



Лекция 2

Второй закон термодинамики. Биоэнергетика.

План

- **2.1 Второй закон термодинамики. Энтропия**
- **2.2 Свободная энергия Гиббса.**
- **2.3 Биоэнергетика**

**2.1 Химические реакции и
физико-химические процессы
можно разделить на две
группы:**

- 1) самопроизвольные
(спонтанные)**
- 2) несамопроизвольные
(неспонтанные)**

**Самопроизвольные
процессы протекают
без сообщения системе
дополнительной
энергии из
окружающей среды.**

Самопроизвольно протекают процессы

- Растворения**
- Диффузии**
- Осмоса**
- Расширения газа в пустоту**

**Пределом протекания
самопроизвольных
процессов является
состояние
термодинамического
равновесия.**

**Термодинамическое
равновесие** — это такое
состояние системы, в котором ее
термодинамические параметры
(T , p , V и др.) не изменяются во
времени и имеют одинаковое
значение во всех точках объема
системы.

**Система,
находящаяся в
равновесии,
не способна
выполнять работу.**

**Термодинамическое
равновесие достигается
только в закрытых и
изолированных системах.**

**Оно не достижимо для
открытых систем из-за
постоянно изменяющихся
внешних условий.**

**Для открытых систем
аналогом равновесного
является **стационарное**
состояние, обусловленное
сбалансированностью
потоков энергии и
вещества в систему и из
системы.**

Стационарное состояние
характеризуется длительным
постоянством
термодинамических
параметров системы и
одновременной способностью
совершать полезную работу.

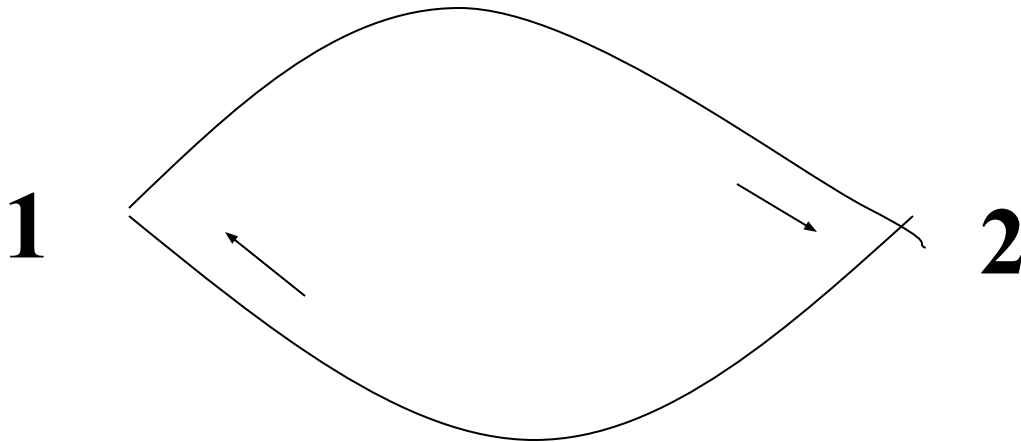
**Для протекания
несамопроизвольных
процессов необходимо
сообщить системе
дополнительную энергию.**

**Например, фотосинтез,
протекающий под
воздействием УФ**

**Одним из
фундаментальных
свойств природы
является ее **асимметрия**.
Асимметрия природных
процессов проявляется в
их **однонаправленности**.**

