

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И
ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

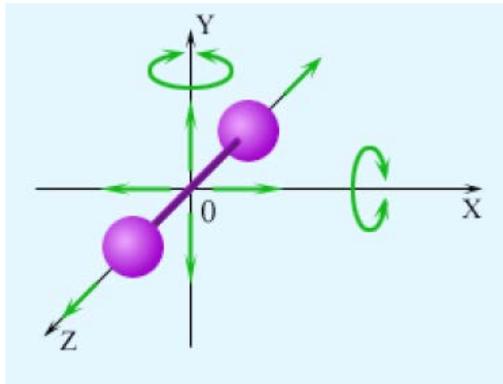
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Энергетика химических процессов.

для студентов сельскохозяйственных специальностей



Гродно 2015

УДК: 546 (076.5)
ББК 24.1 Я 73
Р 13

Рецензенты: доктор биологических наук, доцент А.Ф.Макарчиков,
кандидат химических наук, доцент Л.И. Хмылко

Апанович, З.В.

Энергетика химических процессов. Лекция по курсу «Общая химия» для студентов сельскохозяйственных специальностей / З.В. Апанович. – Гродно : ГГАУ , 2015. – 22 с.

Учебно-методическое пособие включает лекцию по теме «Энергетика химических процессов» и предназначено для контролируемой самостоятельной работы студентов инженерно – технологического, ветеринарного, агрономического факультета и факультета защиты растений. Использование такого пособия, в котором рассмотрены важнейшие вопросы в доступной и сжатой форме, позволит студентам быстрее и эффективнее изучить материал.

**УДК: 546 (076.5)
ББК 24.1 Я 73**

Рекомендовано учебно-методической комиссией инженерно-технического факультета УО «ГГАУ» (Протокол № 3 от 10.11.2015 г.).

© УО «Гродненский государственный аграрный университет», 2015

© Апанович З.В., 2015

Содержание:

Стр

1. Элементы химической термодинамики.....	4
2. Основы термохимии.....	6
3. Энтропия.....	12
4. Критерии самопроизвольного протекания процессов.....	16
5. Понятие о биохимической термодинамике.....	18

Вопрос 1. Элементы химической термодинамики

Очень важно знать заранее, пойдёт ли данная реакция или нет, какие для этого нужны температура, давление, сколько теплоты потребуется для нагревания, или сколько её выделится при охлаждении, какой тепловой эффект реакции, на эти и другие вопросы даёт ответ химическая термодинамика.

Наряду с изучением о строении вещества, термодинамика является теоретической основой современной неорганической химии.

Химическая термодинамика изучает:

- переход энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой;
- энергетические эффекты, сопровождающие химические и физические процессы;
- возможность и направление самопроизвольного протекания процессов;

Под **системой** понимают тело или группу тел, находящихся во взаимодействии с окружающей средой и мысленно обособляемых от неё.

Система, состоящая из нескольких фаз, называется **гетерогенной**, однофазная система – **гомогенной**.

Изолированные системы – те, которые не могут обмениваться с внешней средой ни веществом, ни энергией (*запаянная ампула*).

Закрываемые системы – могут обмениваться с внешней средой только энергией, но не веществом (*газ в баллоне, твёрдые и жидкие вещества в изолированном сосуде*).

Открытые системы – обмениваются с внешней средой и веществом, и энергией (*например, жидкость и её пар*).

Обмен энергией между изучаемой системой и внешней средой описывают законы, которые изучает термодинамика.

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии, математическое выражение первого начала термодинамики или закона сохранения энергии имеет вид:

$$Q = \Delta U + A$$

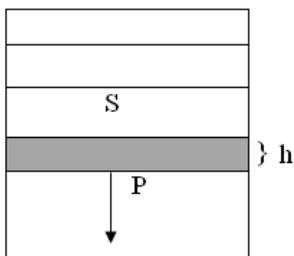
Сообщенная системе теплота (Q) расходуется на приращение внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы (A) против внешних сил.

Под внутренней энергией системы (U) – подразумевают общий запас её (включая энергию вращательного и поступательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов в атомах, внутриядерную энергию и т.д., т.е. все виды энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии системы в целом).

$$U = U_{\text{пост.}} + U_{\text{вращ.}} + U_{\text{колеб.}} + U_{\text{межмолекул.взаимод.}}$$

Под величиной (A) имеют ввиду работу против всех сил, действующих на систему (внешнее давление, электрическое поле, магнитное поле и т.д.).

