

ALMA MATER ТРЕБУЕТ!!!



Устав ВГМУ

...

присутствие
на лекциях и
занятиях **В**
халате!!!

Второе начала термодинамики и его применимость к биосистемам. Химическое равновесие

Лекция №5

Лектор:

кандидат химических наук, доцент

Иванова Надежда Семёновна



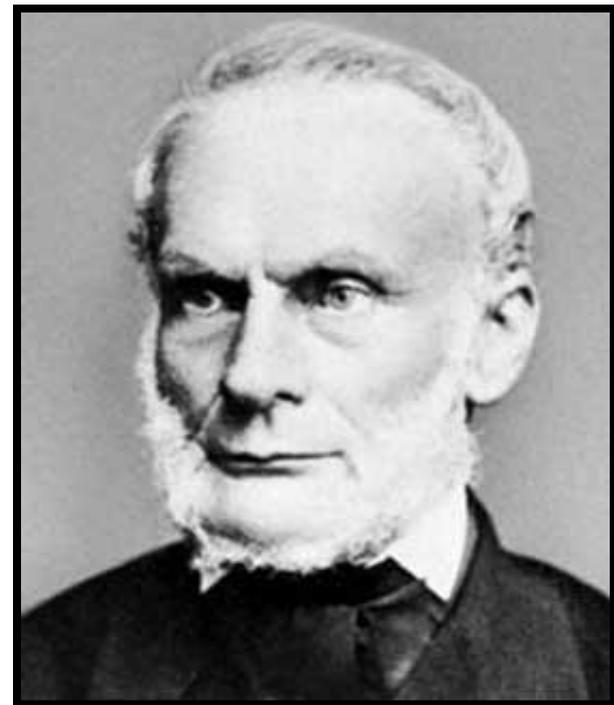
I закон термодинамики позволяет определить $\Delta H_{\text{реакции}}$, но не даёт ответа на вопрос о её направлении. Ответ на этот вопрос даёт II закон термодинамики, который выделяет теплоту в особый вид энергии и вводит понятие **энтропии**.

Второе начало термодинамики

Энтропия (S) – мера рассеянной или обесцененной энергии.

“Теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплому” [Р.Клаузиус (1850)]

“В природе невозможен процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершенная за счет охлаждения теплового резервуара” [У.Томсон (1851)]



Рудольф Юлиус Эмануэль
Клаузиус (1822-1888)

Второе начало термодинамики

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

В самопроизвольном процессе $\Delta S > \frac{Q}{T}$

В равновесном процессе $\Delta S = \frac{Q}{T}$

Для изолированной системы, где $Q = 0$:

В самопроизвольном процессе $\Delta S > 0$

В равновесном процессе $\Delta S = 0$

В общем случае в изолированной системе

$$\Delta S \geq 0$$

Статистическая природа S

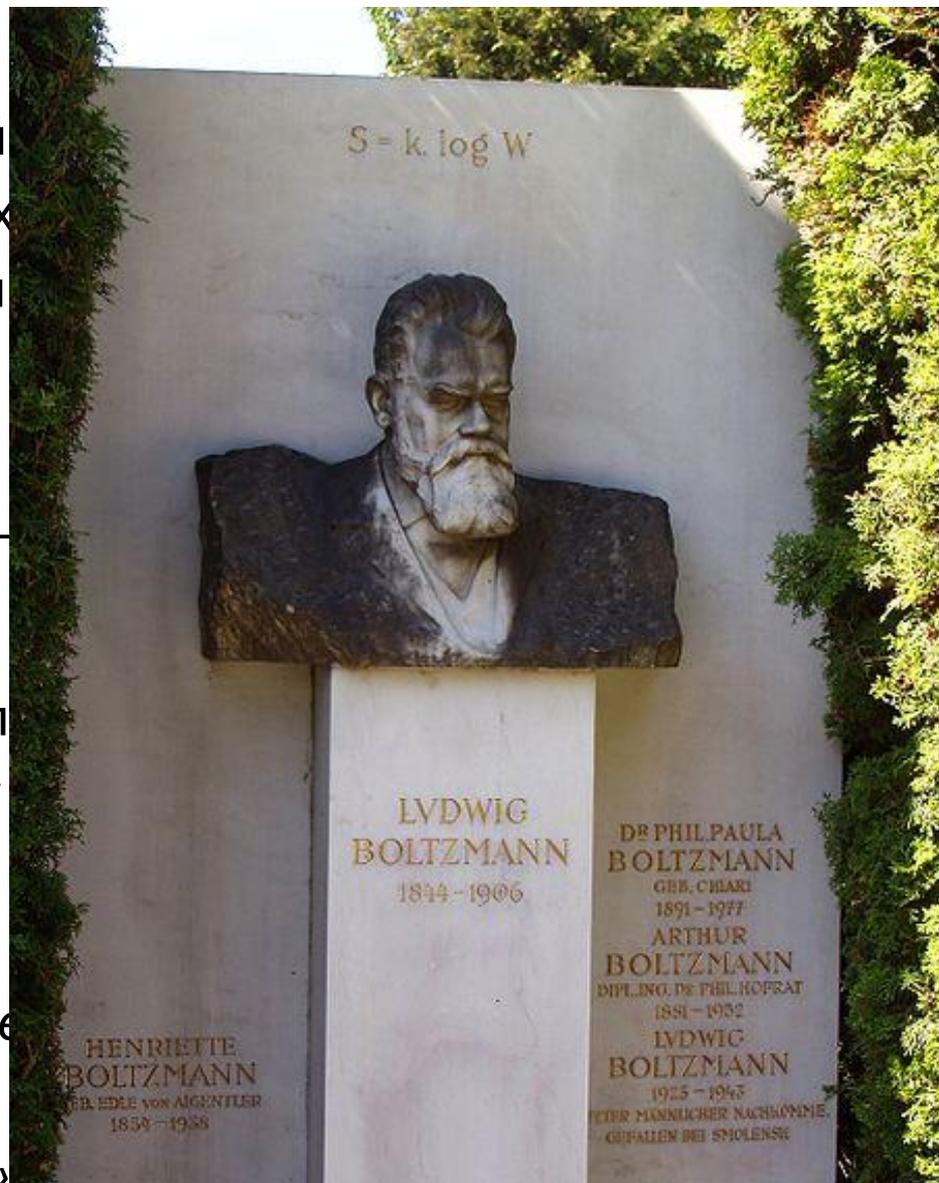
$$S = k_B \ln W$$

W – число различных состояний системы, доступное ей при данных условиях, или термодинамическая вероятность макросостояния системы.

$k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-16}$ [эрг/град] – постоянная Больцмана

В 1872 г. Л.Больцман предложил статистическую формулировку второго закона термодинамики:

«Изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности»

