



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



**Кафедра биологии растений и химии**

# **ХИМИЯ**

**Теоретический раздел  
Лекция  
Энергетика химических процессов.**





## 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

### 2.1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы. Одним из основных понятий в термодинамике является система.

Системой называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды.

Классификация систем и их характеристики. В зависимости от однородности различают гомогенные и гетерогенные системы.

Гомогенная система – это однородная система, в которой нет частей, различающихся по свойствам и разделенных поверхностями раздела. Гомогенными системами являются, например, воздух, вода, истинные растворы.

Гетерогенная система – это разнородная система, состоящая из двух или более частей, отличающихся по свойствам, между которыми есть поверхность раздела, где свойства системы резко меняются. Гетерогенными системами являются, например, молоко, цельная кровь, смеси воды и льда, воды и масла. Для гетерогенных систем часто используют понятие «фаза». В этих случаях фаза рассматривается как часть гетерогенной системы, которая имеет одинаковые свойства и ограничена границей раздела. Например, в молоке имеются три фазы: водная фаза, представляющая собой водный раствор солей, углеводов, белков и других веществ, в которой распределены две другие фазы: мелкие капельки жидких жиров и маленькие частички твердых жиров. Существующие на Земле живые системы – гетерогенные. Они всегда отделены от окружающей среды оболочкой, и, кроме того, внутри каждой живой клетки имеется множество различных мембран – границ между ее частями.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы изолированные, закрытые и открытые.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Закрытая система обменивается с окружающей средой энергией, а обмен веществом исключен.

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом, а следовательно, и информацией. Живой организм представляет собой открытую систему, жизнедеятельность которой невозможна без посто-





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»

янного обмена веществом, энергией и информацией с окружающей средой. Абсолютно изолированных систем в природе нет.

В термодинамике принято различать три состояния системы: равновесное, стационарное и переходное.

Термодинамическое равновесное состояние системы характеризуется постоянством всех свойств во времени в любой точке системы и отсутствием потоков вещества и энергии в системе. Термодинамическое равновесное состояние – это прежде всего устойчивое состояние системы. Для вывода системы из этого состояния необходим обмен энергией или веществом между системой и окружающей средой. Важно различать состояния термодинамического равновесия и химического равновесия; последнее всегда имеет динамический характер, так как достигается в результате выравнивания скоростей обратимых процессов.

Стационарное состояние системы характеризуется постоянством свойств во времени, которое поддерживается за счет непрерывного обмена веществом, энергией и информацией между системой и окружающей средой.

Для живого организма характерно стационарное состояние, а не равновесное, означающее для него смерть, так как прекращаются потоки вещества, энергии и информации между организмом и окружающей средой, обеспечивающие его жизнедеятельность.

Когда система переходит из одного равновесного или стационарного состояния в другое, то она находится в переходном состоянии. Переходное состояние характеризуется изменением свойств системы во времени.

Состояние системы характеризуется определенной совокупностью физических и химических величин, которые называются параметрами системы. Параметрами являются: масса ( $m$ ), количество вещества (число молей  $n$ ), объем ( $V$ ), температура ( $t$ ), давление ( $p$ ), концентрация ( $c$ ). Значение параметра можно измерять непосредственно. Параметры системы разделяют на экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные параметры – параметры, значения которых пропорциональны числу частиц в системе (масса, объем, количество вещества).

Интенсивные параметры – параметры, значения которых не зависят от числа частиц в системе (температура, давление, концентрация).





Различие экстенсивных и интенсивных параметров четко проявляется при взаимодействии систем, когда значения экстенсивных параметров суммируются, а интенсивных – усредняются.

Наряду с параметрами для характеристики состояния системы используют функции состояния. Их значения рассчитывают по соответствующим формулам исходя из значений параметров, описывающих данное состояние системы. Такой величиной является, например, энергия. *Функции состояния системы – всегда экстенсивные величины.*

Значения параметров и функций состояния системы определяются только состоянием системы. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое изменение этих величин, т. е.  $\Delta$  не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы (их значениями в этих двух состояниях).

Переход системы из одного состояния в другое является процессом.

**Процесс** – это переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

В термодинамике изменение ( $\Delta$ ) параметра или функции состояния системы в результате процесса вычисляют как разность их значений, характеризующих конечное и начальное состояние системы.

В отличие от состояния системы, которое характеризуется значением параметра или функции состояния, характеристикой процесса является их изменение или постоянство.