Физический смысл величины A выясним, рассмотрев систему, представляющую собой газ, заключённый в цилиндр, который отделён от внешней среды перемещающимся без трения поршнем (рис.).



Изохорный процесс: ($V = \text{const}$)

1. Если поршень закреплён неподвижно $V = \text{const}$ ($A = p \cdot \Delta V = 0$), то сообщённая системе теплота (Q_v) идёт полностью на увеличение запаса внутренней энергии.
 $Q_v = \Delta U$ (изохорный процесс). Энергия системы определяется тепловым эффектом реакции.

Изобарный процесс: ($P = \text{const}$)

2. Если дать возможность поршню свободно перемещаться, то газ, расширяясь, совершит работу.

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

Введём новую функцию $U + pV = H$, которая называется **энтальпией**, и также как объём, давление и внутренняя энергия является функцией состояния. Энтальпия (от греческого слова entalpo – нагревать), рассматривается как энергия расширения системы. При образовании новых связей теплота выделяется, а при разрыве старых – поглощается, поэтому химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами.

Таким образом, если при изохорном процессе энергетический эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы,

$$+ Q_v = \Delta U$$

то в случае изобарного процесса он равен изменению энтальпии системы

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

При условии постоянства давления подводимая к системе теплота – Q_p идёт на увеличение энтальпии системы ΔH .

Параметры состояния:

Экстенсивные – зависят от количества вещества (V, m)

Интенсивные – не зависят от количества вещества (T, P).

Вопрос 2. Основы термохимии

Количество выделенной (или поглощенной) теплоты называют **тепловым эффектом процесса**.

Изучением тепловых эффектов химических процессов занимается раздел химии – **термохимия**.

Уравнения реакций, в которых указаны тепловые эффекты, называются **термохимическими**. Тепловой эффект реакции характеризуется не только величиной, но и знаком.

Исторически сложились две системы отсчёта: **термохимическая и термодинамическая.**

В первой из них тепловой эффект экзотермической реакции считается положительным, а эндотермической – отрицательным. В термодинамике обратная система знаков, т.е. теплота, поглощённая системой, считается положительной, а теплота, отданная системой в окружающую среду – отрицательной.

Например, уравнение синтеза воды из водорода и кислорода (уравнение записано по термохимической системе знаков)



При записи термохимического уравнения в термодинамической системе тепловой эффект не включается в уравнение, а выносится или записывается в скобках. Так, выше приведенное уравнение реакции получения воды из простых веществ записывается



В дальнейшем будем придерживаться термодинамической системы знаков полагая, что тепловой эффект эндотермической реакции - положительный, а экзотермической – отрицательный.

Значение ΔH в термохимических уравнениях относят к числу моль веществ, участвующих в реакциях, которое указывают стехиометрическими коэффициентами.

Кроме того, в термохимических уравнениях отмечают агрегатное состояние веществ, (к) – кристаллическое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное, (р) – растворённое, или различными скобками: твердое - квадратными [тв], жидкое - фигурными {ж}, газообразное - круглыми (г).

В термохимических уравнениях между системами реагентов и конечных продуктов ставят знак равенства, а не стрелку.

Знаки ΔH в разных системах отсчета

	термохимическая	термодинамическая
экзотермическая реакция	+	-
эндотермическая реакция	-	+

Для изобарного процесса:

$$Q_p = \Delta H = \sum \Delta H_{\text{кон}} - \sum \Delta H_{\text{исх}}$$

Для изохорного процесса:

$$Q_v = \Delta U = \sum U_{\text{кон}} - \sum U_{\text{исх}}$$

$Q_p \neq Q_v$. Таким образом тепловой эффект реакции зависит от условий её протекания.

Основной закон термодинамики был сформулирован русским учёным Германом Ивановичем Гессом в 1840 году.

Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути процесса, т.е. от числа промежуточных стадий (закон Гесса).

Сущность закона покажем на примере получения оксида углерода (IV) из графита.