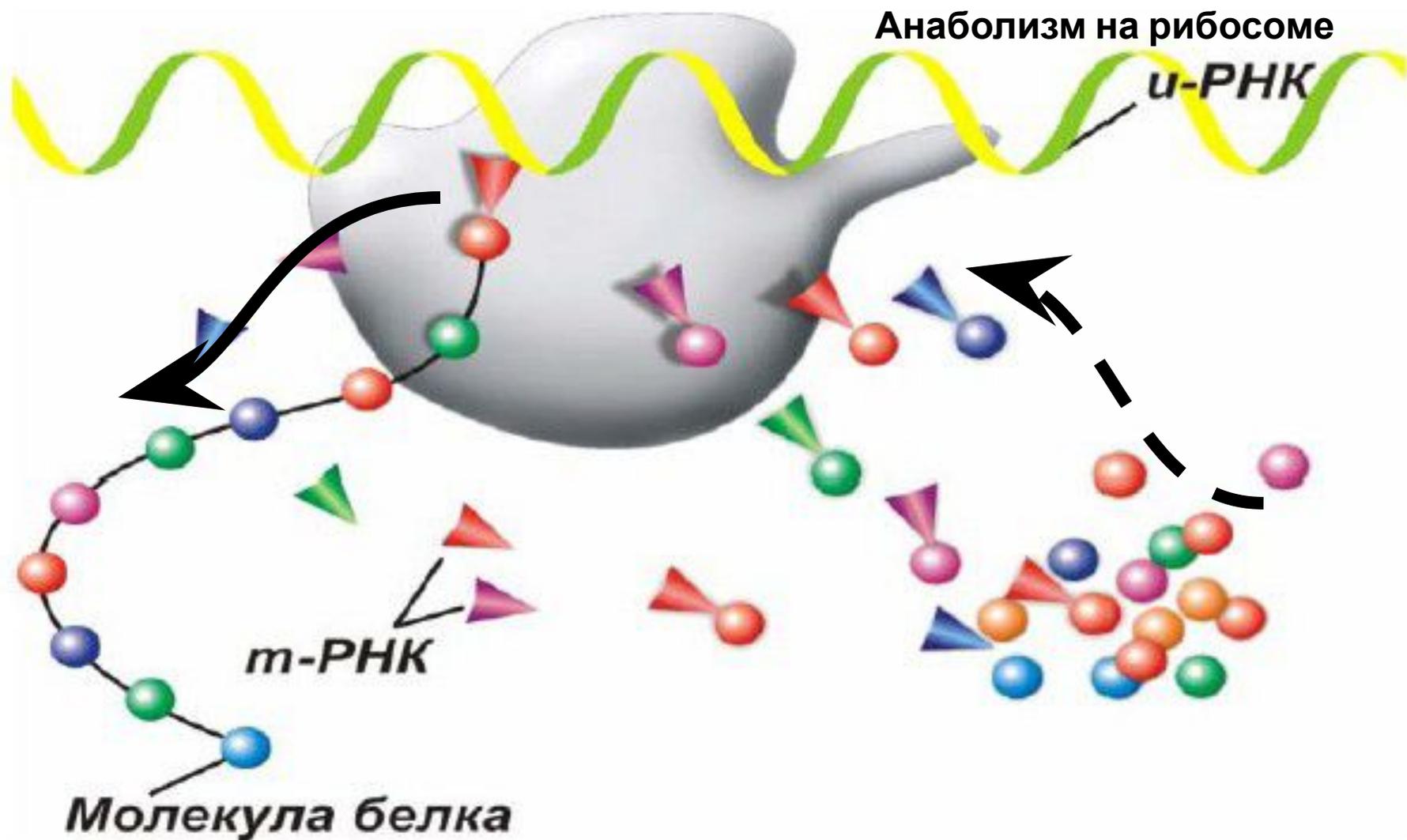


Приложение 2-го начала к биосистемам

Катаболизм в лизосоме



Приложение 2-го начала к биосистемам



Уравнение Гиббса...

... является объединённым

выражением I и II начал

термодинамики.

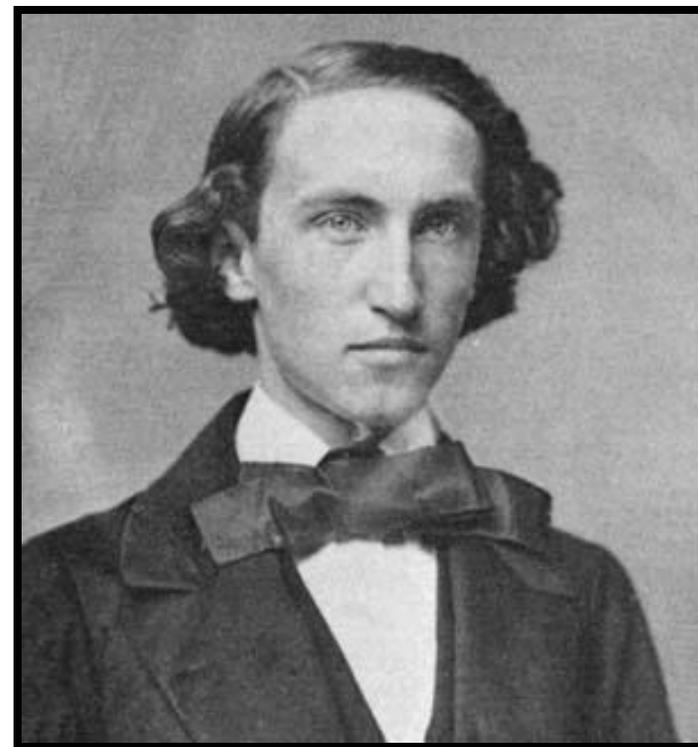
Для данной температуры

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

При $\Delta G < 0$ реакция возможна;

