

Лекция №1

Тема: «Химическая термодинамика»

Термодинамика – раздел науки о взаимных переходах различных форм энергии.

Все химические и биохимические превращения сопровождаются энергетическими изменениями в форме теплоты или работы.

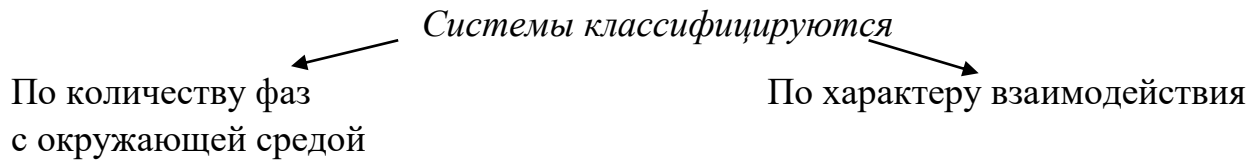
Обмен веществ (метаболизм), происходящий в живом организме неразделим с процессом обмена энергией.

Метаболизм – складывается из анаболизма (синтез веществ) и катаболизма (распада).

Живые организмы усваивают поступающие к ним из окружающей среды (поступающие с пищей) вещества, изменяют их химический состав, аккумулируют большой запас химической энергии в виде химических связей.

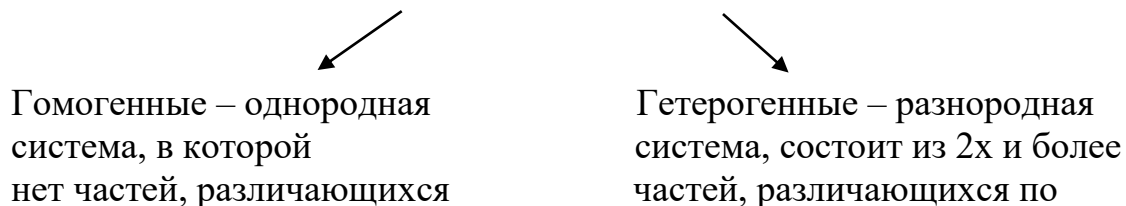
Исходным понятием в термодинамике является система.

Система – совокупность веществ, отделенных от внешней среды поверхностью раздела. (Организм, клетка, митохондрии, орган).



Фаза – совокупность однородных частей системы, обладающих определенными физико-химическими свойствами и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

По количеству фаз системы классифицируются



по свойствам и не имеющих поверхность раздела.

свойствам, между которыми есть поверхность раздела, где свойства системы резко меняются.

Пример: газ – жидкость; жидкость – твердое тело. Это молоко, кровь, смесь воды и льда, воды и масла.

В молоке 3 фазы:

- 1) водная с растворенными солями, углеводами, белками;
- 2) капельки жира;
- 3) частички твердых жиров.

По характеру взаимодействия с окружающей средой различают системы:

1. Изолированные – системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией, т.е. изменение не происходит.

$$\Delta E = 0 \quad (\Delta E - \text{изменение энергии})$$

$$\Delta m = 0 \quad (\Delta m - \text{изменение массы})$$

2. Закрытые – не обмениваются веществом, но обмениваются энергией с окружающей средой.

$$\Delta m = 0$$

$$\Delta E \neq 0$$

3. Открытые – обмениваются и веществом, и энергией с окружающей средой.

$$\Delta m \neq 0$$

$$\Delta E \neq 0$$

Система становится нестабильной тогда, когда из множества элементов, составляющих систему нестабилен хотя бы один. Применительно к организму при формируется патологическая система, т.е. возникает болезнь.

Состояние системы определяют термодинамические параметры.

Классификация термодинамических параметров

Независимые параметры, которые определяются экспериментально или задаются
(t , C (концентрация), p , V , P).

Зависимые параметры, определяющие функциональное состояние системы:
 U – внутренняя энергия системы
 H – энтальпия системы
 S – энтропия системы
 G – свободная энергия Гиббса
 E – энергия

Функции состояния системы по уравнениям, которые связывают их с независимыми параметрами. Они зависят от независимых параметров.