Этот процесс можно осуществить или как непосредственно результат взаимодействия простых веществ:

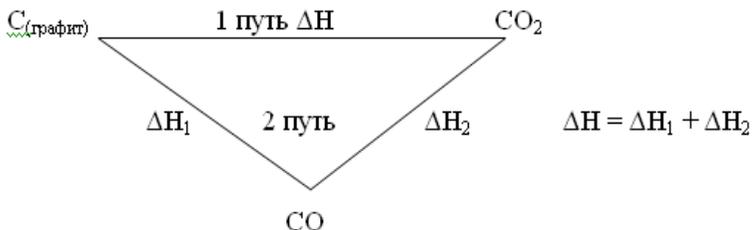


или как результат процесса, протекающего через промежуточную стадию образования и сгорания оксида углерода (II):



или суммарно:





Согласно закону Гесса тепловые эффекты образования CO_2 , как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования, а затем сгорания CO равны.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Измерив экспериментально ΔH и ΔH_2 , можно найти ΔH_1 , которую опытным путём найти сложно (т.к. при сгорании C в условиях недостатка кислорода получается смесь CO и CO_2 , но теплоту образования CO можно рассчитать по известным значениям).

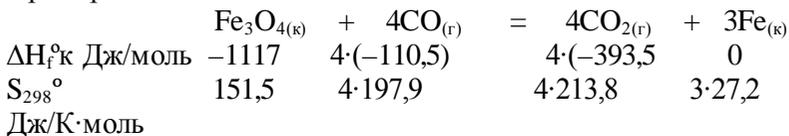
$$\Delta H = -395,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_2 = -283,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

Этот расчёт показывает, что угарный газ (CO) выгодно использовать в качестве топлива, теплота при его горении выделяется. Таким образом, закон Гесса позволяет определить теплоты образования сложных веществ из простых веществ расчётным путём без проведения реакций, для чего нужно знать тепловые эффекты промежуточных стадий. Из закона Гесса следует, что термохимические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители.

Пример:



$$\Delta H_p^\circ = 4 \cdot (-393,5) - (-1117 + 4 \cdot (-110,5)) = -15,0 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^\circ = (3 \cdot 27,2 + 4 \cdot 213,8) - (151,5 + 4 \cdot 197,9) = -6,3 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

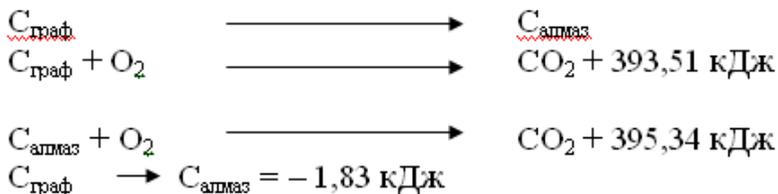
Из закона Гесса, являющегося одним из следствий закона сохранения энергии, вытекает ряд следствий

1-е следствие (закон Лавуазье-Лапласа):

Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.

2-е следствие:

Если совершаются 2 реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.



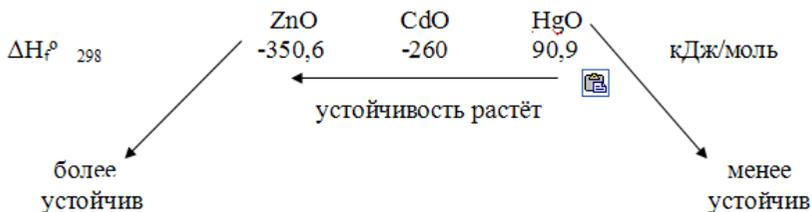
3-е следствие:

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ. Индекс f от английского formation (образование)

$$\Delta H_{p-и} = \sum \nu_j \cdot \Delta H_{f_{\text{прод}}} - \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f_{\text{исх}}}$$

Если стандартная энтальпия образования отрицательна, соединение более устойчиво, чем простые вещества, из которых оно образовалось. Если она положительна, соединение менее устойчиво, чем простые вещества, образовавшие его.

В ряду одготипных соединений, чем меньше стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, тем больше их термическая устойчивость относительно разложения на простые вещества.