**Если прямой процесс протекает
самопроизвольно, то обратный
является несамопроизвольным.**

**самопроизвольный
(гликолиз)**



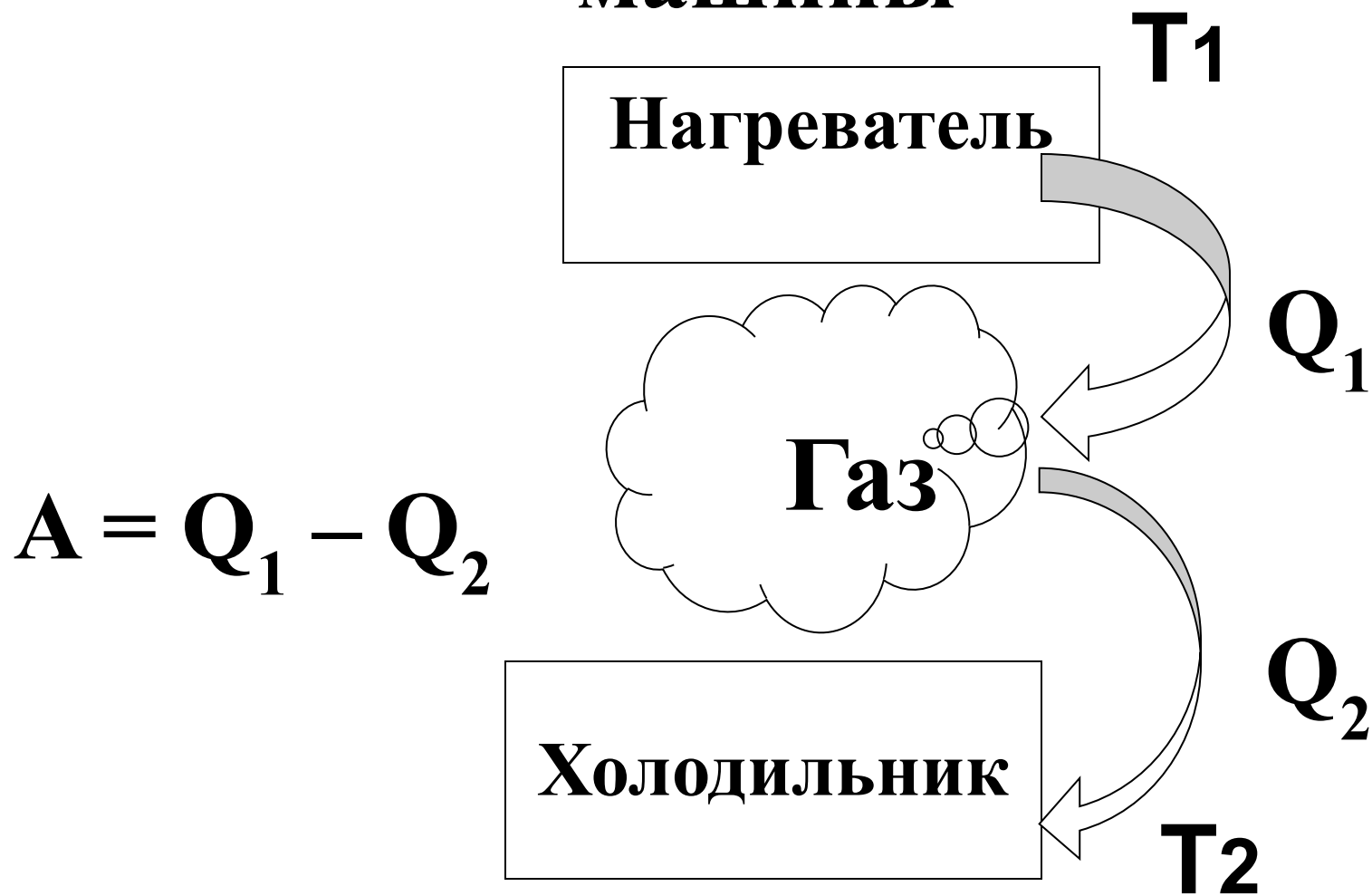
**несамопроизвольный
(фотосинтез)**

**Рассмотрение вопросов
о характере
протекания процессов
выполняется в рамках
второго закона
термодинамики.**

**Второй закон
термодинамики был
сформулирован на
основе анализа
действия **ТЕПЛОВЫХ
машин.****

**Тепловая машина — это
устройство, в котором
тепловая энергия
превращается в
механическую работу.**

Схема идеальной тепловой машины



Теоремы Карно:

1) Коэффициент полезного действия тепловой машины, не зависит от рода рабочего тела, а только от температур нагревателя и холодильника.

**2) Коэффициент
полезного действия
тепловой машины
всегда меньше
единицы.**

Уравнение Карно

$$\text{к.п.д.} = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

Поскольку $T_2 \neq 0$, (абсолютный нуль не достижим), то к.п.д. < 1

**К.п.д. даже самых
современных тепловых
машин невысок:
для тепловозов – 20 %,
двигателей внутреннего
сгорания – 30 %.**

**К.п.д. превращения
химической энергии пищи
– 25 %,**

**к.п.д. превращения
энергии АТФ в работу
мышц ~ 50 % ,**

**К.п.д. здорового сердца –
43 %.**

Формулировки второго закона:

- 1) Невозможно полностью превратить теплоту в работу (**У. Кельвин 1851**).