На практике установить функцию X (U , H , S) сложно, поэтому находят ее изменение ΔX (H , U , ΔS).

Изменение состояния функции = разности конечного и начального состояния

$$\Delta X = \sum X_{\text{конеч}} - \sum X_{\text{начн}}$$

Различают следующие виды термодинамических процессов:

Виды термодинамических процессов	Изотермический $T = \text{const}$	Изобарный $P = \text{const}$	Изохорный $V = \text{const}$
Постоянные термодинамические параметры	Изобарно-изотермический $P, T = \text{const}$	Изобарно-изохорный $P, V = \text{const}$	Адиабатный $Q = \text{const}$ Когда система не обменивается теплом с окружающей средой протекает в изолированной системе

Наиболее характерным для живых систем является изобарно-изотермический процесс.

Изобарно-изотермические процессы – это процессы, происходящие при постоянном давлении и температурах. Они наиболее характерны для живых

организмов. Различают обратимый и необратимый процессы в живых системах.

Для живых систем характерны обратимые и необратимые процессы.

Обратимый процесс – процесс, который протекает самопроизвольно без затраты энергии в одном направлении.

Состояние термодинамической системы может быть стационарным и равновесным.

Термодинамическое равновесие – состояние системы, которое не изменяется во времени.

$$U_{\text{пр}}=U_{\text{обр}}$$

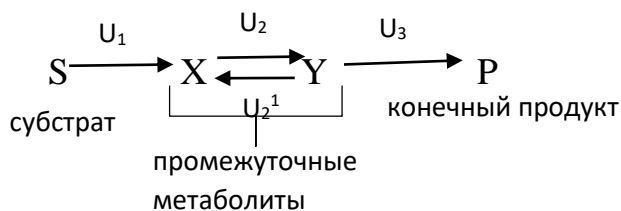
Такая система работы не совершает.

Стационарное состояние – состояние системы, которое не изменяется во времени, но равенство $U_{\text{пр}}=U_{\text{обр}}$ осуществляется за счет непрерывного обмена массой и энергией. Такая система совершает работу.

Все биохимические процессы в организме протекают при постоянных: температуре (t) и давлении (p) и без перепадов концентрации компонентов биологических жидкостей. Таким образом открытая система (т.е. организм) находится в стационарном, отличном, от равновесного состояния. **Такая система – устойчива.**

Эта устойчивость (т.е. стационарное состояние) характеризуется неизменностью во времени скоростей притока веществ и удалению конечных продуктов из системы.

Пример: в системе приток равен оттоку



$$U_1 \approx U_3$$

начальная конечная
скорость скорость

Факторы стационарного состояния

1. Постоянство скорости введения в систему питательных веществ, что возможно, когда на этапе поступления должны быть необратимые реакции.
2. Постоянство скорости выведения конечных продуктов из системы, что возможно, когда конечная реакция необратима на этапе выведения.
3. Следовательно, система в стационарном состоянии должна быть защищена с обеих сторон кинетически необратимыми реакциями, чтобы поддерживать стационарное равновесие.

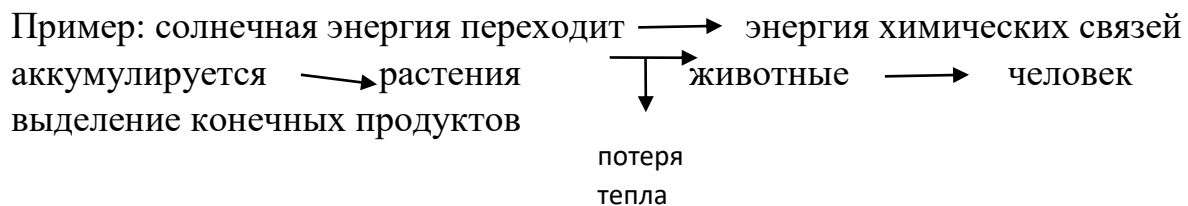
Заключение: биологическая система представляет собой стационарное состояние и функционирует в изобарно-изотермическом термодинамическом процессе.