4-е Следствие

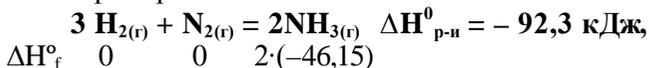
Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции.

$$\Delta H_{p-n} = \sum \Delta H_{сгор.исх.} - \sum \Delta H_{сгор.прод.}$$

Под **теплотой (энтальпией) образования** обычно понимают тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях: температура $t = 25^{\circ}$ или $T = 298\text{K}$ и давление $P = 1$ атм или $101,325$ кПа.

При термохимических расчётах **энтальпии образования простых веществ** (как то $\text{H}_{2(r)}$, $\text{Cl}_{2(r)}$, $\text{Si}_{(к)}$, $\text{Br}_{2(ж)}$ и т.п.) в стандартном состоянии условно принимаются равными нулю.

Например:



$$\Delta H_p^{\circ} = \sum \Delta H_{f,кон}^{\circ} - \sum \Delta H_{f,исх}^{\circ} = 2 \cdot (-46,15) = -92,3 \text{ кДж}$$

Рассмотрим реакцию разложения хлорида аммония:



$$\Delta H_p^{\circ} = \sum \Delta H_{f,кон}^{\circ} - \sum \Delta H_{f,исх}^{\circ} = (-46,15 - 91,54) + 314,8 = +177,1 \text{ кДж}$$

Следовательно, реакция термической диссоциации NH_4Cl является эндотермической.

Различают теплоты: нейтрализации
гидрогенизации
растворения
атомизации

Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и сведены в таблицы (табулированы) и относятся к температуре 25°C и давлению $101,3 \text{ кПа}$ и обозначаются $\Delta H^\circ_{\text{f}298}$

Вопрос 3. Энтропия

Тела состоят из огромного числа частиц. А состояние любой совокупности частиц можно характеризовать:

- указав значение непосредственно измеряемых свойств вещества, таких например, как температура и давление, которые являются характеристиками макросостояния вещества;
- указав мгновенные характеристики каждой частицы вещества – её положение в пространстве, скорость и направление перемещения – это характеристики микросостояния вещества.

Данному макросостоянию отвечает колоссальное число различных микросостояний, так при неизменном состоянии вещества, например, температура, положение частиц и скорость их движения в результате их перемещения претерпевают непрерывные изменения.

Число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию вещества, называется термодинамической вероятностью его состояния w (дубль в), т.е. величина w – есть число различных способов реализации данного состояния вещества, число возможных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию вещества.

Критерием направленности процесса может служить степень неупорядоченности системы, мерой этой неупорядоченности является функция состояния системы S , которая называется **энтропией**.

Энтропия связана с термодинамической вероятностью реализации данного состояния соотношением

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

где k – константа Больцмана

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

R – универсальная газовая постоянная

N_A – число Авогадро

Энтропия – функция состояния системы, определяющая её термодинамическую вероятность и в этом смысле устойчивость данного состояния.

В изолированной системе самопроизвольно могут происходить только процессы, в которых реализуется её более вероятное состояние, т.е. сопровождающееся увеличением термодинамической вероятности w и, следовательно, энтропии S . Все процессы протекают с уменьшением порядка в расположении частиц системы, сопровождаются увеличением энтропии.

Вопросы энтропии следует рассматривать с позиции II-го начала термодинамики, у которого есть несколько формулировок:

Невозможен самопроизвольный переход энергии (в форме теплоты) от менее нагретого тела к более нагретому.

Все самопроизвольные процессы в изолированных системах протекают в сторону увеличения энтропии.

Таким образом, если в результате процесса $\Delta S > 0$, процесс термодинамики возможен, если же $\Delta S < 0$, то невозможен.

Приведённые формулировки составляют смысл 2-го начала термодинамики для изолированных систем. В не изолированных системах возможны процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии (например, кристаллизация расплава, конденсация пара и т.д.)

Согласно II начала термодинамики, в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает, т.е. $\Delta S > 0$.

Энтропия, как мера неупорядоченности состояния системы, расчёт с повышением температуры, а также при плавлении (и возгонке) твёрдого вещества, при кипении жидкости, которое сопровождается испарением, т.е. при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией.

Ростом энтропии сопровождаются процессы расширения, например, газа, растворение кристаллов, химическое взаимодействие, протекающее с увеличением объёма. Например, диссоциация веществ, когда вследствие роста числа частиц неупорядоченность возрастает.

