колбі або пробірці, кристал речовини, і навіть уявно виділена певна частина вказаних об'єктів. Термодинамічні системи за характером обміну речовиною та енергією з навколишнім середовищем поділяють на три типи: відкриті, закриті, ізолювані. Відкриті обмінюються з навколишнім середовищем як речовиною, так і енергією (рис.1 а, 2). Прикладами таких систем є клітина, живий організм.



**Рис. 1** – Термодинамічні системи: а) відкрита, б) закрита, в) ізолювана

Закриті обмінюються з навколишнім середовищем лише енергією (рис.1б, 3). Ізолювані не обмінюються з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією. Зазвичай вважається, що абсолютно ізолюваних систем не існує, але у грубому наближенні як приклад ізолюваної системи можна навести термос – за умови, що спостереження за ним ведеться дуже короткий проміжок часу (рис. 1в, 4).



Рис.2 – Приклади відкритих термодинамічних систем



Рис. 3 – Приклади закритих термодинамічних систем



Рис. 4 – Приклади умовно ізольованих систем

Фактично повністю ізольованих систем не існує, проте саме в них ідеально виконуються закони термодинаміки, які будуть розняті нижче. Також слід розуміти, що термодинамічному опису підлягає лише така система, яка складається із значної кількості частинок.

Термодинамічні системи також поділяють за фазовим складом на дві групи: гомогенні та гетерогенні. Гомогенні системи складаються з однієї фази, а гетерогенні – з двох і більшого числа фаз (рис. 5,6). Прикладом гомогенної системи є плазма крові, а гетерогенної – кров, тобто плазма з клітинами еритроцитами та лейкоцитами.

**Фаза** – сукупність всіх гомогенних частин системи, однакових за складом і за властивостями, які відокремлені від інших частин системи поверхнею поділу. Всередині кожної

фази властивості можуть змінюватися безперервно, проте на межі поділу фаз властивості змінюються стрибкоподібно.



Рис. 5 – Приклади гомогенних систем: а) суміш газів; б) водні розчини



Рис. 6 – Приклади гетерогенних систем: а) рідина-газ; б) рідина-рідина; в) рідина-тверда фаза

Стан системи описується за допомогою фізичних величин, які називаються термодинамічними параметрами.

**Термодинамічні параметри** – це певні характеристики, що мають важливі відмінні ознаки: змінювання їх величин призводить до зміни стану всієї системи. До термодинамічних параметрів системи відносять такі як: тиск, температура, концентрація, загальний об'єм, маса. Термодинамічна система може перебувати у рівноважному або нерівноважному стані. Рівноважним є такий термодинамічний стан, коли термодинамічні параметри однакові в усіх точках системи і не змінюються самочинно (без затрати роботи) у часі, при цьому також не відбувається переносу речовини та енергії через систему. Нерівноважним є такий стан системи, якщо за відсутності будь-якої дії параметри її стану не змінюються. Якщо незмінність параметрів системи в часі підтримується за допомогою певного зовнішнього процесу, то стан системи називається стаціонарним. Рівноважний стан системи є найстійкішим, тому будь-яка ізольована система з часом переходить у рівноважний стан і самочинно вийти з нього не може.

Перехід системи з одного стану в інший, при якому змінюються термодинамічні параметри, називається **термодинамічним процесом**. Залежно від сталості певних параметрів термодинамічні процеси поділяються на такі типи: **ізобаричні** (тиск не змінюється,  $P = \text{const}$ ); **ізохоричні** (об'єм  $V = \text{const}$ ); **ізотермічні** (температура  $T = \text{const}$ ); **адіабатичні** (теплота  $Q = \text{const}$ ). За умови сталості двох параметрів процес належить до комбінованих; це відбувається в його назві, наприклад, ізобарно-ізотермічний процес, якщо  $P, T = \text{const}$ .

Термодинамічні властивості системи виражаються за допомогою спеціальних функцій стану, або характеристичних функцій, які мають дві основні особливості:

- їх значення не залежать від способу (або шляху) досягнення даного стану системи, а визначаються лише станом самої системи, який описується за допомогою термодинамічних параметрів. Тому змінення термодинамічних функцій дорівнює різниці між значеннями

термодинамічних параметрів у кінцевому і вихідному станах системи (змінення позначають грецькою буквою  $\Delta$  – дельта);

- значення характеристичних функцій залежать від кількості (або маси) речовини, тому їх відносять до одного моля речовини.

Найчастіше застосовуються такі функції стану: внутрішня енергія  $U$ , ентальпія  $H$ , ентропія  $S$  та енергія Гіббса  $G$ .

## 2. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТАЛЬПІЯ

Перший закон термодинаміки – одна з форм закону збереження енергії і має декілька формулювань:

- енергія не створюється і не знищується;
- неможливо створити вічний двигун першого роду;
- у будь-якій ізольованій системі загальна кількість енергії не змінюється;
- теплота  $Q$ , підведена до системи, витрачається на змінення внутрішньої енергії  $\Delta U$  і здійснення роботи  $A$ :

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

Робота, яка виконується системою, часто призводить до її розширення. Якщо система не виконує іншої роботи, то роботу розширення можна розрахувати, скориставшись рівнянням:

$$A = p\Delta V.$$

Якщо в системі відбувається хімічна реакція, яка не призводить до зміни об'єму, тобто  $\Delta V = 0$ , то і робота, що виконується такою системою, також дорівнює нулю. В такому випадку вся поглинена системою теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи:

$$Q_V = \Delta U.$$

Частіше відбуваються реакції за умов сталого тиску. Такими є всі реакції, що виконуються у відкритому лабораторному посуді, також всі природні процеси, що відбуваються на поверхні Землі. Під час таких реакцій тиск не змінюється і дорівнює атмосферному (101,3 кПа). У процесах, що відбуваються з умови сталого тиску, вся теплота, підведена до системи витрачається не тільки на збільшення внутрішньої енергії, але й на здійснення роботи  $A = p\Delta V$ , внаслідок якої збільшується об'єм системи:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V.$$

де  $P$  – зовнішній тиск,  $\Delta V = V_2 - V_1$  – змінення об'єму системи від початкового  $V_1$  до кінцевого  $V_2$ . З урахуванням цього отримуємо:

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

Сума  $(U + P \cdot V)$  позначається через  $H$  і називається **ентальпією**. Отже, отримуємо вираз:

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

$$Q_p = \Delta H$$

Тепловий ефект ізобаричного процесу – хімічної реакції, яка відбувається за умови сталого тиску - дорівнює зміненню ентальпії (спрощено теплоти або ентальпії процесу).