К стационарным системам приложим принцип Ле Шателье-Брауна:

1. Постоянный приток и отток – условия стационарного равновесия.
2. При изменении какого-либо параметра системы, возникают процессы, способствующие уменьшению производимого воздействия.
3. Для живых систем характерен обмен веществ или метаболизм.

Для оценки энергетики любого термодинамического процесса необходимо знать тепловой эффект (Q) или энтальпию (ΔH) реакции, который рассчитывается на основе I закона термодинамики.

Первый закон термодинамики: энергия не создается заново и не исчезает, а может переходить из одного состояния в другое.



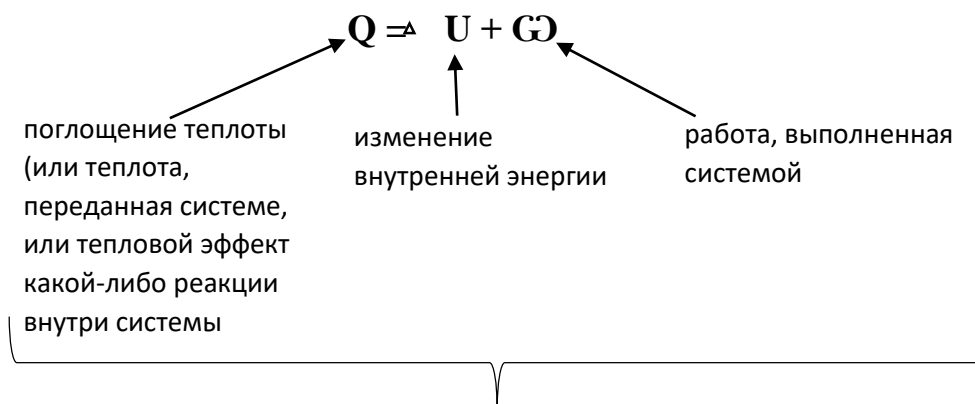
Таким образом формы энергии взаимопревращаемы и общая энергия системы и окружающей среды величины постоянные.

Первый закон термодинамики включает понятие внутренней энергии (U).

Под внутренней энергией (U) подразумевают ее общий запас, обусловленный всеми видами движений и взаимодействий составляющих систему молекул, атомов, ионов и элементарных частиц и все другие виды энергии (колебательного, вращательного движения, энергия силового взаимодействия), кроме кинетической (перемещение всей системы в целом) и потенциальной (взаимодействие системы с внешними силовыми полями).

Внутреннюю энергию получить невозможно, поэтому используют ее изменение: $U = U_{\text{конечного состояния}} - U_{\text{исходного состояния}}$

Если к системе подвести некоторое количество теплоты (Q), являются, например, тепловым эффектом какой-либо реакции, то оно может быть израсходовано на изменение запаса U (внутренней энергии системы) и на совершение системной работы – G.



это математическое выражение I закона термодинамики:

Теплота переданная (или подведенная) к системе расходуется только на увеличение внутренней энергии системы и на совершение ее работы против внешних сил.

Математическое выражение I закона термодинамики:

$$\Delta U = Q - G$$

Неотрывно связано с I законом термодинамики понятие энтальпии (H).

Энтальпия (H) – эта мера упорядоченности системы, т.е. эта та энергия которая тратится системой на совершение полезной работы.

$$H = U + pV \text{ или } \Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

Т.е. энтальпия – это сумма внутренней энергии (U) и произведения давления системы p на ее объем.

Таким образом H – энтальпия – характеризует работоспособность системы, т.е. это та энергия, которая может быть использована системой для совершения полезной работы.

Абсолютное значение энтальпии определить невозможно, поэтому используют показатель изменения энтальпии при переходе системы из одного состояния в другое:

$$\Delta H = H_k - H_i$$

ΔH – изменение энтальпии или тепловой эффект

H_k – энтальпия конечного состояния системы

H_i – энтальпия исходного состояния системы

Для оценки энергетики любого термодинамического процесса необходимо знать тепловой эффект (H), который рассчитывается на основе I закона термодинамики.