**2) Невозможен процесс,
единственный результат
которого состоял бы в
переходе энергии от
холодного тела к
горячему (Клаузиус,
1865).**

**Для математического
описания Второго закона
термодинамики
используется
термодинамическая
функция состояния,
называемая **Энтропией**
(S , Дж/К)**

**Термин
«Энтропия»
был
предложен
Клаузиусом в
1865.**



**Рудольф Юлиус
Эмануэль КЛАУЗИУС
1822–88**

Энтропия(S)

— это отношение
теплоты, поступающей
в систему, к
температуре системы:

$$S = Q/T$$

**Энтропия является
единственной функцией
состояния, имеющей два
толкования:**

- Термодинамическое,**
- Статистическое**

Термодинамическое толкование энтропии

**Энтропия является
характеристикой
тепловых потерь
системы в данном
интервале
температур.**

Энтропия характеризует
ту часть теплоты,
которая рассеивается в
пространстве, не
превращаясь в
полезную работу.

**Чем больше
энтропия, тем ниже
«качество энергии»
(меньше к.п.д.
процесса)**

**Взаимосвязь энтропии,
теплоты и температуры
описывается
неравенством Клаузиуса:**

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

**Клаузиус предложил
обобщенную формулировку
первого и второго законов:**

**«Энергия мира
постоянна, его энтропия
постоянно
увеличивается»**

Статистическое толкование энтропии

Статистическое
толкование
энтропии было
предложено **Л.
Больцманом** в
1904 г.



**Статистическая
термодинамика
рассматривает
энергетическое состояние
системы, исходя из
состояния ее структурных
единиц.**

Уравнение Больцмана

$$S = k \ln W$$

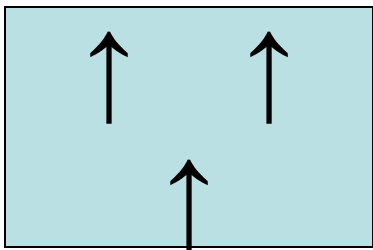
где **k** - константа Больцмана

$$k = \frac{R}{N_A}$$

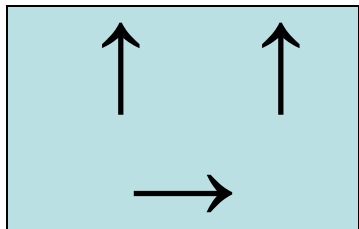
W - термодинамическая
вероятность системы, т.
е. число
микросостояний,
посредством которых
реализуется данное
макросостояние.

Микросостояние — это
скорость, энергия, импульс
движения и другие
характеристики каждой
отдельно взятой структурной
единицы. Чем меньше число
микросостояний, тем выше
упорядоченность системы.