**Ентальпія** – це функція стану, що за умов постійного тиску характеризує внутрішню енергію системи та її здатність до виконання роботи.

Як й інші характеристичні функції, ентальпія залежить від кількості речовини, тому її змінення  $\Delta H$  відносять до одного моля і вимірюють у [кДж/моль].

Якщо реагенти і продукти реакції перебувають у стандартному стані, то тепловий ефект реакції називається **стандартною ентальпією хімічної реакції**.

**Стандартними умовами вважаються:**  $T = 298 \text{ K}$  (або  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) і  $P = 101325 \text{ Па}$  (101,3 кПа).

Для більшості хімічних реакцій змінення теплового ефекту відносно невелике, тому для його розрахунків можна знехтувати залежністю  $\Delta H$  від температури і вважати що тепловий ефект реакції є сталим, тобто  $\Delta H_T \approx \Delta H_{298}^0$ .

Ентальпію хімічної реакції  $\Delta H_{x,p}$  не слід ототожнювати з теплою  $Q$ , незважаючи на те, що їх чисельні значення можуть співпадати. Величина  $Q$  вказує на кількість теплоти, що виділилася ( $+Q$ ) чи поглинулася ( $-Q$ ) під час реакції за будь-яких умов і при будь-якій

довільній кількості речовини. На відміну від теплоти  $Q$  ентальпія  $\Delta H_T$  віднесена чітко до 1 моля речовини за ізобаричних умов ( $P = \text{const}$ ). Іншою суттєвою відмінністю є знак («+» чи «-») перед величинами  $Q$  і  $\Delta H$ . Величина  $\Delta H_{x.p.}$  характеризує тепловий стан реакційної системи, а  $Q$  – оточуючого середовища. Екзотермічні реакції супроводжуються виділенням теплоти, отже тепловміст у системі зменшується ( $\Delta H_{\text{продуктів}} < \Delta H_{\text{реагентів}}$ ,  $\Delta H_{x.p.} < 0$ ), а в оточуючому середовищі, навпаки, – зростає (+ $Q$ ). А при ендотермічних реакціях спостерігається зворотна залежність: за рахунок поглинання теплоти з оточуючого середовища ентальпія системи зростає ( $\Delta H_{\text{продуктів}} > \Delta H_{\text{реагентів}}$ ,  $\Delta H_{x.p.} > 0$ ), а теплота у середовищі зменшується (- $Q$ ).

Тепловий ефект утворення 1 моль речовини із простих сполук називається **ентальпією**, або **теплотою утворення цієї речовини**.

Ентальпію утворення позначають  $\Delta H_{\text{утв}}^0$  або  $\Delta H_{\text{f}}^0$ , де індекс **f** походить від початкової букви англійського слова *formation*.

Ентальпію утворення простих речовин, стійких за стандартних умов: температури 298 К та тиску 101,3 кПа, вважають такою, що дорівнює нулю:

$$\Delta H_{\text{утв}}^0 (\text{простої речовини}) = 0.$$

Якщо одна й та сама проста речовина може перебувати у різних станах, то нульове значення  $\Delta H_{\text{f}}$  має фаза або модифікація, найстійкіша за стандартних умов, наприклад, газоподібний кисень, рідкий бром, білий фосфор, біле олово, ромбічна сірка.

Теплові ефекти реакцій утворення речовин за стандартних умов називаються **стандартними ентальпіями утворення**  $\Delta H_{\text{утв},298}^0$ , (або  $\Delta H_{\text{f},298}^0$ ). Значення стандартних ентальпій утворення ( $\Delta H_{\text{f},298}^0$ ) для декількох тисяч сполук наводяться у термохімічних довідниках.

### 3. ТРЕТІЙ І ДРУГИЙ ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ

При вивченні хімічних процесів надзвичайно важливо оцінити принципову можливість чи неможливість їх перебігу, а також напрямок і межі самочинного перебігу реакцій за даних умов.

**Самочинними** називаються такі процеси, що перебігають без підведення енергії ззовні. Прикладами таких самочинних фізичних процесів можна є передавання теплоти від нагрітого тіла холодному здатність молекул газу займати весь об'єм посудини а хімічних реакції – утворення іржі на металах, розчинення солі у воді тощо.

Рушійними силами самочинного перебігу процесів є два чинника:

- прагнення системи до мінімуму енергії (**ентальпійний чинник**);
- прагнення системи до досягнення найбільш імовірного за даних умов стану (**ентропійний чинник**).

Дія **ентальпійного чинника**, виявляється у змінненні ентальпії. Це пояснюється так: під час будь-якої хімічної реакції відбувається розрив зв'язків у реагентах, який потребує витрати енергії, і одночасно – утворення нових зв'язків у продуктах реакції, яке супроводжується виділенням енергії. Зрозуміло, що самочинно процес буде перебігати з більшою імовірністю у тому випадку, коли витрата енергії на руйнування зв'язків компенсується вирашем енергії при їх утворенні. Іншими словами, якщо енергії виділяється більше, ніж витрачається, тобто  $\Delta H_{x.p.} < 0$ .