Если система не совершает работы, то ΔH в этих условиях равна теплоте поглощенной или выделенной системой. $H = Q$

Если ΔH величина положительная $\Delta H > 0$, то теплота поглощается и реакция эндотермическая

Если ΔH величина отрицательная $\Delta H < 0$, то система выделяет теплоту и реакция называется экзотермической.

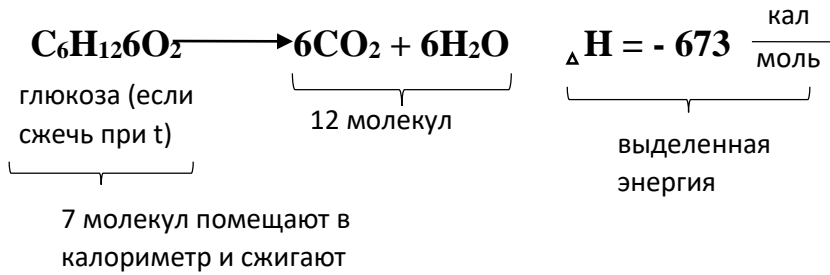
Учитывая наличие в химических реакциях теплового эффекта русский ученый Гесс в 1840 г. сформулировал основной закон термохимии (закон постоянства сумм теплоты).

Термохимия – раздел термодинамики, который изучает тепловые эффекты химических и биохимических реакций.

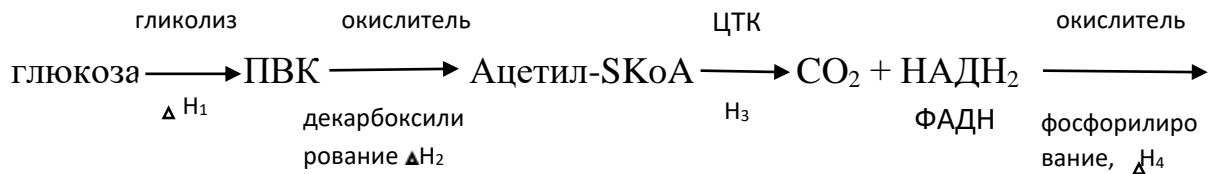
Закон Гесса является следствием I закона термодинамики.

Закон Гесса гласит: тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном движении, зависит только от природы исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути, по которому проходит реакция.

Пример 1:



В организме человека эта реакция протекает по другому, путем ферментативного процесса, т.к. $t_{\text{орг}} = 37^{\circ} \text{C}$.



$\text{АТФ} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ либо выделяется тепло

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

Но, используя метод сжигания, мы определяем ΔH для расчета калоригенного эквивалента пищевых продуктов, т.е. количество тепла, которое высвобождается при окислении 1 гр. пищевого продукта до конечных продуктов обмена:

$$1 \text{ гр глюкозы} - 4,2 \frac{\text{ккал}}{\text{грамм}}$$

$$1 \text{ гр жира} - 9,5 \frac{\text{ккал}}{\text{грамм}} \quad \text{на этом создаются определенные диеты}$$

$$1 \text{ гр белка} - 4,3 \frac{\text{ккал}}{\text{грамм}}$$

Прибором (колориметром) измеряют калорийность этих веществ.

Не вся энергия, высвободившаяся в ходе химической реакции доступна для совершения работы. Часть энергии теряется системой безвозвратно, и не

используется на совершение работы никогда. Эта потерянная в виде выделившегося тепла и не потраченная на совершение полезной работы энергия называется энтропией – S.

Энтропия (S) – это мера неупорядоченности системы. Т.е. S – это энергия, которая выделяется системой в окружающую систему безвозвратно в виде тепла, и никогда не используется системой на совершение работы.

Измерить S невозможно, поэтому используют ее изменение ΔS .