Процессы разделяют в зависимости от изменения параметров системы на изотермические, изобарические, изохорические:

изотермический процесс  $T = \text{const}, \Delta T = 0;$

изобарический процесс  $p = \text{const}, \Delta p = 0;$

изохорический процесс  $V = \text{const}, \Delta V = 0.$

Для описания движения материи в живых организмах, по мнению автора, необходимо знать три величины: энергию, энтропию и информацию.

Энергия ( $E$ , кДж/моль) – количественная мера интенсивности различных форм перемещения и взаимодействия частиц в системе, включая перемещение системы в целом и ее взаимодействие с окружающей средой.

В зависимости от формы движения различают тепловую, электрическую, химическую, ядерную и другие виды энергии. Термодинамика рассматривает превращение тепловой энергии в другие виды – механическую, химиче-





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»

скую, электрическую и т. д. Движение материи включает перемещение частиц, которое характеризуется кинетической энергией ( $E_{\text{кин}}$ ), и взаимодействие частиц, которое характеризуется потенциальной энергией ( $E_{\text{пот}}$ ).

## 2.2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики

Для описания энергетического состояния системы используется ее функция состояния – внутренняя энергия ( $U$ , кДж/моль).

Внутренняя энергия представляет собой полную энергию системы, которая равна сумме потенциальной и кинетической энергии всех частиц этой системы, в том числе на молекулярном, атомном и субатомном уровнях:  $U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$ . Внутренняя энергия включает потенциальную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, и кинетическую энергию движения всей системы в целом. Внутренняя энергия – функция состояния, абсолютное значение которой определить невозможно, так как любая термодинамическая система материальна, а материя с точки зрения ее строения неисчерпаема. Экспериментально можно определить изменение внутренней энергии при взаимодействии системы с окружающей средой. При этом взаимодействии обмен энергией может осуществляться в виде работы и теплоты.

**Работа** – энергетическая мера направленных форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

Работа ( $A$ ) в термодинамике считается положительной, когда она совершается системой против внешних сил окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы уменьшается.

**Теплота** – энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой. В термодинамике теплота ( $Q$ ) считается положительной, если она сообщается системе из окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы увеличивается.

**Работа и теплота не являются свойствами системы, а характеризуют процесс обмена энергией системы с окружающей средой, поэтому их величины зависят от пути процесса, по которому система перешла из одного состояния в другое.** Термины «работа» и «теплота» означают как сам процесс передачи энергии, так и величину передаваемой при этом энергии.

**Первое начало (или первый закон) термодинамики и есть закон сохранения энергии.** Этот закон выполняется во всех явлениях природы и под-





тверждается всем опытом человечества. Ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Закон сохранения энергии подтверждает положение диалектического материализма о вечности и неуничтожаемости движения, поскольку энергия есть мера движения при его превращениях из одной формы в другую.

Термодинамика рассматривает преимущественно две формы, в виде которых совершается превращение энергии: теплоту и работу. Поэтому первое начало термодинамики и устанавливает соотношение между тепловой энергией ( $Q$ ) и работой ( $A$ ) при изменении общей энергии системы ( $\Delta U$ ). Изменение общей энергии системы выражается уравнением  $\Delta U = U_2 + U_1$ .

Из постоянства запаса внутренней энергии изолированной системы непосредственно вытекает: в любом процессе изменение внутренней энергии какой-нибудь системы равно разности между количеством сообщенной системе теплоты и количеством работы, совершенной системой:  $\Delta U = Q - A$ . Первое начало термодинамики имеет несколько формулировок, однако все они выражают одну и ту же суть: неуничтожаемость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов ее друг в друга. *В изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.*

Уравнение  $Q = \Delta U + A$  является математическим выражением первого начала термодинамики, которое в данном случае имеет следующую формулировку: *подведенное к системе тепло  $Q$  идет на увеличение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение внешней работы  $A$ .*

Если изменение, претерпеваемое системой, бесконечно мало, то уравнение первого начала термодинамики можно записать в следующем виде:  $\delta Q = dU + \delta A$ , где  $\delta Q$  – бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота), поглощаемое системой;  $dU$  – бесконечно малое приращение внутренней энергии системы;  $\delta A$  – бесконечно малая работа (элементарная работа), совершаемая системой в том же процессе.