Дійсно, безліч хімічних реакцій відбувається самочинно з виділенням енергії і зниженням тепловмісту системи (екзотермічні процеси,  $\Delta H < 0$ ). Виходячи із спостережень, Берто (1867 р.) сформулював свою гіпотезу, відому нині як:

**Принцип самочинного перебігу хімічних реакцій:** самочинно перебігають лише ті процеси, що супроводжуються виділенням теплоти.

Проте, досвід свідчить, що умова  $\Delta H < 0$  не може бути вичерпним критерієм, оскільки існують і самочинні ендотермічні процеси, у яких  $\Delta H > 0$  (наприклад, розчинення  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і  $\text{KCl}$  у воді), і навпаки, деякі екзотермічні реакції за стандартних умов не здійснюються, наприклад, синтез амоніаку  $\text{NH}_3$ .



У такому разі що ж може служити рушійною силою ендотермічних реакцій і тих процесів, що не супроводжуються тепловими ефектами? Уявімо простий дослід (рис. 8). Якщо через отвір сполучити дві посудини – з бурим газом  $\text{NO}_2$  і безбарвним азотом  $\text{N}_2$ , що перебувають за однакових умов (температури, тиску), то через деякий час забарвлення в обох посудинах зрівнюється. Оскільки між газами  $\text{NO}_2$  і  $\text{N}_2$  не відбувається взаємодії (зв'язки не руйнуються і не утворюються), то тепловий ефект відсутній,  $\Delta H=0$ . З цього випливає, що, ентальпійний чинник не є рушійною силою такого процесу.

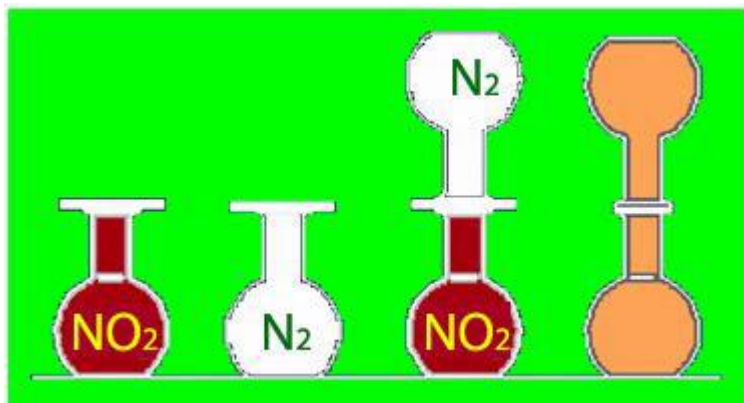


Рис 8 – Несамочинне змішування бурого газу  $\text{NO}_2$  і безбарвного азоту  $\text{N}_2$

Отже, крім ентальпійного чинника, існує й інша рушійна сила самочинного перебігу процесів – це здатність частинок (молекул, йонів, атомів) до хаотичного руху, внаслідок якого система набуває *найбільш імовірного стану* і переходить із більш упорядкованого стану (індивідуальні гази) у менш упорядкований (суміш газів). Імовірність зворотного переходу в упорядкований стан, коли суміш газів самочинно розподіляється на індивідуальні гази, практично дорівнює нулю. Тому що такий процес потребує затрати енергії ззовні.

Описаний дослід є спрощеною ілюстрацією до загального закону природи, згідно з яким **статистичні системи** (тобто такі, що складаються з величезної кількості частинок) **завжди прагнуть досягти найбільш неупорядкованого стану**. Для оцінки ступеня неупорядкованості системи введено спеціальну термодинамічну функцію – ентропію  $S$ .

**Ентропія** – це термодинамічна функція, яка є мірою неупорядкованості і характеризує відносну імовірність стану системи.

Основною властивістю ентропії є її збільшення ( $\Delta S > 0$ ) у будь-якій закритій системі, що змінює свій стан у напрямку рівноваги, якій притаманні максимальна неупорядкованість частинок і найбільші значення ентропії ( $\Delta S_{\text{рівноваги}} = 0$ ).

**Третій закон термодинаміки:** при абсолютному нулі (0 K, або  $-273^\circ\text{C}$ ) ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю. При підвищенні температури зростає енергія та швидкість руху частинок, збільшується кількість мікростанів, тому підвищується термодинамічна імовірність і, відповідно, ентропія (рис. 9). При переході речовини із одного агрегатного стану в інший різко змінюється неупорядкованість системи, тому ентропія змінюється стрибкоподібно ( $\Delta S_{\text{плавл}}$ ,  $\Delta S_{\text{кип}}$ ).

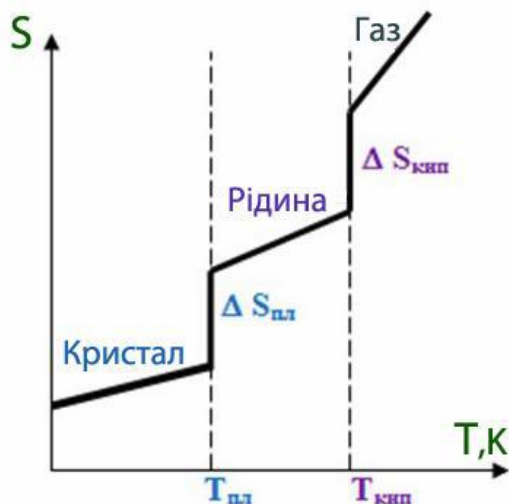
Значення ентропії складним чином відображує всю сукупність властивостей сполуки. На величину ентропії речовин впливають різні чинники:

- *агрегатний стан*. Ентропія зростає при переході із твердого стану в рідкий, і особливо, у газоподібний;

- *молекулярна маса*. Ентропія збільшується із зростанням молекулярної маси у ряді близьких за властивостями речовин, наприклад, для атомарного і молекулярного кисню та озону:

$$S^0_{298}(\text{O}) = 161 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}; S^0_{298}(\text{O}_2) = 205 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}; S^0_{298}(\text{O}_3) = 239 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K};$$

- *будова твердого тіла*. Ентропія речовини з більш упорядкованою кристалічною граткою нижча за ентропію тієї самої речовини з менш упорядкованою кристалічною структурою, а ентропія речовини в аморфному стані вища, ніж ентропія цієї речовини у кристалічному стані;
- *ізотопний склад*, наприклад, для важкої і звичайної води:  $S^0_{298}(\text{D}_2\text{O}) > S^0_{298}(\text{H}_2\text{O})$ ;
- *будова молекул*, наприклад, ентропія ізомерів нормальної будови менше, ніж розгалуженої:  $S^0_{298}(\text{ізобутану}) < S^0_{298}(\text{н-бутану})$ .