Уменьшением энтропии сопровождаются процессы, связанные с увеличением упорядоченности: охлаждение, отвердевание, конденсация, сжатие, кристаллизация из растворов, химические реакции, протекающие с уменьшением объёма, например, полимеризация.

Энтропия, также как и энтальпия, внутренняя энергия – функция состояния системы, и изменение энтропии определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути процесса.

Стандартная энтропия образования соединения при 298К $\Delta_f S^\circ_{298}$ равна изменению энтропии, которое сопровождает реакцию образования 1 моль соединения в стандартных условиях из простых веществ в стандартном состоянии.

Например,



$$\Delta_f S^\circ_{298} (AB) = S^\circ_{298} (AB) - S^\circ_{298} (A) - S^\circ_{298} (B)$$

Поскольку $S^\circ_{298} (A) \neq 0$ и $S^\circ_{298} (B) \neq 0$

$$S^\circ_{298} (AB) \neq \Delta_f S^\circ_{298} (AB)$$

Для энтропии, также как и для энтальпии, научное и практическое значение имеет разность ΔS , т.е. изменение энтропии в ходе процесса.

В соответствии с уравнением Больцмана при переходе вещества из исходного состояния в конечное мольное изменение энтропии выражается уравнением:

$$\Delta_f S^\circ_{298 \text{ р-и}} = \sum \nu_i S^\circ_{\text{прод.}} - \sum \nu_j S^\circ_{\text{исх.в-в}}$$

Чтобы энтропию веществ можно было сопоставлять и определять изменение энтропии в различных процессах, в том числе и химических реакциях, как и энтальпии энтропии принято относить к стандартным условиям S°_{298} .

Например, для процесса



$$\Delta S = 2S_{CO} - (S_C + S_{CO_2})$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = 2 \cdot 198 - (6 + 214) = 176 \text{ Дж/К}^* \text{ моль } \Delta S > 0$$

Для простых веществ $S \neq 0$ (в отличие от ΔH_{298}).

В изменении энтропии веществ наблюдаются некоторые закономерности:

1). Усложнение молекулы приводит к возрастанию энтропии.

Так, $S^{\circ}_{298 O_3} > S^{\circ}_{298 O_2} > S^{\circ}_{298 O}$

2). Увеличение твёрдости веществ, упорядочение структуры приводит к уменьшению энтропии.

3). Энтропия веществ в аморфном и стеклообразном состоянии больше, чем в кристаллическом.

4). Энтропия простых веществ и соединений элементов является периодическим свойством.

5). Среди одинаковых по форме молекул энтропия возрастает с увеличением массы этих соединений

$$S_{CH_4} < S_{CF_4} < S_{CBr_4}$$

6). С уменьшением плотности металла энтропия возрастает

$$S_{Cs} = 84 \text{ Дж/К}^* \text{ моль } \quad S_{(Pb)} = 647 \text{ Дж/К}^* \text{ моль}$$

Живые организмы, являясь телами природы, подчиняются всем её основным законам.

В процессе жизнедеятельности любой организм растительный и животный осуществляет постоянный обмен вещества с окружающей средой. Он поглощает в качестве пищи различные вещества, за счёт чего получает необходимую для процессов жизнедеятельности энергию.

При распаде этих веществ в организме эта энергия высвобождается и используется организмом на производство тепла, механической энергии. Продукты распада животного

организма содержат значительно меньше химической энергии, потому в органическом мире Π начало действует.

Но так как живые организмы – это системы не изолированные (открытые), то здесь имеется противоречие Π -ому началу, энтропия живых систем может и уменьшаться, но в целом энтропия системы организм – среда увеличивается.

Вывод: для живых организмов, как и для тел неживой природы, полностью выполняются законы термодинамики.

Вопрос 4. Критерии самопроизвольного протекания процессов

Самопроизвольно, т.е. без затраты работы извне, система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое.

В химических процессах одновременно действуют *две тенденции*:

- стремление частиц объединиться за счёт простых связей в более сложные, что уменьшает энтальпию системы;
- и стремление частиц разъединиться, что увеличивает энтропию.

Иными словами, проявляется действие двух прямо противоположных факторов – энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T \cdot \Delta S$).

Первый характеризует стремление системы к упорядочению, второй – к разупорядочению, т.к. такое состояние термодинамики более вероятно.