При переходе системы из одного состояния в другое внутренняя энергия в одних случаях увеличивается, в других – уменьшается. В соответствии с этим изменение внутренней энергии  $\Delta U$  имеет положительный знак или отрицательный. При пользовании уравнением первого начала термодинамики необходимо, чтобы все величины, входящие в это уравнение, были выражены в одних и тех же единицах энергии; чаще всего их выражают в джоулях. Система может переходить из одного состояния в другое различными путями. Но в соответствии с законом сохранения энергии изменение внутренней





энергии  $\Delta U$  системы не зависит от пути перехода: оно одинаково во всех случаях, если одинаковы начальное и конечное состояние системы. Количество же теплоты и количество работы  $A$  зависят от этого пути. Однако, как бы ни менялись значения  $Q$  и  $A$  при разных путях перехода системы из одного состояния в другое, их алгебраическая сумма всегда одинакова, если только одинаковы начальное и конечное состояния системы. Первое начало термодинамики имеет огромное философское значение. Утверждая неуничтожаемость энергии, оно тем самым обосновывает и неуничтожаемость материи, поскольку энергия без материи существовать не может. Во всех процессах превращения материи неразрывно связаны с превращением энергии.

### 2.3. Закон Гесса и его следствие

Во всех химических явлениях выполняется закон сохранения энергии. Соответственно и все законы термохимии являются следствием первого начала термодинамики.

В 1836 году Г. И. Гесс установил закон термохимии: *тепловой эффект химических реакций зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому реакция протекает*. Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ  $A_1, A_2, A_3...$  в продукты реакции  $B_1, B_2, B_3...$ , который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий (рис. 2.1):

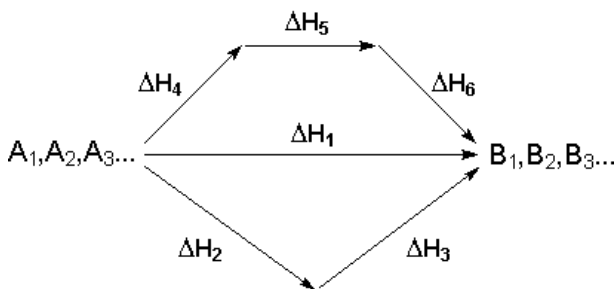


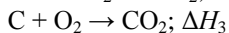
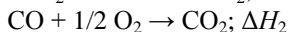
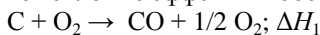
Рис. 2.1. Различные пути обобщенного химического процесса превращения





Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$ .

Этот закон также является частным случаем первого начала термодинамики применительно к химическим реакциям, протекающим в изохорных или изобарных условиях. Так,  $\text{CO}_2$  можно получить непосредственно, сжигая углерод в кислороде, или же сначала сжигать его до  $\text{CO}$ , а затем уже до углекислого газа. Суммарные тепловые эффекты в обоих случаях равны.



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

Он дает возможность вычислять тепловые эффекты, не проводя химических реакций. Этот закон выполняется также в физиологии и в биохимии. Так, количество теплоты, получаемой от окисления пищевых продуктов в организме в результате целой серии сложных реакций, и количество теплоты, выделяемое при сжигании этих веществ в калориметрической бомбе, оказались тождественными. В качестве продукта неполного окисления белков из организма выделяется мочевина. Именно этим объясняется, что при полном сжигании белка в калориметрической бомбе теплоты выделяется больше, чем при окислении его в живом организме.

В термохимических расчетах часто пользуются следствиями, которые непосредственно вытекают из закона Гесса.

**Следствие первое.** Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое. Это следствие используется в термохимических расчетах. Пользуясь следствием из закона Гесса, можно рассчитать тепловые эффекты перехода из одного аллотропного состояния в другое. Так, при переходе от алмаза к графиту выделяется  $\Delta H = -1,9$  кДж/моль; при переходе от графита к алмазу поглощается  $\Delta H = 1,9$  кДж/моль.

**Следствие второе.** В 1870 г. Лавуазье и Лаплас установили следующий закон: *количество тепла, необходимое для разложения сложного вещества на более простые, равно количеству тепла, выделяющемуся при его образовании из простых веществ.*





Закон Лавуазье – Лапласа является частным случаем закона сохранения энергии и имеет большое практическое применение. Он выполняется при образовании химических соединений из более сложных веществ. Например, теплота образования  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  из  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  равна 13 кДж. Для разложения же одного моля  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на исходные оксиды  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  необходимо затратить также 13 кДж.