**Рис. 9** – Характер змінення ентропії ( $\Delta S$ ) речовини під час фазових перетворень при підвищенні температури

З поняттям *ентропія* пов'язаний другий закон термодинаміки, що має декілька формулювань. Для систем, у яких відсутній енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем, він формулюється так:

**Другий закон термодинаміки:** в ізольованих системах самочинно перебігають тільки ті процеси, що супроводжуються зростанням ентропії.

Другий закон термодинаміки не є абсолютним законом природи, подібно до першого закону, а має *статистичний характер*, тобто поширюється лише на системи, які складаються з великої кількості частинок.

Хімічні реакції, які у більшості випадків відбуваються в неізольованих системах, не підлягають другому закону термодинаміки. Частина процесів відбувається зі зменшенням ентропії і супроводжується зменшенням внутрішньої енергії (тепловий ефект) завдяки тому, що система обмінюється енергією з оточуючим середовищем. Коли хімічні реакції відбуваються із зменшенням ентропії, то зростає ентропія оточуючого середовища. Наприклад, хімічні реакції в організмі будь-якої живої істоти супроводжуються зменшенням ентропії, тому що зменшується впорядкованість системи. Але організм одержує енергію з навколишнього середовища (повітря, їжа), внаслідок чого зростає ентропія саме оточуючого середовища.

Під час перебігу хімічних реакцій система обмінюється енергією з оточуючим середовищем, тобто вона не є ізольованою. При цьому, як правило, змінюються і ентропія і ентальпія.

Отже, в хімічних реакціях виявляються дві тенденції. Перша пов'язана з прагненням системи до утворення міцних зв'язків між частинками і виникнення більш складних сполук, що супроводжується зниженням внутрішньої енергії системи. За ізобарно-ізотермічних умов це характеризується *ентальпійним чинником* і виражається через  $\Delta H$  (кДж/моль). Друга тенденція виявляється у прагненні до розкладу частинок, до безладу і зростання ентропії. Ця тенденція характеризується *ентропійним чинником* і кількісно виражається добутком абсолютної температури на ентропію  $T \cdot \Delta S$  (кДж/моль).

#### 4. УМОВИ САМОЧИННОГО ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ. ЕНЕРГІЯ ГІББСА

Ентальпійний і ентропійний чинники, що відображають дві протилежні тенденції, не можуть бути вичерпним критерієм самочинного перебігу процесів. Для ізобарно-ізотермічних процесів їх об'єднує функція, яка називається *енергією Гіббса* ( $\Delta G$ ) і дорівнює:

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

Енергія Гіббса вимірюється в [кДж/моль]. Наведене рівняння можна також записати у вигляді:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S.$$

Отже, ентальпія хімічної реакції містить дві частини. Перший член рівняння ( $\Delta G$ ) дорівнює максимальній роботі  $A_p^{\max}$ , яку може виконати система при рівноважному проведенні процесу за ізобарно-ізотермічних умов, тобто

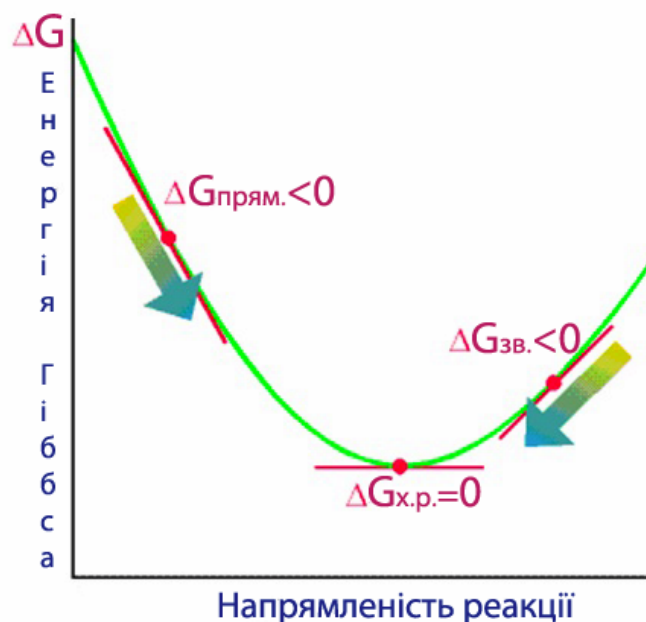
*Енергія Гіббса* – це частина енергетичного ефекту хімічної реакції, яку можна перетворити в роботу:

$$-\Delta G = A_p^{\max}.$$

Знак мінус позначає, що система здатна виконати роботу над оточуючим середовищем тільки за рахунок зменшення енергії Гіббса внаслідок реакції. Оскільки енергію Гіббса можна перетворити у роботу, то її іноді називають *вільною енергією*.

Другий член правої частини рівняння – ентропійний чинник – являє собою частину енергетичного ефекту, яку неможливо перетворити у роботу. Ця частина розсіюється у оточуюче середовище у вигляді теплоти, тому ентропійний чинник  $T\Delta S$  називають *зв'язаною енергією*.

