

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 37.6
ББК 92
Д75

Дроздов А. А., Дроздова М. В.

Д75 Конспект лекций по неорганической химии / Дроздов А. А., Дроздова М. В.. — М. : Т8 Издательские технологии / RUGRAM, 2020. — 160 с. — (Полезные конспекты).

ISBN 978-5-521-75267-6

Представленный вашему вниманию конспект лекций предназначен для подготовки студентов медицинских вузов к сдаче экзаменов. Книга включает в себя полный курс лекций по неорганической химии, написана доступным языком и будет незаменимым помощником для тех, кто желает быстро подготовиться к экзамену и успешно его сдать.

BIC JN
BISAC EDU000000

ЛЕКЦИЯ №1. Химическая термодинамика и биоэнергетика

1. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии в организме

Процессы жизнедеятельности на Земле обусловлены в значительной мере накоплением солнечной энергии в биогенных веществах (белках, жирах, углеводах) и последующими превращениями этих веществ в живых организмах с выделением энергии.

Работы А. М. Лавуазье (1743—1794) и П. С. Лапласа (1749—1827) прямыми калориметрическими измерениями показали, что энергия, выделяемая в процессе жизнедеятельности, определяется окислением продуктов питания кислородом воздуха, вдыхаемого животными.

С развитием в XIX—XX вв. термодинамики стало возможно количественно рассчитывать превращение энергии в биохимических реакциях и предсказывать их направление. Термодинамический метод основан на ряде строгих понятий: «система», «состояние системы», «внутренняя энергия системы», «функция состояния системы».

Термодинамической системой называется всякий объект природы, состоящий из достаточно большого числа молекул (структурных единиц) и отделенный от других объектов природы реальной или воображаемой граничной поверхностью (границей раздела).

Объекты природы, не входящие в систему, называются средой.

Наиболее общими характеристиками систем являются t — масса вещества, содержащегося в системе, и E — внутренняя энергия системы. Масса вещества системы определяется совокупностью масс молекул, из которых она состоит. Внутренняя энергия системы представляет собой сумму энергий теплового движения молекул и энергии взаимодействия между ними.

Системы по характеру обмена веществом и энергией с окружающей средой подразделяют на три типа: изолированные, закрытые и открытые.

Изолированной системой называется такая система, которая не обменивается со средой ни веществом, ни энергией ($\Delta m = 0$, $\Delta E = 0$). Закрытой системой называется такая система, которая не обменивается со средой веществом, но может обмениваться энергией ($\Delta m = 0$, $\Delta E \neq 0$).

Обмен энергии может осуществляться передачей теплоты или совершением работы.

Открытой системой называется такая система, которая может обмениваться со средой как веществом, так и энергией ($\Delta m \neq 0$, $\Delta E \neq 0$).

Важным примером открытой системы является живая клетка. Системы в зависимости от агрегатного состояния вещества, из которого они состоят, подразделяют на однородные и гетерогенные.

В однородной системе отсутствуют резкие изменения физических и химических свойств при переходе от одних областей системы к другим. Примером такой системы может служить плазма крови, представляющая собой раствор различных биогенных веществ.

Гетерогенная система состоит из двух или более однородных частей. Примером гетерогенной системы является цельная кровь, т. е. плазма с клетками — эритроцитами и лейкоцитами.

2. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики представляет собой строгую количественную основу для анализа энергетики различных систем. Для его формулировки необходимо ввести ряд новых понятий, характеризующих систему.

Одним из важнейших понятий является состояние системы.

Под **состоянием** понимают совокупность свойств системы, позволяющих определить систему с точки зрения термодинамики.

В качестве обобщенной характеристики состояния системы применяют понятия: «равновесное», «стационарное», «переходное состояние».

Состояние системы называется равновесным, если все свойства остаются постоянными в течение какого угодно большого промежутка времени и в системе отсутствуют потоки вещества и энергии.

Если свойства системы постоянны во времени, но имеются потоки вещества и энергии, состояние называется **стационарным**.

Количественно состояния различают с помощью термодинамических переменных. Термодинамические переменные — такие величины, которые характеризуют состояние системы в целом. Их называют еще термодинамическими параметрами системы. Важнейшими термодинамическими переменными являются давление p , температура T , объем системы V или общая масса системы m , массы химических веществ (компонент) m_k , из которых состоит система, или концентрация этих веществ c_k . Следует отметить, что аналогичные характеристики (температура, масса, состав биологических жидкостей, артериальное давление) используются врачом для определения состояния больного.

Переход системы из одного состояния в другое называется **процессом**.

В результате процесса состояние системы и термодинамические переменные изменяются. Эти изменения количественно характеризуются разностью термодинамических переменных в начальном и конечном состояниях, между которыми осуществляется переход в рассматриваемом процессе. Если обозначить значение термодинамической переменной в начальном состоянии через X_1 , а в конечном — X_2 , то изменение этой переменной соответственно равно $\Delta X = X_2 - X_1$ и называется приращением термодинамической переменной X . Приращение, взятое с обратным знаком, называется убылью переменной X .