При $\Delta G > 0$ реакция невозможна;

При $\Delta G = 0$ система находится в
равновесии



Джозайя Уиллард Гиббс
(1839-1903)

Соотношение энтальпийного и энтропийного факторов

Знак ΔH	Знак ΔS	Знак ΔG	Возмож-ть самопроизв . реакции
+	-	+	Нет
-	+	-	Да
-	-	-	Зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$

Реакции обмена

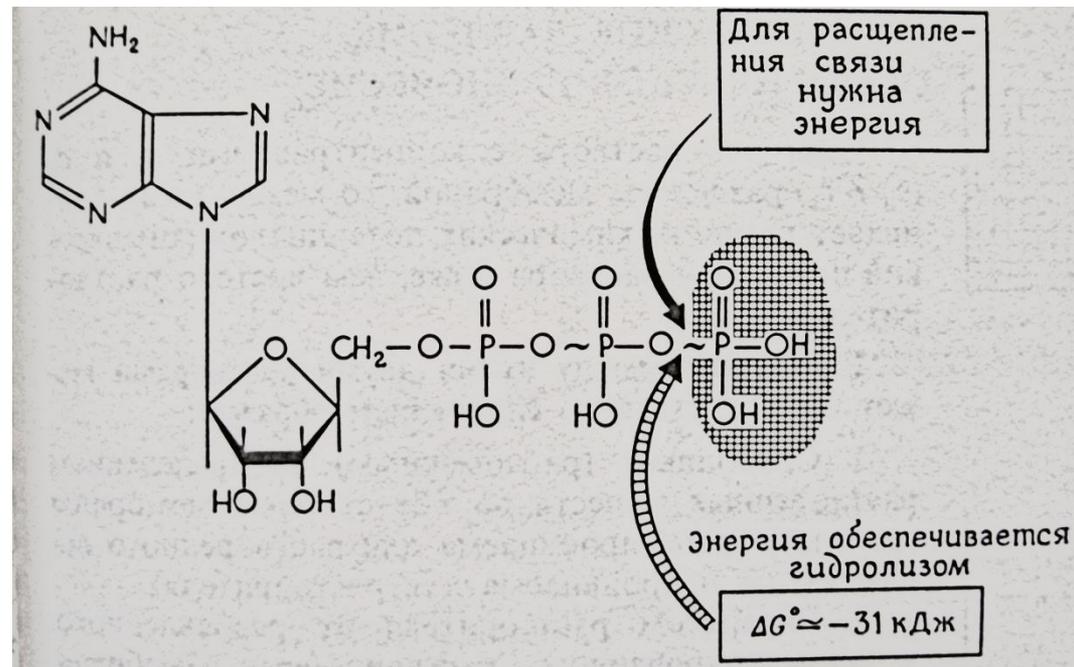
Экзэргонические – реакции обмена, идущие с выделением энергии ($\Delta G < 0$).

Эндэргонические – реакции обмена, идущие с потреблением энергии ($\Delta G > 0$).

Сопряжение – процесс передачи энергии от экзэргонических к эндэргоническим реакциям, а две реакции, одна из которых без другой идти не может, называются сопряжёнными.

Макроэрги

Вещества	G° , кДж/моль
Креатинфосфат	42,70
Аргининфосфат	29,30
Фосфоенолпируват	54,05
Ацетилфосфат	43,90
$ATP \rightarrow ADP + P$	32,23
$ATP \rightarrow AMP + P \sim P$	36,00
$P \sim P \rightarrow P + P$	33,40
Ацетил-СоА	34,30



Критерии равновесия

Для обратимой реакции:



при постоянном давлении и температуре:

$$\Delta H = T\Delta S, \text{ тогда } \Delta G = 0.$$

С точки зрения кинетики состояние равновесия характеризуется величиной константы равновесия:

$$K_p = \frac{[X]^x \cdot [Y]^y}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