*Енергія Гіббса  $\Delta G$  є критерієм самочинного перебігу хімічної реакції, тому знак перед чисельним значенням  $\Delta G$  («+» чи «-») дозволяє зробити висновок про принципову можливість чи неможливість самочинного перебігу реакції.*



**Рис 10** – Енергія Гіббса – критерій можливості самочинного перебігу реакцій: пряма реакція відбувається самочинно якщо  $\Delta G < 0$ , і навпаки, при цьому неможливий самочинний перебіг зворотної реакції, для якої  $\Delta G > 0$ . За умови  $\Delta G = 0$  у реакційній системі встановлюється рівновага

1. Зменшення енергії Гіббса ( $\Delta G < 0$ ) свідчить про те, що самочинний перебіг реакції у прямому напрямку за даних умов є *принципово можливим* (рис. 10).
2. Збільшення енергії Гіббса ( $\Delta G > 0$ ) є умовою *неможливості* самочинного перебігу прямої реакції за даних умов.



3. Якщо енергія Гіббса не змінюється ( $\Delta G=0$ ), то можливий самочинний перебіг реакції як у прямому, так і у зворотному напрямку, тобто система перебуває у *стані рівноваги*.

В стані рівноваги енергія Гіббса не змінюється, тому  $\Delta G=0$ . З іншого боку енергія Гіббса визначається рівнянням  $\Delta G=\Delta H-T\cdot\Delta S$ . Порівнюючи обидва рівняння, неважко визначити температуру  $T_{\text{рівн}}$ , при якій настає стан рівноваги  $\Delta G = \Delta H - T_{\text{рівн}} \cdot \Delta S = 0$ ,

тому  $\Delta H = T_{\text{рівн}} \cdot \Delta S$ ,

звідки температура, при якій у системі настає рівновага:

$$T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S$$

За цим рівнянням можна обчислити температуру, вище якої відбувається змінювання знаку енергії Гіббса на протилежний і, як наслідок, змінення напрямку перебігу реакції з прямого на зворотний.

Знак енергії Гіббса  $\Delta G$  дозволяє визначити з достатньою ймовірністю напрямком самочинного перебігу будь-якої реакції за відомими значеннями  $\Delta H$  і  $\Delta S$  при певній температурі. Розглянемо декілька типових випадків (табл. 4).

**Екзотермічні реакції** ( $\Delta H<0$ ) завжди перебігають самочинно у прямому напрямку, якщо внаслідок реакції збільшується кількість молекул газоподібних речовин і, відповідно, зростає ентропія  $\Delta S>0$ . При цьому енергія Гіббса набуває від'ємних значень,

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

Якщо у результаті екзотермічної реакції ( $\Delta H<0$ ) ентропія зменшується ( $\Delta S<0$ ), то за умов низьких температур ентальпійний фактор переважає над ентропійним ( $|\Delta H|>|T\Delta S|$ ) і  $\Delta G<0$ , тобто реакція самочинно перебігає у прямому напрямку. Однак після досягнення рівноважної температури  $T_{\text{рівн}}$  співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів змінюється ( $|\Delta H|\ll|T\Delta S|$ ), а енергія Гіббса набуває додатних значень ( $\Delta G>0$ ), тому стає неможливим самочинний перебіг прямої реакції, але перебігає зворотна реакція.

**Ендотермічна реакція** ( $\Delta H<0$ ), у результаті якої зменшується ентропія ( $\Delta S<0$ ), не може протікати самочинно у прямому напрямку за будь-яких температур, оскільки завжди  $\Delta G>0$ .

Якщо внаслідок ендотермічної реакції ( $\Delta H>0$ ) збільшується ентропія системи ( $\Delta S>0$ ), то за низьких температур, коли  $|\Delta H|>|T\Delta S|$ , самочинно пряма реакція відбуватися не може ( $\Delta G>0$ ), а за високих температур ( $T>T_{\text{рівн}}$ ) пряма реакція перебігає самочинно.

*Змінення енергії Гіббса системи при утворенні одного моля сполуки із простих речовин, стійких при температурі 298 K, називається енергією Гіббса утворення цієї сполуки  $\Delta G_f$ . Енергія Гіббса утворення простих речовин вважається такою, що дорівнює нулю:  $\Delta G_{f(\text{прост.реч.})}=0$ .*

**Таблиця 4** – Встановлення напрямку перебігу реакції

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Напрямок перебігу реакції	Приклад реакції
$\Delta H<0$	$\Delta S>0$	$\Delta G<0$	Перебіг прямої реакції можливий за будь-якої температури	$C_{\text{графіт}} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$
$\Delta H<0$	$\Delta S<0$	$\Delta G<0$ при $T<T_{\text{рівн}}$ $\Delta G>0$ при $T>T_{\text{рівн}}$	Перебіг прямої реакції можливий при низьких температурах, а при високих – зворотної	$CaO + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3$
$\Delta H>0$	$\Delta S<0$	$\Delta G>0$	Перебіг прямої реакції нездійснений за будь-якої температури	$CO \leftarrow C_{\text{графіт}} + \frac{1}{2}O_2$
$\Delta H>0$	$\Delta S>0$	$\Delta G>0$ при $T<T_{\text{рівн}}$ $\Delta G<0$ при $T>T_{\text{рівн}}$	Перебіг прямої реакції можливий при високих температурах, а при низьких – зворотної	$CH_4 + 2H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$

Наприклад, енергія Гіббса утворення амоніаку  $\Delta G_f(NH_{3(г)})$  дорівнює енергії Гіббса реакції  $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3$ .

Якщо речовина і вихідні прості сполуки, з яких вона утворена, перебувають у стандартних станах (див. табл. 2), то енергія Гіббса утворення називається **стандартною енергією Гіббса** даної речовини  $\Delta G_f^0$ .