Закон Гесса дает возможность определять тепловые эффекты таких реакций, которые или не реализуемы, или не могут быть проведены чисто и до конца. На основании этого закона с термохимическими уравнениями можно производить те же действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями.

#### 2.4. Энтропия как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики

Наряду с энергией для характеристики движения частиц в термодинамике используется еще одна функция состояния – энтропия. **Энтропия ( $S$ )** – термодинамическая функция, характеризующая меру неупорядоченности системы, т. е. неоднородности расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии системы в условиях термодинамически обратимого процесса равно отношению передаваемой теплоты к абсолютной температуре, при которой осуществляется данный процесс:

$$S = \frac{Q}{T}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Энтропия является экстенсивным свойством системы, поэтому изменение энтропии системы в результате какого-либо процесса равно разности энтропии конечного и начального состояний системы, независимо от пути процесса:  $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}}$ .

Описание движения материи невозможно без таких термодинамических характеристик, как энергия и энтропия. Если энергия количественно характеризует интенсивность движения и взаимодействия частиц в системе, то энтропия – мера неупорядоченности системы, т. е. расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии ( $\Delta S$ ) в процессе превращения энергии из одного вида в другой характеризует величину рассеяния энергии при этом





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



процессе. Чем больше  $\Delta S$  в процессе превращения энергии из одного вида в другой, тем меньше коэффициент полезного действия (КПД) этого процесса. Именно этим объясняется низкий КПД при превращении тепловой энергии в электрическую (теоретический КПД  $\approx 40\%$ ). В то же время в гальваническом элементе, где химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую, КПД может достигать 98%. В первом случае хаотические формы движения частиц необходимо превратить в направленное движение, т. е. имеем сильное изменение энтропии. Во втором случае направленное движение электронов и ионов, сопровождающее химическую реакцию, превращается в направленное движение заряженных частиц, т. е. упорядоченность движения частиц сохраняется, и поэтому изменение их энтропии и рассеяние энергии незначительно.

Для полной характеристики движения частиц в системе наряду с энергией и энтропией автор считает необходимой еще одну функцию состояния – информацию.

Информация ( $I$ ) – мера организованности системы, т. е. упорядоченности расположения и движения ее частиц. Информация выражается в битах, причём 1 бит информации эквивалентен 10–23 Дж/К, т. е. является очень малой термодинамической величиной. Энтропия и информация являются статистическими характеристиками движения, описываемыми его с противоположных сторон. Это видно из взаимосвязи этих величин с соответствующими вероятностями данного состояния:

$$S = k \cdot \ln W \cdot I = -k \ln w = k \ln \frac{1}{w},$$

где  $W$  – термодинамическая вероятность, равная числу возможных состояний системы при заданных значениях энергии, объема и числа частиц ( $W$  – очень большая величина);

$w$  – математическая вероятность данного информационного состояния системы ( $w$  – очень малая величина);

$k$  – постоянная Больцмана Дж/(моль·К);

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,36 \cdot 10^{-23}.$$





Видимая эквивалентность информации и энтропии подобна эквивалентности массы и энергии по закону Эйнштейна:  $E = mc^2$ . Для самоорганизующихся систем наряду с законами сохранения массы, электрического заряда, энергии имеет место еще один закон сохранения:

$$I + S = \text{const.}$$

При этом, конечно, обе величины измеряются в одинаковых единицах, а значение их суммы зависит от типа системы. Это соотношение означает, что энтропия есть мера недостатка информации. При возрастании  $I$  убывает  $S$  и наоборот. Физический смысл этого закона: за полученную информацию система платит уменьшением своей энтропии, поэтому получение системой любой информации всегда связано с возрастанием энтропии в окружающей среде. Живые организмы – это высокоупорядоченные системы, содержащие колоссальное количество информации и соответственно обедненные энтропией. Понятие «информация системы» тесно связано с ее структурой, поэтому целесообразно для характеристики соответствующих систем (нуклеиновые кислоты, белки, водные системы) использовать термин «структурно-информационные свойства».

Одним из важных аспектов термодинамики является формулировка условий самопроизвольности протекания любых процессов. Самопроизвольным, или спонтанным, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения.

Следовательно, самопроизвольно система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. На основе первого закона термодинамики можно сформулировать один из важных принципов самопроизвольности протекания процессов в системе, заключающийся в стремлении системы к минимуму энергии за счет выделения энергии в окружающую среду. Этот энергетический принцип особенно важен для простых систем, которые можно рассматривать как единую частицу. Например, капля дождя всегда самопроизвольно падает вниз, уменьшая при этом свою потенциальную энергию.

