

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

шпаргалки



Используй сам,
передай 5 одноклассникам,
и будет вам счастье
во время сессии

М. В. Дроздова
Андрей Анатольевич Дроздов
Неорганическая химия
Серия «Шпаргалки»

Текст предоставлен правообладателем
http://www.litres.ru/pages/biblio_book/?art=179758
Неорганическая химия: ЭКСМО; Москва; 2008
ISBN 978-5-699-26628-9

Аннотация

Информативные ответы на все вопросы курса «Неорганическая химия» в соответствии с Государственным образовательным стандартом.

Содержание

1. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии в организме. Термодинамическая система	4
2. Первое начало термодинамики. Понятия, характеризующие систему	7
3. Первое начало термодинамики	10
4. Закон Гесса	13
5. Второе начало термодинамики. Свободная энергия Гиббса	16
6. Второе начало термодинамики. Энтропия	19
Конец ознакомительного фрагмента.	22

М. В. Дроздова,

А. А. Дроздов

Неорганическая химия

1. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии в организме.

Термодинамическая система

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 гомогенные и гетерогенные.

В гомогенной 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 гомогенных частей. Примером гетерогенной системы является цельная кровь, т. е. плазма с клетками – эритроцитами и лейкоцитами.

2. Первое начало термодинамики. Понятия, характеризующие систему

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 тер-

мо–динамических переменных. Термодинамические перемен–ные – 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 ана–логичные характеристики (температура, масса, состав био–логических жидкостей, артериальное давление) используются врачом для определения состояния больного.

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

В результате процесса состояние системы и термоди–намические переменные изменяются. 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 на–зывается приращением термодинамической перемен–ной X . Приращение, взя–тое с обратным знаком, называ–ется убылью переменной X .

Внутренняя энергия системы E – одна из термодина–мических функций состояния. Важная особенность функ–ций со–стояния – их независимость от способа достижения данно–го состояния системы.

Изменение внутренней энергии системы ΔE обуслов–лено работой W , которая совершается при взаимодейст–вии си–

системы со средой, и обмен 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).

3. Первое начало термодинамики

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. Давление в системе при этом под-держивается постоянным, оно равно внешнему давлению. Такие процессы, протекающие при $p = \text{const}$, называются 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 проведя несложные преобразования, получаем:

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

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.

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:

$$Q_v = \Delta E.$$

Из вышеуказанного соотношения вытекает термодинамическое определение: **внутренняя энергия** – функция состояния, приращение которой равно теплоте Q_v , полу-

ченной системой в изохорном процессе. Следовательно, изменение внутренней энергии в не-котором процессе может быть измерено при проведе-нии этого процесса в калори-метре при постоянном объеме. Следует, что при $\rho = \text{const}$ приращения внут-ренней энергии и энтальпии связаны со-отношением:

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

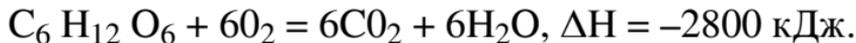
4. Закон Гесса

Раздел термодинамики, изучающий превращения энергии при химических реакциях, называется химической термодинамикой. Уравнение реакции, для которой указывается 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



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.

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

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

При прочих равных условиях внутренняя энергия и энтальпия пропорциональны количеству вещества в системе. Такие термодинамические функции называются экстенсивными.

С точки зрения термодинамики реакция общего вида $n_A A + n_B B = n_C C + n_D D$, 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:

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

Закон постоянства тепловых сумм, открыт русским ученым-химиком Г. И. Гессом в 1840 г. Он является первооткрывателем применимости первого начала термодинамики при химических превращениях и основателем химической термодинамики. В настоящее время закон Гесса рассматривается как следствие первого начала термодинамики и фор-

мулируется так: приращение энтальпии при образовании заданных продуктов из данных реагентов при постоянном давлении не за-висит от числа и вида реакций, в результате ко-то-рых образуются эти продукты.

При термохимических расчетах чаще применяется не сам закон Гесса, а его следствие, выведенное выше для частного случая окисления глюкозы в виде равен-ства (2). Для ре-акции, представленной в общем виде $n_A A + n_B B = n_C C + n_D D$, следствие из закона Гесса записы-вается с помощью равенства $\Delta H_{p-я} = (n_C \Delta H_C + n_D \Delta H_D) - (n_A \Delta H_A + n_B \Delta H_B)$ и формулируется так: **энтальпия реакции равна алгеб-раической сумме энтальпий об-разования стехиомет-рического количества продук-тов за вычетом алгеб-раической суммы энтальпий образования стехиомет-рического количества реагентов.**

5. Второе начало термодинамики. Свободная энергия Гиббса

Организм совершает работу, затрачивая внутреннюю энергию, запасенную в виде энергии химического взаимодействия атомов составляющих его веществ. Математическое выражение $-\Delta E = -Q - W$ первого начала термодинамики определяет точное соотношение между расходом внутренней энергии системы ΔE , работой W , совершаемой системой, и энергией Q , которая теряется в виде теплоты. Однако из первого начала термодинамики нельзя определить часть расходуемой внутренней энергии, которая может быть преобразована в работу.

Теоретические оценки затрат осуществляются на основе второго начала термодинамики. Этот закон накладывает строгие ограничения на эффективность преобразования энергии в работу и, кроме того, позволяет ввести критерии возможности самопроизвольного протекания того или иного процесса.