Як і будь-яка термодинамічна функція, енергія Гіббса є функцією стану, тому її значення не залежать від шляху перебігу процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.

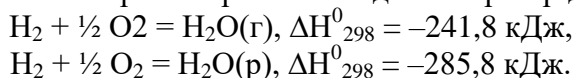
## 5 ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ

**Термохімія** – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень.

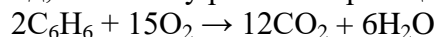
Для термохімічних розрахунків використовують **термохімічні рівняння**.

**Термохімічними** називаються рівняння реакцій, в яких не вказуються агрегатні (чи фазові) стани речовин і тепловий ефект реакції.

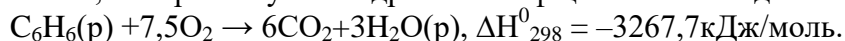
Агрегатний стан або модифікація речовин позначається буквами: *г* – газоподібний, *р* – рідкий, *т* – твердий, *кр* – кристалічний, *р-н* – розчинений. Якщо агрегатні стани речовин для умов реакції очевидні, наприклад  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Al_2O_3$  при 298 К, то їх можна не зазначати. Таким чином, будь-яку хімічну реакцію можна зобразити у вигляді відповідного термохімічного рівняння, наприклад, утворення із простих речовин водяної пари і рідкої води:



Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте *за допомогою коефіцієнтів перед формулами сполук позначають не кількість молекул, а кількість речовини*, тобто  $\Delta H_{298}^0$  відносять до одного моля. У цих рівняннях дозволяється використання дробових коефіцієнтів, щоб теплові ефекти виражалися у кДж/моль переважно для одного з реагентів або продуктів, наприклад, хімічному рівнянню реакції



відповідає термохімічне рівняння, в якому відображається згоряння 1 моль бензену, вказуються агрегатні стани речовин, використовуються дробові коефіцієнти та наводиться тепловий ефект:



Розрахунки за термохімічними рівняннями ґрунтуються на **законі Гесса**: тепловий ефект хімічної реакції за умов сталого тиску і сталої температури не залежить від шляху її перебігу, а залежить лише від природи і фізичного стану вихідних речовин і продуктів реакції.

Якщо уявити, що від реагентів із початкового стану (рис. 11) можна перейти до продуктів реакції у кінцевий стан декількома шляхами через різні проміжні стадії, кожна з яких має власний тепловий ефект  $\Delta H_1, \Delta H_2, \dots, \Delta H_8$ , то відповідно до закону Гесса, тепловий ефект  $\Delta H_1$  прямого переходу від початкового стану в кінцевий пов'язаний з тепловими ефектами інших переходів рівнянням:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = \Delta H_7 + \Delta H_8.$$

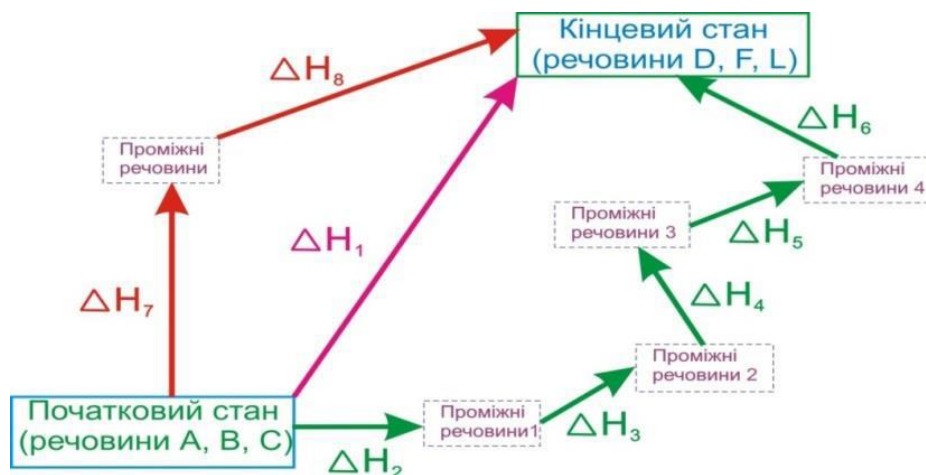


Рисунок 11 – Ілюстрація до закону Гесса для реакції  $A + B + C = D + F + L$

Аналогічна залежність справедлива і для фазових перетворень, наприклад (рис. 12), від твердого стану речовина може перейти у газоподібний внаслідок або безпосередньої сублімації, або послідовного перебігу процесів плавлення і випаровування речовини. При цьому теплові ефекти перетворень співвідносяться згідно із законом Гесса:

$$\Delta H_{\text{сублімації}} = \Delta H_{\text{плавлення}} + \Delta H_{\text{випаровування}}$$

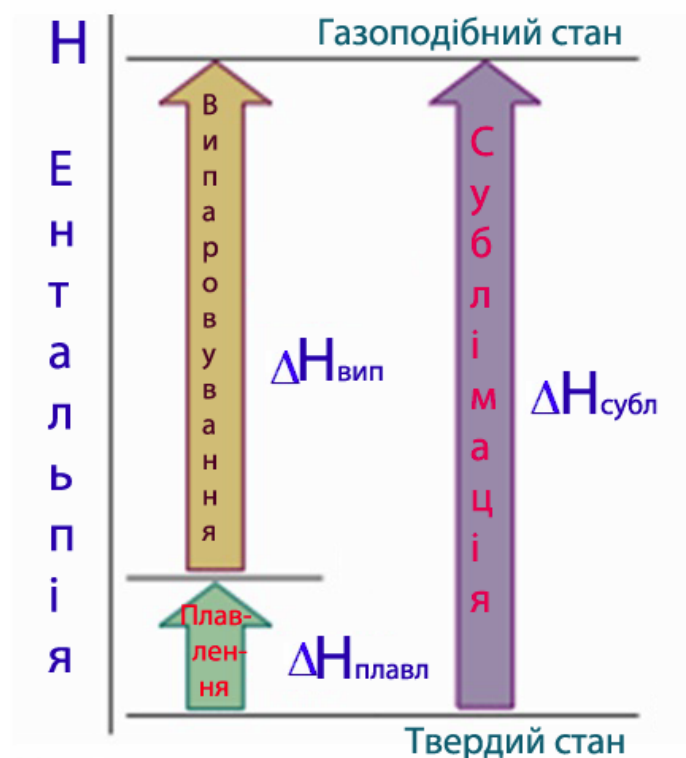
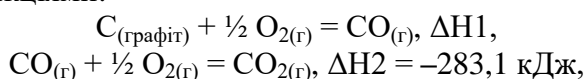
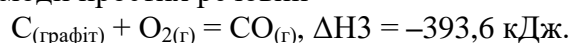