Поскольку ΔH измеряется в кДж/моль, а ΔS – в кДж/моль·К, то для количественного сопоставления указанных тенденций нужно выразить характеризующие их факторы в одинаковых единицах измерения. Для этого ΔS следует умножить на T .

Суммарный эффект этих двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянных T и P , отражается изменением **изобарно-изотермического потенциала**. Его обозначают буквой G в честь американского учёного Гиббса, который ввёл в термодинамику эту функцию. В

его же честь эту величину принято называть также **свободной энергией Гиббса**.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \text{ выражается в [кДж/моль]}$$

Судить о возможности самопроизвольного протекания процесса можно по знаку энергии Гиббса.

Если $\Delta G_{p,T} < 0$, т.е. в процессе взаимодействия происходит уменьшение свободной энергии, то **процесс термодинамики возможен**,

если $\Delta G_{p,T} > 0$, то протекание процесса невозможно,

если $\Delta G_{p,T} = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия.

Таким образом, можно сделать вывод, что **все процессы могут самопроизвольно протекать в сторону уменьшения свободной энергии**.

Эта формулировка справедлива, как для изолированных, так и для открытых систем.

В соответствии с уравнением:

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

Самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии и увеличение энтропии системы, т.е. когда $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ (чтобы знак ΔG был минус (-)).

Изменение энергии Гиббса, как и изменение энтальпии и энтропии системы, не зависят от пути процесса и равно разности между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ.

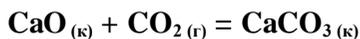
$$\Delta G_{\text{реакц}} = \sum \Delta G_{\text{f кон}} - \sum \Delta G_{\text{f реагентов}}$$

ΔG образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимается равной нулю.

Направленность протекания реакций при различных знаках ΔH и ΔS .

ΔH	ΔS	ΔG	$\Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta G$	Возможность (невозможность) протекания реакции
-	+	-	$-\Delta H - \Delta G < 0$	Возможно при любых T
+	-	+	$\Delta H + T \cdot \Delta S > 0$	Невозможно при любых T
-	-	\pm	$-\Delta H - T(-\Delta S) < 0$	При низких T
+	+	\pm	$\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$	При высоких T

Пример 1:



$$\Delta H^{\circ}_{298} = -177,88 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta S^{\circ}_{298} = -160,480 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta S^{\circ} = -177,88 + 298 \cdot 160,480 = -130,22 \text{ кДж/моль}$
 $\Delta G < 0$, следовательно возможно самопроизвольное протекание процесса, если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$. Реакция экзотермическая, протекает с уменьшением объёма. Действия энтальпийного фактора перекрывает противодействие энтропийного фактора по абсолютному значению.

$$|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$$

Пример 2:



величина ΔG° свидетельствует, что цинк может окисляться не только при $P_{\text{O}_2} = 101 \text{ кПа}$, но и при гораздо меньшем давлении кислорода.

Пример 3 :



поэтому данный способ фиксации азота неосуществим, сколь велико бы ни было P_{N_2} , ионы NH_4^+ и NO_2^- в воде не появятся.

Вопрос 5. Понятие о биохимической термодинамике

Преращения энергии, происходящие в процессе обмена веществ в живом организме, являющиеся предметом биоэнергетики, осуществляются в полном соответствии с I и II началами термодинамики. Тем не менее, живой организм как объект для термодинамических исследований отличается целым рядом особенностей в сравнении с системами в технической и химической термодинамике.

1) Живой организм представляет собой типичную **открытую систему**, непрерывно обменивающуюся с окружающей средой и веществом, и энергией.

2) Приложение II начала термодинамики к живым организмам немислимо без учёта влияния биологических закономерностей, присущих высшим формам движения материи.

3) Все биохимические процессы, происходящие в клетках живых организмов, протекают в условиях постоянства T и P , при отсутствии значительных перепадов концентраций, резких изменений объёма и т.д.