В термодинамике для определения изменения энергии системы в тех или иных условиях применяют различные энергетические характеристики, называемые термодинамическими функциями состояния, если они зависят лишь от термодинамических переменных, характеризующих состояние. Внутренняя энергия системы E — одна из таких функций. Важная особенность функ-

ций состояния — их независимость от способа достижения данного состояния системы.

Изменение внутренней энергии системы ΔE обусловлено работой W , которая совершается при взаимодействии системы со средой, и обменом теплотой Q между средой и системой, отношение между этими величинами составляет содержание первого начала термодинамики.

Приращение внутренней энергии системы ΔE в некотором процессе равно теплоте Q , полученной системой, плюс работа W , совершенная над системой в этом процессе:

$$\Delta E = Q + W.$$

В биологических системах теплота обычно отдается системой во внешнюю среду, а работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии. Математическую запись первого начала термодинамики удобно представить в виде:

$$-\Delta E = -Q - W.$$

Все величины в приведенных формулах измеряются в джоулях (Дж). В качестве примера применения первого начала термодинамики, удобно рассмотреть связь между теплотой, работой и внутренней энергией при многократном поднятии груза человеком.

Первое начало термодинамики относится к числу фундаментальных законов природы, которые не могут быть выведены из каких-то других законов. Его справедливость доказывают многочисленные эксперименты, в частности неудачные попытки построить вечный двигатель первого рода, т. е. такую машину, которая смогла бы как угодно долго совершать работу без подвода энергии извне.

В зависимости от условий протекания процесса в системе используют различные функции состояния, которые выводят из первого начала термодинамики. При этом вместо сложных биологических систем для получения выводов о превращениях массы и энергии используют упрощенные модели. Например, термодинамические процессы при совершении работы поднятия груза человеком можно смоделировать с помощью цилиндра с поршнем. В цилиндре окисляется глюкоза и выделяющийся углекислый газ и вода совершают работу, поднимая поршень с грузом. Давление в системе при этом поддерживается постоянным, оно равно внешнему давлению. Такие процессы, протекающие при $p = \text{const}$, называют-

ся изобарными. Работа расширения, совершаемая при изобарном процессе, как известно, равна:

$$W = -p\Delta V,$$

где ΔV — приращение объема системы, равное разности объемов в состояниях 2 и 1.

Подставляя работу расширения в математическое выражение первого начала и проводя несложные преобразования, получаем:

$$Q_p = \Delta E + p\Delta V = (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1),$$

где Q_p — теплота изобарного процесса;

1, 2 — индексы, относящиеся к началу и концу процесса.

Величина $(E + pV)$ — функция состояния системы, обозначаемая через H и называемая энтальпией:

$$H = E + pV.$$

Соответственно, выражение можно записать в виде:

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

Из данного выражения следует, что **энтальпия** — функция состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе.

Таким образом, измерение приращения энтальпии в некотором процессе может быть осуществлено при проведении этого процесса в калориметре при постоянном давлении. Именно так проводили свои эксперименты А. М. Лавуазье и П. С. Лавлас, изучая энергетику метаболизма в живом организме.

В тех случаях, когда изменение состояния системы происходит при постоянном объеме, процесс называется изохорным. Изменение объема ΔV при этом равно нулю, и в соответствии с формулой работа расширения $W = 0$. Тогда из математического выражения первого начала термодинамики следует:

$$Q_v = \Delta E.$$

Таким образом, из вышеуказанного соотношения вытекает термодинамическое определение: **внутренняя энергия** — функция состояния, приращение которой равно теплоте Q_v , полученной системой в изохорном процессе. Следовательно, изменение внутренней энергии в некотором процессе может быть измерено при проведении этого процесса в калориметре при постоянном объеме. Следует, что при $p = \text{const}$ приращения внутренней энергии и энтальпии связаны соотношением:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V.$$

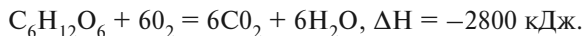
Закон Гесса

Раздел термодинамики, изучающий превращения энергии при химических реакциях, называется химической термодинамикой. Уравнение реакции, для которой указываются соответствующие этой реакции изменения внутренней энергии ΔE , энтальпии ΔH или какой-либо другой функции состояния, называется термохимическим.

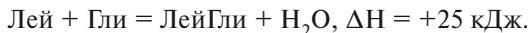
Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота, называются **экзотермическими**.

Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ($\Delta H > 0$) и система поглощает теплоту Q_p извне, называются **эндотермическими**.

Окисление глюкозы кислородом происходит с выделением большого количества теплоты ($Q_p = -2800$ кДж/моль), т. е. этот процесс — экзотермический. Соответствующее термохимическое уравнение запишется в виде



Реакция образования лейцинглицина (ЛейГли) из аминокислот лейцина (Лей) и глицина (Гли) сопровождается поглощением теплоты ($Q_p = +25$ кДж/моль), т. е. этот процесс — эндотермический. Термохимическое уравнение имеет вид:



Следует отметить, что эта реакция является одним из этапов синтеза белка в организме.