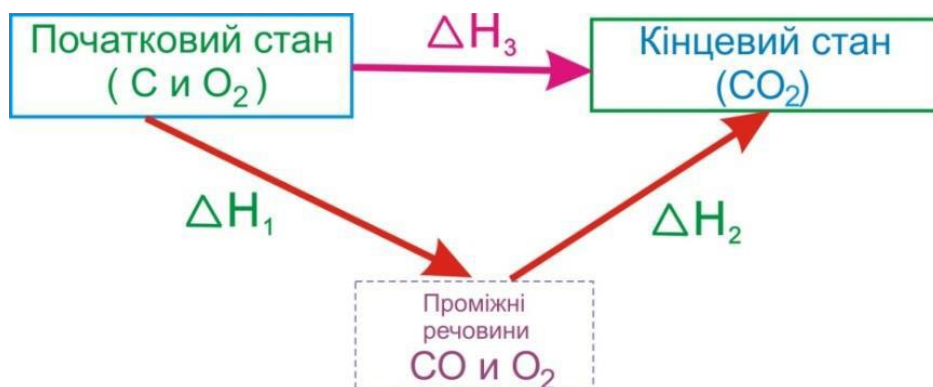
Рис. 12 – Теплові ефекти фазових переходів

Закон Гесса використовують для багатьох хімічних розрахунків, у тому числі для обчислення теплових ефектів реакцій, які технічно складно чи зовсім неможливо встановити експериментально. Наприклад, отримати вуглекислий газ з простих речовин графіту і  $O_2$  можна двома способами (рис.13): або через проміжну стадію утворення  $CO$  і подальшого його доокиснення за такими реакціями:



або при безпосередній взаємодії простих речовин



Рисунок 13 – Теплові ефекти реакцій утворення CO<sub>2</sub> двома способами

Згідно з законом Гесса тепловий ефект утворення CO<sub>2</sub> з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO<sub>2</sub> через проміжну стадію:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

У розглянутій схемі можна експериментально визначити теплові ефекти  $\Delta H_2$  і  $\Delta H_3$ , а тепловий ефект  $\Delta H_1$ , виміряти який надзвичайно складно, обчислюють:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -393,6 - (-283,1) = -110,5 \text{ кДж}.$$

Із закону Гесса випливають важливі наслідки.

**Перший наслідок закону Гесса:** тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, взятому з протилежним знаком (рис.14):

$$\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{зворотн}}.$$

Отже, закон Гесса доводить, що яким би шляхом не перебігала реакція, її тепловий ефект буде однаковим, якщо при цьому не змінюється кінцевий і вихідний стани системи.

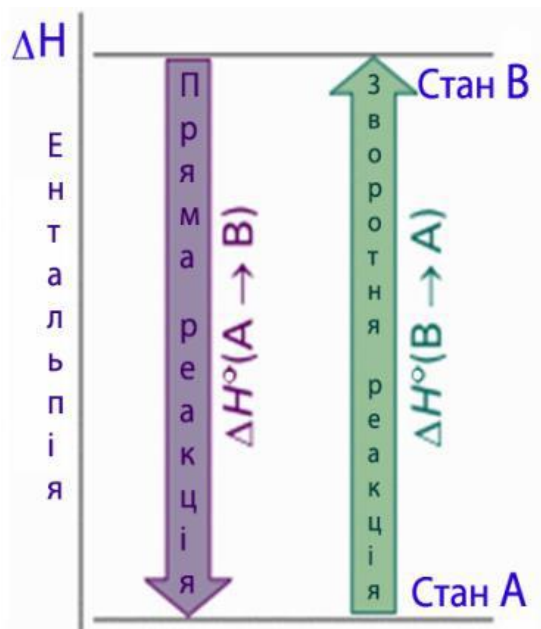


Рис. 14 – Перший наслідок закону Гесса

Другий наслідок закону Гесса дає можливість розрахувати ентальпію хімічної реакції.

**Другий наслідок закону Гесса:** ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

## 6. ПОНЯТТЯ ПРО БІОЕНЕРГЕТИКУ

**Біоенергетика** – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає перетворення енергії у біологічних системах, а саме:

- шляхи перетворення біосубстратів в організмі, які є джерелом енергії для його життєдіяльності (фотосинтез, гліколіз, тканинне дихання тощо);
- механізм трансформації енергії окиснення в енергію, нагромаджену в макроергічних (багатих енергією) сполуках (АТФ, креатинфосфат, ацетилфосфат та ін.);
- механізм використання макроергічних сполук для здійснення в організмі різних видів роботи.

Енергія, необхідна для життєдіяльності організму, поступає з їжею у вигляді вуглеводів, білків та жирів. В організмі відбувається їх окиснення до більш простих речовин. Енергія, яка при цьому вивільнюється, перетворюється в інші види енергії, а саме: теплоту, необхідну для підтримки сталої температури тіла; роботу, що здійснює організм при різних рухах. Також в організмі відбувається утворення нових складних речовин, на що витрачається енергія, що звільнилася.