(при $T = \text{const}$)

Уравнение изотермы химической реакции

Для процесса в общем виде:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{c_X^x \cdot c_Y^y}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

В положении равновесия:

$$\begin{aligned}\Delta G &= 0 \\ \Delta G^\ominus &= -RT \ln K_p\end{aligned}$$



Якоб Хендрик Вант-Гофф
(1852-1911)

Соотношение P_c и K_p

$$P_c = \frac{c_X^x \cdot c_Y^y}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

$P_c > K_p$	$\Delta G > 0$	\leftarrow
$P_c < K_p$	$\Delta G < 0$	\rightarrow
$P_c = K_p$	$\Delta G = 0$	\leftrightarrow

Уравнение изобары химической реакции

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Ограничение: ΔT – должна быть небольшой.

$\Delta H < 0$	$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} < 0$	←
$\Delta H > 0$	$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0$	→
$\Delta H = 0$		↔

Влияние давления на смещение равновесия

$$\Delta n = (x + y) - (a + b)$$

Δn – изменение числа моль газов в реакции.

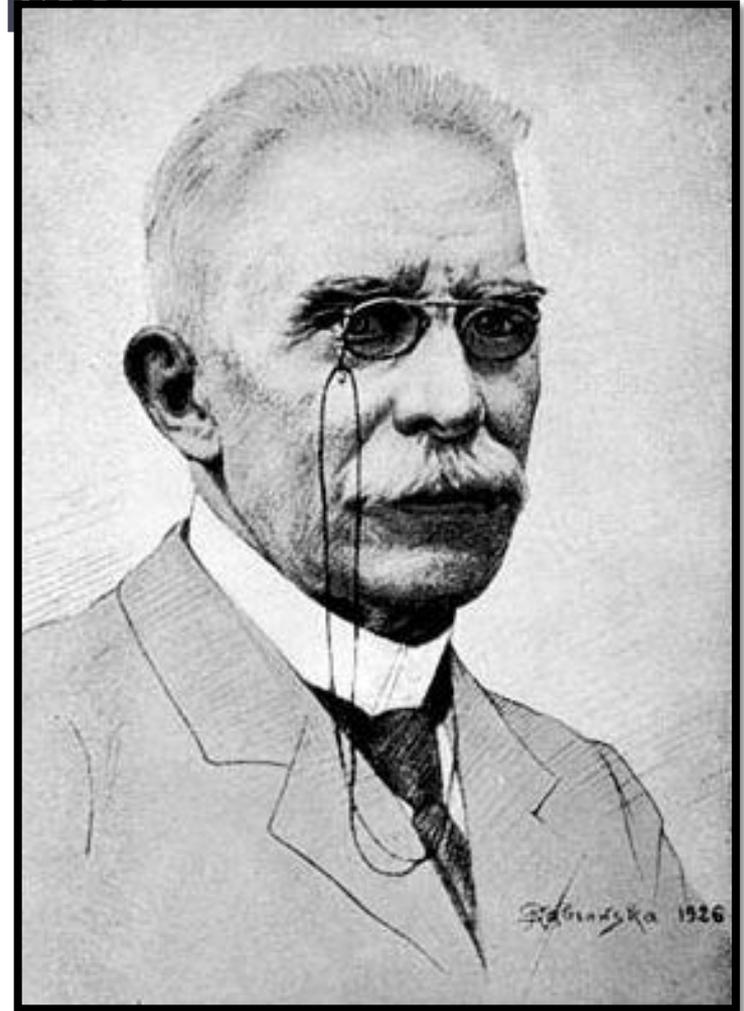
$\Delta n > 0$	←
$\Delta n < 0$	→
$\Delta n = 0$	↔

Принцип подвижного равновесия

При изменении одного из условий химического равновесия оно смещается в сторону той реакции, которая уменьшает произведённое изменение.

Принцип адаптивных перестроек

Любая живая система при воздействии на неё перестраивается так, чтобы уменьшить это воздействие.



Анри-Луи Ле Шателье
(1850-1936)

Спасибо за внимание!