Основным источником энергии для него является химическая энергия, заключённая в пищевых продуктах, часть которой (за вычетом энергии, выводимой из организма с продуктами жизнедеятельности) расходуется на:

1. совершение работы внутри организма, связанной с дыханием, кровообращением, перемещением метаболитов, секрецией соков и т.д.;
2. нагревание вдыхаемого воздуха, потребляемой воды и пищи;
3. покрытие потерь теплоты в окружающую среду при непосредственной радиации и испарение влаги с поверхности тела и с выдыхаемым воздухом и с продуктами жизнедеятельности;
4. совершение внешней работы, связанной со всеми перемещениями человека и его трудовой деятельностью.

Как известно, главными компонентами пищи являются углеводы, жиры, белки.

В процессе усвоения (**диссимиляции**) **углеводов** в организме человека, происходящем при участии ферментов (сахарозы,

амилаз, мальтазы) и гормонов (адреналина, инсулина и т.д.) омега- и полисахариды гидролитически расщепляются до моносахаридов, которые окисляются до CO_2 и H_2O .

Калорийность углеводов, т.е. энергия, выделяющаяся в процессе их диссимиляции с образованием CO_2 и H_2O , и составляет в среднем 16,5 – 17,2 кДж/г.

Диссимиляция жиров в организме также начинается с гидролиза при участии ферментов липаз. Последующее окисление образующихся при этом жирных кислот и глицерина приводит в конечном итоге к образованию CO_2 и H_2O .

Однако процесс окисления жиров протекает более глубоко, в связи с чем их калорийность в два раза превосходит таковую углеводов: 37,7 – 39,8 кДж/г.

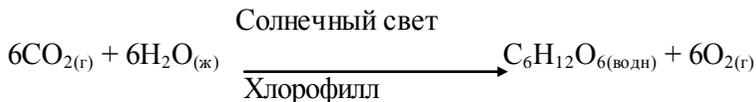
Диссимиляция белков в организме человека также начинается с их гидролитического расщепления при посредстве протеолитических ферментов. В результате образуются свободные аминокислоты и пептиды с более короткими цепочками, чем у исходных белков. Конечными продуктами окисления углеводородной части аминокислот являются также CO_2 и H_2O . Однако конечным продуктом азотистого обмена является не свободный азот, а такие продукты неполного сгорания, как мочевины, аммонийные соли, мочевая кислота, аспарагин и некоторые другие, выводимые из организма с мочой и потом. Тем не менее **калорийность белков** обычно приравнивают к теплоте их полного сгорания до CO_2 и H_2O и N_2 и считают, что она находится примерно на таком уровне как и у углеводов: **16,5 – 17,2 кДж/г.**

При нормальной трудовой деятельности энергетические затраты человека покрываются за счёт углеводов на 55-60%, жиров – на 20-25% и белков – на 15-20%.

Научной основой для таких расчётов является I начало термодинамики. С пищей в организм поступают довольно сложные высокомолекулярные вещества, которые имеют много слабых химических связей.

Изменения энергии, сопровождающие химические реакции, имеют первостепенное значение, поскольку жизненные процессы зависят от энергии, заключённой в съедаемой нами пище. Энергия же химических связей в соединениях,

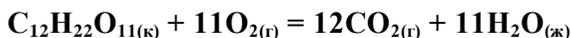
содержащихся в пище, поступает от Солнца. При фотосинтезе в растениях, содержащих катализатор хлорофилл, под воздействием солнечного света диоксид углерода и вода превращаются в сахара:



Это эндотермическая реакция идёт с поглощением 15 МДж энергии на каждый килограмм синтезируемой глюкозы.

Пример расчета калорийности сахарозы:

Рассчитаем ΔS , ΔG , ΔH в процессе усвоения в организме человека сахарозы, который сводится к её окислению.



$$\Delta H_{298}^{\circ} = (-12 \cdot 393,777 - 11 \cdot 286,021) + 220,867 = -5650,69 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^{\circ} = (-12 \cdot 213,82 - 11 \cdot 70,00) - 359,824 = 2976,02 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^{\circ} = (-12 \cdot 394,644 - 11 \cdot 237,404) + 1529,67 = -5817,5 \text{ кДж/моль}$$

Исходя из значений ΔH сахарозы и её молекулярной массы ($M=342,3 \text{ г/моль}$) удельная калорийность составит $5650,69 : 342,3 = 16,51 \text{ кДж/г}$

Тот же характер изменения величин энтропии, энергии Гиббса и энтальпии имеет место в процессе усвоения белков и жиров.