У процесі окиснення глюкози виділяється величезна кількість вільної енергії, що використовується у реакціях, для перебігу яких потрібна енергія (наприклад: на перетворення АДФ на АТФ). Молекули АТФ далі використовуються як джерело для перетворення простих молекул на більш складні. Молекула АТФ, виділяючи енергію, перетворюється на молекулу АДФ. Такі взаємоперетворення: АДФ  $\leftrightarrow$  АТФ використовуються в організмі як універсальний засіб перенесення енергії.

У біоенергетиці при вивченні біохімічних реакцій прийнято користуватися значеннями  $\Delta G_0$  при рН=7. За знаком  $\Delta G$  процеси в людському організмі поділяють на: **екзоергонічні**  $\Delta G < 0$  (процеси дихання, засвоєння їжі, тобто окиснення) та **ендоергонічні**  $\Delta G > 0$  (біосинтез складних молекул, активний транспорт через клітинні мембрани).

У застосуванні до живого організму перший закон термодинаміки можна інтерпретувати у такому вигляді:

***Кількість теплоти, що вивільняється в організмі при засвоєнні їжі, використовується на компенсацію втрати теплоти  $q$  у навколишнє середовище та на виконану організмом роботу  $A$ , тобто  $Q=q+A$ .***

На підставі цього рівняння для енергетичного балансу організму визначається необхідна калорійність харчового раціону. Їжа витрачається на відновлення та ріст (у молодому віці) тканин організму, утворення запасів (відкладення жиру) тощо. Загалом вважається, що тепловтрата організму за умов помірного клімату в середньому становить 7100 кДж на добу. Якщо до цього додати  $A=2500-3340$  кДж, еквівалентних виконаній організмом механічній роботі (для осіб, які не мають особливого фізичного навантаження), то отримаємо добову витрату енергії порядку 9600-10450 кДж. При виконання фізичної роботи витрати зростають до 25000 кДж на добу. Ці витрати поповнюються за рахунок їжі.

В основному, енергію дають такі компоненти їжі як жири, вуглеводи, білки. Найбільш енергетично вигідними для організму є жири -39 кДж/г, «менш цінними» вуглеводи та білки  $\approx 18$  кДж/г

Ці величини визначають калориметричним способом шляхом спалювання продуктів у калориметричній бомбі. Кінцевими продуктами горіння є вуглеводів та жирів вуглекислий газ та вода. Білки при окисненні утворюють також азот, а в організмі Нітроген виділяється у вигляді сечовини  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , тому необхідно проводити певну корекцію в розрахунках.

Також зауважимо, що традиційно **енергетичну цінність** - калорійність харчових продуктів прийнято зазначати **кілокалоріях - ккал** (1 ккал  $\approx 4,2$  кДж). Калорійність є питомою теплотою згоряння харчового продукту, тобто показує кількість енергії, що виділяється внаслідок згоряння 1г їжі у калориметричній бомбі. Отже, відповідно калорійність жирів – 38 кДж/г, а білків та вуглеводів  $\approx 18$  кДж/г. Користуючись цими даними та табличними значеннями (табл. 5,6) можна проводити наближені розрахунки стосовно отриманої організмом та витраченої ним енергії.

Таблиця 5 – Калорійність деяких харчових продуктів

Продукти	Білки, г	Жири, г	Вуглеводи	Калорії, ккал
Телятина жарена	32,7	28,1	0	384
Телятина тушкована	16,8	18,3	0	232
Індичка жарена	28	6	0	165
Індичка варена	25,3	10,4	0	195
Котлети з телятини	18	20	0	260
Котлети з індички	18,6	12,2	8,7	220
Котлети з курки	18,2	10,4	13,8	222
Котлети з свинини	17,5	40,3	8,8	470
Курка варена	25,2	7,4	0	170
Курка жарена	26	12	0	210
Свинина варена	22,6	31,6	0	375
Свинина жарена	11,4	49,3	0	489
Качка варена	19,7	18,8	0	248
Качка жарена	22,6	19,5	0	266
Ескалоп	19	42,8	6,8	487
Перець фарширований мясом і рисом	4,4	10,6	13,7	160
Горбуша жарена в клярі	17,1	16,4	15,2	281
Горбуша відварена	22,9	7,8	0	168
Окунь річковий жарений	20,6	9,1	4	180
Тріска відварена	17,8	0,7	0	78
Тріска жарена	23	0,1	0	111
Котлети з тріски	12,6	5,9	15	164
Ролли Філадельфія	390	23,4	13,3	44,2
Ролли Каліфорнія	403	16,2	14,5	51,5

Таблиця 6 - Витрати енергії при рівних видах діяльності

Вид діяльності	Енергозатрати за 1 хв. на 1 кг маси тіла, ккал	Вид діяльності	Енергозатрати за 1 хв. на 1 кг маси тіла, ккал
Ходьба: 5 км/год 6 км/год 8 км/год	0,0690 0,0714 0,1548	Праця: господарсько-побутова столяра та слюсаря будівельника тракториста комбайнера сільськогосподарського робітника	0,0573 0,0571 0,0952 0,0320 0,0390 0,1100
Біг: 8 км/год 11 км/год 20 км/год	0,1357 0,1780 0,3200	Шиття механізоване	0,0264
Гімнастика: вільні вправи на снарядах	0,0845 0,1280	Керування автомобілем	0,0267
Гребля	0,1100	Особиста гігієна	0,0267



Їзда на велосипеді	0,1285	Їда	0,0236
Бокс	0,2014	Відпочинок стоячи	0,0264
Плавання	0,1700	Відпочинок сидячи	0,0229
Розумова праця сидячи	0,0250	Відпочинок лежачи	0,0183
Розумова праця стоячи	0,0360	Прибирання	0,0329
Праця за комп'ютером	0,0333	Сон	0,0155
Навчальні заняття	0,0264		