Эту каплю воды в то же время необходимо рассматривать как совокупность очень большого числа молекул, когда происходит процесс ее испарения, протекающий самопроизвольно, несмотря на то, что он эндотермический (требует поступления энергии из окружающей среды). Следовательно,





для описания условий протекания самопроизвольных процессов одного энергетического принципа недостаточно, особенно в системах, состоящих из большого числа частиц. Главное изменение, которое происходит при испарении капли, заключается в переходе системы из жидкого состояния (с частично упорядоченным состоянием частиц) в парообразное, в котором частицы не упорядочены. Таким образом, для описания движения в системах, содержащих большое число частиц, необходимо учитывать неупорядоченность расположения и движения этих частиц, т. е. энтропию системы.

Значение энтропии системы как меры ее неупорядоченности зависит от агрегатного состояния и природы вещества, температуры, давления и сложности системы.

Энтропия вещества в газообразном состоянии больше, чем энтропия его в жидком состоянии, а последняя больше энтропии этого вещества в твердом состоянии:

$$S_{\text{г}} > S_{\text{ж}} > S_{\text{тв}}.$$

Энтропия простых веществ зависит от их аллотропной формы:

$$S(C_{\text{графит}}) > S(C_{\text{алмаз}}), S(O_2) > S(O_3).$$

Энтропия системы при повышении температуры возрастает, так как увеличивается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } T_1 > T_2, \text{ то } S_1 > S_2.$$

Энтропия системы при повышении давления уменьшается, так как снижается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } p_1 > p_2, \text{ то } S_1 < S_2.$$

Энтропия системы с увеличением ее сложности повышается, так как возрастает число видов частиц и вариантов их расположения.

Для энергетической характеристики вещества при стандартных условиях, наряду со стандартной энтальпией, используют стандартную энтропию вещества  $S^\circ$ . В отличие от стандартной энтальпии, стандартная энтропия простых веществ не равна нулю. Энтропия всех веществ всегда больше нуля. В случае идеально упорядоченного кристалла при температуре 0 К его энтропия  $S = 0$ . Это дает естественную нулевую точку отсчета для значений энтропии (отсутствующую для ранее рассмотренных функций состояния  $U$  и  $H$ ) и позволяет измерить или теоретически рассчитать абсолютные значения энтропии. Поэтому перед символом энтропии вещества не ставят знак дельта





(Δ). Значения энтропии для стандартных состояний веществ приведены в справочниках термодинамических величин.

Изменение стандартной энтропии в химической реакции ( $\Delta S^\circ_p$ ) определяется разностью алгебраических сумм стандартных энтропий продуктов реакции  $Y_j$  и исходных веществ  $X_i$  с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S^\circ_p = \sum v_j S^\circ_j(Y_j) - \sum v_i S^\circ_i(X_i).$$

Второй закон (второе начало) термодинамики определяет направленность и пределы протекания самопроизвольных процессов, в том числе и биохимических. Сначала рассмотрим изолированную систему, где исключен обмен энергией и веществом. Допустим, что в изолированной системе находятся два любых газа, например гелий и аргон, которые не взаимодействуют между собой и не перемешаны. Естественно, эти два газа будут самопроизвольно и необратимо смешиваться, а все свойства системы останутся без изменения, за исключением ее энтропии. В исходном состоянии системы, когда газы еще не смешались, ее энтропия  $S_{\text{нач}}$  меньше, чем энтропия  $S_{\text{кон}}$  состояния после смешивания газов, характеризующегося неупорядоченностью расположения и движения молекул газов. Следовательно, в результате самопроизвольного необратимого процесса в изолированной системе ее энтропия возросла:  $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} > 0$ .

На основе этого сформулирован второй закон термодинамики для изолированных систем.

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие необратимые процессы, при которых энтропия системы возрастает, т. е.  $\Delta S > 0$ .

Для неизолированных систем нужно учитывать не только изменение энтропии, но и изменение энергии. Поэтому необходимо рассматривать две тенденции, определяющие направление самопроизвольно протекающих процессов:

- 1) стремление системы к достижению минимума энергии;
- 2) стремление системы к максимуму энтропии, т. е. к неупорядоченности.