Процесс называется **самопроизвольным**, если он осуществляется без каких-либо воздействий, когда система предоставлена самой себе.

Существуют процессы, при которых внутренняя энергия системы не меняется ($\Delta E = 0$). К таким процессам относится,

например, ионизация уксусной кислоты в воде.

Целый ряд самопроизвольных процессов протекает с увеличением внутренней энергии ($\Delta E > 0$). Сюда относятся, в частности, типичные реакции образования био–неорганических соединений альбумина (белок плазмы крови) с ионами металлов, например Cu^{2+} .

Изменение внутренней энергии ΔE для закрытых систем не может служить критерием самопроизвольного протекания процессов. Следовательно, первого начала термодинамики, из которого получен этот критерий, недостаточно для решения вопроса о самопроизвольности, равно как и об эффективности процессов. Решение этих вопросов достигается с помощью второго начала термодинамики.

Для формулировки второго начала термодинамики необходимо ввести понятия обратимого и необратимого в термодинамическом смысле процессов.

Если система находится в равновесии, это состояние подерживается как угодно долго при неизменности внешних условий. При изменении внешних условий состояние системы может меняться, т. е. в системе может протекать процесс.

Процесс называется термодинамически обратимым, если при переходе из начального состояния 1 в конечное состояние 2 все промежуточные состояния называются равновесными.

Процесс называется термодинамически необратимым,

если хоть одно из промежуточных состояний не–равновесно.

Обратимый процесс можно осуществить лишь при достаточно медленном изменении параметров системы – температуры, давления, концентрации веществ и др. Скорость изменения параметров должна быть такой, чтобы возникающие в ходе процесса отклонения от равновесия были пренебрежимо малы. Следует отметить, что с обратимостью связана важная проблема медицины – консервация тканей при низких температурах.

Обратимые процессы являются предельным случаем реальных процессов, происходящих в природе и осуществляемых в промышленности или в лабораториях.

6. Второе начало термодинамики. Энтродпия

Максимальная работа $W_{\text{макс}}$, которая может быть получена при данной убыли внутренней энергии ΔE в процессе перехода из состояния 1 в состояние 2, достигается лишь в том случае, если этот процесс обратимый. В соответствии с выражением для первого начала термодинамики при этом выделяется минимальная теплота $Q_{\text{мин}}$

$$Q_{\text{мин}} = \Delta E - W_{\text{макс}} .$$

Максимально достижимый коэффициент полезного действия, характеризующий эффективность затрат внутренней энергии системы, соответственно равен

$$\eta_{\text{макс}} = W_{\text{макс}} / \Delta E .$$

При необратимом процессе перехода из состояния 1 в состояние 2 производимая системой работа меньше W .

Чтобы рассчитать максимальный коэффициент $\eta_{\text{макс}}$ при известном значении ΔE , необходимо знать величину $W_{\text{макс}}$ или $Q_{\text{мин}}$

$$W_{\text{макс}} = \Delta E - Q_{\text{мин}} , \text{ следовательно, } \eta_{\text{макс}} = 1 - \Delta E / Q_{\text{мин}} .$$

Величину $Q_{\text{мин}}$ можно рассчитать на основе второго начала термодинамики с помощью термодинамической функции состояния, называемой энтропией.

Понятие энтропии ввел (1865 г.) немецкий физик Р. Ю. Клаузиус (1822—1888) – один из основателей термодинамики и молекулярно-кинетической теории тепловых процессов. Термодинамическое определение энтропии в соответствии с Клаузиусом: энтропия представляет собой функцию состояния, приращение которой ΔS равно теплоте $Q_{\text{мин}}$ подведенной к системе в обратимом изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру T , при которой осуществляется процесс:

$$\Delta S = Q_{\text{мин}} / T.$$

Из формулы следует, что единица измерения энтропии Дж/К.

Примером обратимого изотермического процесса может служить медленное таяние льда в термосе с водой при 273°K . Экспериментально установлено, что для плавления 1 моля льда (18 г) необходимо подвести, по крайней мере, 6000 Дж теплоты. При этом энтропия системы «лед – вода» в термосе возрастает на $\Delta S = 6000 \text{ Дж} : 273^\circ\text{K} = 22 \text{ Дж/К}$.

При охлаждении термоса с водой при 273°K можно медленно отвести -6000 Дж теплоты, и при кристаллизации воды образуется 1 моль льда. Для этого процесса величина $Q_{\text{мин}}$ в формуле имеет отрицательное значение. Соответственно, энтропия системы «лед – вода» при образовании 1 моля льда убывает на $\Delta S = -22 \text{ Дж/К}$.

Аналогичным образом можно рассчитать изменение энтропии при любых изотермических физических и химических

ских процессах, если известна теплота под-водимая к системе или отводимая от нее при этих про-цессах. Как известно из физики, эта теплота может быть определена с помощью калориметрических из-мерений.

Таким образом, изменение энтропии, так же как и двух других функций состояния системы – внутренней энер-гии и энтальпии, представляет собой экспериментально опреде-ляемую величину. Физический смысл энтропии, как и внут-ренней энергии, отчетливо выявляется при рас-смотрении с молекулярно-кинетической точки зрения процессов, проте-кающих в изолированных системах.

Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.