Минимальное количество энергии (потерянной), которое должно быть сообщено окружающей среде в результате экзотермической реакции равно T умноженное на ΔS , где T – температура, ΔS - изменение энтропии.

Произведение ($T \cdot \Delta S$) – связанная энергия, которая теряется системой безвозвратно. Она не может быть использована для полезной работы. Для упорядоченных систем энтропия незначительна и наоборот.

Американский ученый Гиббс ввел уравнение, которое связывает энтропийный и энтальпийный факторы: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

где G – свободная энергия Гиббса – это функция состояния, которая учитывает влияние энтальпийного и энтропийного факторов на самопроизвольно протекающие процессы.

или

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

изменение свободной энергии = изменение энтальпии - произведение абсолютной температуры на изменение энтропии

Математическое выражения II закона термодинамики:

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

Свободная энергия равна полной энергии для совершения работы – энергия, которая не может превратиться в работу.

Свободная энергия пригодна для выполнения полезной работы – это функция состояния термодинамической системы. Свободную энергию иначе называют энергией Гиббса.

II закон термодинамики дает возможность предсказать, может ли данный процесс или реакция происходить спонтанно, без поступления энергии из вне (т.е. самопроизвольное протекание).

1) Если $\Delta G < 0$ (реакция экзэргоническая)

В условии постоянных температуры и давления – самопроизвольно могут протекать химические реакции.

Критерии принципа: реакция идет в прямом направлении без затраты энергии из вне.

Такая реакция называется – экзэргонической, она является термодинамически выгодной. Чем больше значение энергии Гиббса, тем большей движущей силой обладает данный процесс или реакция.

2) Если $\Delta G > 0$ (реакция эндэргоническая)

Критерий принципа: невозможна реакция в прямом направлении, протекает в обратном.

Самопроизвольный процесс не может осуществляться в отсутствие источника энергии.

3) Если $\Delta G = 0$ (процесс равновесный)

Критерий принципа: работа не совершается, система находится в равновесии.

4) Если $\Delta G = \text{const}$ (процесс стационарный)

Критерий принципа: отток энергии равен притоку.

В организме человека для обеспечения его нормальной жизнедеятельности протекают эндэргонические ($\Delta G > 0$) и экзэргонические ($G < 0$) реакции. Т.е. термодинамические невыгодные реакции могут быть индуцированы термодинамически выгодными.

Если объединить 2 процесса. Один из которых сопровождается снижением свободной энергии, а другой – повышением свободной энергии, то первый послужит движущей силой для второго. Таким образом в биологической системе эндэргоническая реакция сопровождается экзэргонической, т.е. протекает сопряженно.

Основные принципы сопряжения биохимических реакций

1. Экзо- и эндэргонические реакции должны протекать совместно и одновременно.
2. Изменение ΔG в ходе экзэргонической реакции должно быть больше изменения ΔG в ходе эндэргонической реакции.
3. Обе реакции должны иметь общий промежуточный продукт.

Таким образом экзэргоническая реакция является ведущей в организме, эндэргоническая – ведомой.

Пример:

Глюкоза подвергается процессу фосфорилирования и превращается в сложный эфир глюкозы – глю-6-ф.

1. Глюкоза + Фн \longrightarrow глю-6-ф + H₂O – эндэргоническая реакция ($\Delta G = +13,4$ кДж/моль)

2. Одним из источников энергии в организме является АТФ (универсальное макроэргические соединение).

АТФ + H₂O \longrightarrow АДФ + Фн – экзэргоническая реакция ($\Delta G = -34,3$ кДж/моль) гидролиз

- 1) Эти реакции протекают одновременно и совместно.
- 2) ΔG экзэргонической реакции $> \Delta G$ эндэргонической реакции
- 3) Имеются общие промежуточные продукты: Фн и H₂O.

Суммарная реакция:

Глюкоза + АТФ \longrightarrow глю-6-ф + АДФ ($\Delta G < 0$, $\Delta G = -20,9$ кДж/моль) – реакция экзэргоническая

(C₆H₁₂O₆)