Все процессы, при которых энергия в системе уменьшается, а энтропия возрастает, протекают самопроизвольно. Самопроизвольность других процессов зависит от того, какая из этих двух тенденций (энергетическая или





энтропийная) окажется более эффективной, какая из этих противоборствующих тенденций получит перевес над другой. В этом проявляется противоречивость материального мира.

## 2.5. Свободная энергия Гиббса. Экзэргонические и эндэргонические процессы

Для однозначной формулировки условия протекания самопроизвольных процессов в любых системах необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию, которая характеризовала бы одновременно и энергетику, и неупорядоченность данных систем. Впервые такую термодинамическую функцию ввел Д. У. Гиббс, и в память об этом выдающемся американском ученом ее назвали энергией Гиббса.

Биохимические реакции обычно происходят при изобарно-изотермических условиях. В этих условиях энергетическое состояние системы характеризуется энтальпией, а мерой неупорядоченности системы будет произведение ее энтропии и температуры. Функцией, учитывающей обе эти характеристики и противоположность их тенденции их изменения при самопроизвольных процессах, является энергия Гиббса  $G$ :

$$G = H - TS.$$

Энергия Гиббса является обобщенной термодинамической функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно-изотермических условиях. Энергию Гиббса называют также изобарно-изотермическим потенциалом, или свободной энергией.

Подобно другим термодинамическим параметрам и функциям, характеризующим состояние системы, изменение энергии Гиббса в результате любого процесса определяется только конечным и начальным состоянием системы, независимо от пути процесса:  $\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$ .

Для полной энергетической характеристики вещества при стандартных условиях используют стандартную энергию Гиббса образования вещества  $\Delta G^\circ$ , значение которой дано в справочной литературе. Для простых веществ в термодинамически устойчивой форме стандартная энергия Гиббса их образования условно принята равной нулю. Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции при стандартных условиях вычисляют по следующему уравнению:





$$\Delta G_p^\circ = \sum \nu_j \Delta G_j^\circ(Y_j) - \sum \nu_i \Delta G_i^\circ(X_i),$$

где  $\Delta G_p^\circ(Y_j)$ ,  $\Delta G_p^\circ(X_i)$  – стандартные энергии Гиббса продуктов реакции  $Y_j$  и исходных веществ  $X_i$ ;

$\nu_j$  и  $\nu_i$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для этих процессов по уравнению:

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

где  $\Delta H$  – характеризует полное изменение энергии системы при  $p$ ,  $T = \text{const}$  и отражает стремление системы к минимуму энергии;

$T\Delta S$  – характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности;

$\Delta G$  – характеризует ту часть энергии, которую можно превратить в работу, и является термодинамическим критерием возможности самопроизвольного протекания любых процессов при  $p$ ,  $T = \text{const}$ .

Второй закон термодинамики для любых систем формулируется следующим образом: в системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т. е.  $\Delta G_{\text{кон}} < \Delta G_{\text{нач}}$ , или  $\Delta G < 0$ .

Таким образом, в соответствии со вторым законом термодинамики самопроизвольно ( $\Delta G_p < 0$ ) протекают все экзотермические реакции ( $\Delta H_p < 0$ ) при любой температуре, если они сопровождаются увеличением энтропии ( $\Delta S_p > 0$ ). Эндотермические реакции ( $\Delta H_p > 0$ ), сопровождающиеся уменьшением энтропии ( $\Delta S_p < 0$ ), не могут протекать самопроизвольно при любой температуре, так как в этих случаях  $\Delta G_p > 0$ .

Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, называют **экзэргоническими реакциями**, они могут совершаться самопроизвольно. Если в течение экзэргонической реакции энергия Гиббса только понижается, то такая реакция протекает в данных условиях самопроизвольно и необратимо. **Эндэргонические реакции** требуют подвода энергии, так как  $\Delta G_p > 0$ .





## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
3. Коровин, Н. В. Общая химия:учебник для технических направ. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2005. – 557 с.:ил.
4. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
5. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
6. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
7. Химия: учебно-методический комплекс: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с.
8. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

### *Дополнительная*

1. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
2. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
3. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
4. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 2005. –388 с.
5. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Университетское, 1996. – 560 с.
6. Улиг, Г.Г., Ревин Р.У. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У.Ревин. –Л.: Химия, 1989. –456 с.

### *Справочники:*

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



Составители

**Поддубная** Ольга Владимировна

**Ковалева** Ирина Владимировна

**Мохова** Елена Владимировна

**Седнев** Константин Викторович

**Шагитова** Марина Николаевна