Реакции, протекающие в растворе, сопровождаются обычно незначительным изменением объема системы, т. е. $\Delta V \approx 0$. В связи с этим во многих случаях при биологических расчетах можно считать, что $\Delta H = \Delta E$. Следовательно, выделение теплоты в таких системах обусловлено в основном уменьшением внутренней энергии в результате протекания реакции, и наоборот.

Таким образом, калориметрические измерения позволяют получать важную информацию об энергетике и жизнедеятельности организма. Весьма существенно, что для многих реакций изменение энтальпии можно рассчитать с помощью справочных таблиц стандартных энтальпий образования реагентов и продуктов этих реакций. На основе таких расчетов может быть предсказана энергетика без проведения эксперимента. Энтальпией образования

соединения А называется изменение энтальпии системы ΔH_A , сопровождающее образование 1 моля соединения А из простых веществ.

Например, энтальпиями образования глюкозы, оксида углерода (IV) и воды являются приращения энтальпии при следующих реакциях:



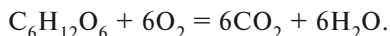
Энтальпии образования кислорода, углерода, водорода и всех других элементарных (простых) веществ принимают равными нулю.

При прочих равных условиях внутренняя энергия и энтальпия пропорциональны количеству вещества в системе. Такие термодинамические функции называются экстенсивными. Поэтому, если известна молярная энтальпия вещества А, равная H_A Дж/моль, то энтальпия n_A моль этого вещества равна $n_A H_A$. Приращение энтальпии системы в результате изменения количества вещества А на n_A моль в рассматриваемом процессе равно соответственно $n_A H_A$. Поскольку для элементарных (простых) веществ принято считать $H_\Sigma = 0$, следовательно, $\Delta H_\Sigma = 0$.

С точки зрения термодинамики реакция общего вида $n_A A + n_B = n_C + n_D$, ΔH представляет собой переход системы из начального состояния с энтальпией H_1 в состояние 2 с энтальпией H_2 . Изменение энтальпии системы в результате этого перехода, называемое энтальпией данной реакции, равно разности:

$$\Delta H_{p-я} = H_2 - H_1 = (n_C H_C + n_D H_D) - (n_A H_A + n_B H_B).$$

Непосредственно расчет величины $\Delta H_{p-я}$ по полученному выражению провести нельзя, так как абсолютные энтальпии H , как и другие функции состояния, не могут быть определены. Однако на основании первого начала термодинамики нетрудно показать, что в выражении для $\Delta H_{p-я}$ абсолютные значения H_A , H_B для вещества А, В можно заменить энтальпиями образования ΔH_A , ΔH_B этих веществ. Доказательство справедливости такой замены проще всего продемонстрировать на частном случае расчета энтальпии $\Delta H_{гл}$ реакции окисления глюкозы дикислородом:



В таблице 1 даны стандартные энтальпии образования.

Таблица 1

**Стандартные энтальпии образования,
энергии Гиббса образования и абсолютные энтропии при 298 К**

Вещест- во	ΔH°	ΔG°	S°	Вещество 1	ΔH°	ΔG°	S°
	кДж/ моль	кДж/ моль	Дж/ (моль * К)		кДж/ моль -1	кДж/ моль -11	кДж/ (моль * К)
H^+ (водн.)	0,0	0,0	0,0	C_2H_2 (г)	227	209	201
H_3O^+ (водн.)	-286	-237	69,9	C_2H_4 (г)	52,3	68,1	220
H, (г)	0,0	0,0	131	C_2H_6 (г)	-84,7	-32,9	230
Li (т)	0,0	0,0	28,0	C_6H_6 (ж)	49,0	124	173
Li^+	-278	-294	14	$HCOOH$ (водн.)	-410	-356	164
LiCl (т)	-409	-384	55,2	$HCOO^-$ (водн.)	-410	-335	92
Na (т)	0,0	0,0	51,0	H_2CO_3 (водн.)	-699	-623	191
Na^+	-240	-262	60,2	HCO_2^- (водн.)	-691	-587	95
Na_2O (т)	-416	-377	75	CO_2 (водн.)	-676	-528	-53
NaCl (т)	-411	-384	72,4	CH_3COOH (водн.)	-488	-400	—
K (т)	0,0	0,0	63,6	CH_3COO^- (водн.)	-486	-369	88
K^+ (водн.)	-251	-282	103	CH_3OH (ж)	-239	-166	127
KCl (т)	-436	-408	82,7	C_2H_5OH (ж)	-278	-175	161
Mg (т)	0,0	0,0	32,5	CH_3CHO (г)	-166	-134	266
Mg^+ (водн.)	-462	-456	-118	$C_6H_{12}O_6$ (т)	-1260	-919	289