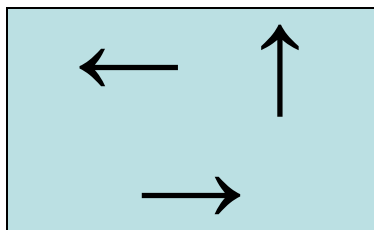
порядок



$$W = 1, \quad S = 0$$



$$W = 2, \quad S > 0$$



$$W = 3, \quad S >> 0$$

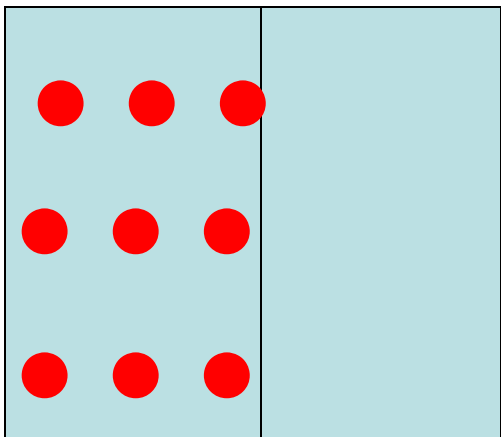
беспорядок

Энтропия—

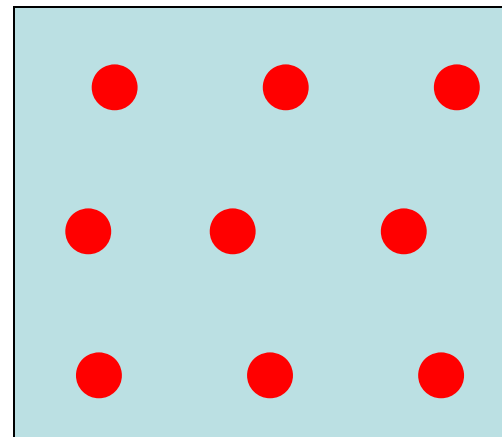
**количественная мера
беспорядка в системе.**

**Чем больше энтропия
системы, тем больше
беспорядок в ней.**

Само- произвольный процесс



Порядок



Беспорядок

**Самопроизвольные
процессы протекают с
ростом энтропии.**

**Максимум энтропии
достигается в состоянии
равновесия
(формулировка Л.
Больцмана)**

**Изменение
энтропии
открытых
стационарных
систем было
описано**

И. Пригожиным



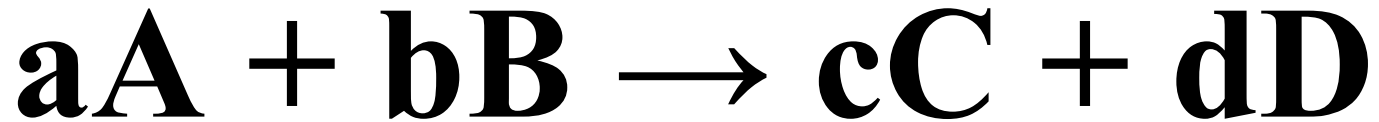
Теорема И. Пригожина (1946): в стационарной термодинамически открытой системе скорость производства энтропии, обусловленного протеканием в ней самопроизвольных процессов, принимает минимальное положительное значение:

$$\frac{\Delta S_i}{\tau} \rightarrow 0$$

**Теорема И. Пригожина
объясняет причину гомеостаза-
постоянства внутренней среды
организма. Она не применима
к описанию процессов,
протекающих в организме
новорожденных, так как они
протекают со значительной
скоростью**

**Расчет энтропии химической
реакции ($\Delta_r S$) по следствию из закона
Гесса**

Для условной реакции:



$$\Delta_r S = cS (C) + dS (D) - aS (A) - bS (B)$$

Если $\Delta_r S > 0 \Rightarrow$ реакция протекает с увеличением беспорядка;

Если $\Delta_r S < 0 \Rightarrow$ реакция протекает с уменьшением беспорядка.

**2.2 При протекании
химических процессов
наблюдаются две
противоположные
тенденции.**

**• стремление отдельных
частиц соединится в более
крупные агрегаты, что
приводит к уменьшению
запаса внутренней энергии
системы:**

$$\text{Н} \rightarrow \text{min};$$

- **стремление агрегатов к разделению на более мелкие частицы, что приводит к увеличению энтропии:**

$$S \rightarrow \max$$

**Обе тенденции находят свое
отражение в
термодинамической функции
состояния, называемой
свободной энергией Гиббса или
изобарно-изотермическим**

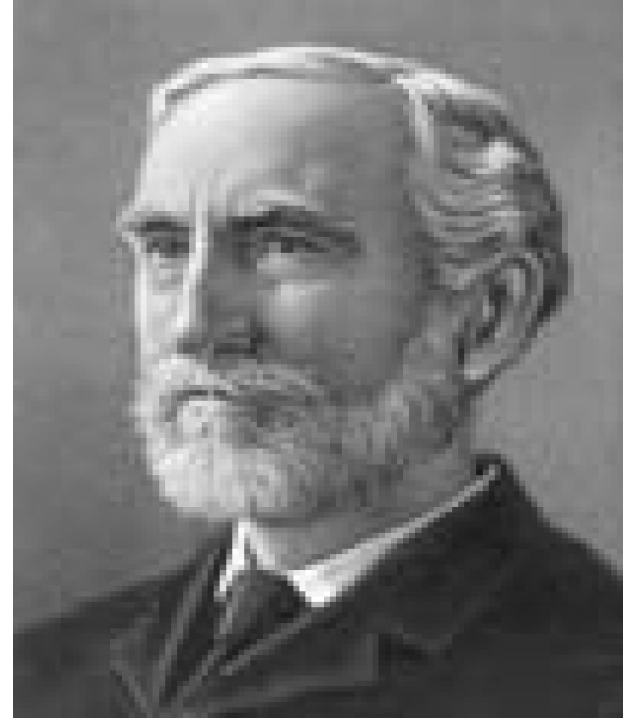
потенциалом G:

$$**G = H - TS**$$

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

**Американский физик и
химик, один из
основоположников
классической
термодинамики, профессор
в Йельском университете.**

**Он первым применил
термодинамические
законы для описания
биологических систем.**



**Дж.У.Гиббс
(11.II.1839 -
28.IV.1903)**

**Физический смысл
Свободной энергии
Гиббса** понятен из
**совместного
рассмотрения первого
и второго законов
термодинамики.**

$$\left\{ \begin{array}{l} Q = \Delta U + P \Delta V + A' \\ \\ Q = T \Delta S \end{array} \right.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} A' &= T\Delta S - \Delta U - p\Delta V = \\ &= T\Delta S - (\Delta U + p\Delta V), \end{aligned}$$

где

$$\Delta U + p\Delta V = \Delta H$$

Следовательно,

$$A' = - (\Delta H - T\Delta S),$$

где

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

$$A' = - \Delta G$$

**ΔG имеет смысл
полезной работы,
выполненной в системе
или над системой.**

**G — это часть
внутренней энергии
системы, способная
превращаться в
полезную работу.**

Знак ΔG (+ или —)
является критерием
возможности протекания
самопроизвольных
процессов в закрытых
системах.

Самопроизвольный процесс:

$$A' > 0$$

$$\Delta G < 0$$

**Термодинамическое
равновесие:**

$$A' = 0$$

$$\Delta G = 0$$

**Несамопроизвольный
процесс:**

$$A' < 0$$

$$\Delta G > 0$$

**Таким образом,
самопроизвольно
осуществляются те
процессы, протекание
которых сопровождается
уменьшением свободной
энергии Гиббса.**

**Характер процесса иногда
можно изменять, варьируя
термодинамические
параметры системы:
температуру, давление или
концентрацию
реагирующих веществ.**

Влияние температуры на характер процесса

A)

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

(-)

(+)

Экзотермический
процесс

Увеличение
беспорядка

**В этом случае $\Delta G < 0$,
следовательно, самопроизвольный
процесс протекает при любой
температуре;**

Б)

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

(–) (–)

Экзотермический Уменьшение
процесс беспорядка

$$0 < \Delta G < 0$$

**$\Delta G < 0$ при низкой T , следовательно
самопроизвольный процесс
протекает при низкой температуре;**

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

B)

$$\begin{matrix} (+) & & (+) \end{matrix}$$

Эндотермический Увеличение

процесс

беспорядка

$$0 < \Delta G < 0$$

**$\Delta G < 0$ при высокой T,
следовательно
самопроизвольный процесс
протекает при высокой
температуре;**

Г)
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$(+) \qquad \qquad (-)$$

Эндотермический процесс Уменьшение беспорядка

**$\Delta G > 0$ при всех температурах,
следовательно процесс
является
несамопроизвольным; он
термодинамически запрещен.**

Рассчитав ΔG , можно определить:

- характер процесса (само - или
несамопроизвольный);**
- величину полезной работы,
совершаемой при протекании
самопроизвольного процесса.**

Способы расчета ΔG

1. Свободную энергию химической реакции можно рассчитать по уравнению:

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

где $T \Delta_r S$ – **энтропийный фактор химической реакции**

2. Свободную энергию химической реакции можно рассчитать на основе закона Гесса:

$$\Delta_r G = c \Delta_f G (C) + d \Delta_f G (D) - a \Delta_f G (A) - b \Delta_f G (B)$$

где $\Delta_f G$ - свободная энергия образования сложного вещества из простых веществ, кДж/моль

3. Расчет ΔG переноса вещества из одной фазы в другую:

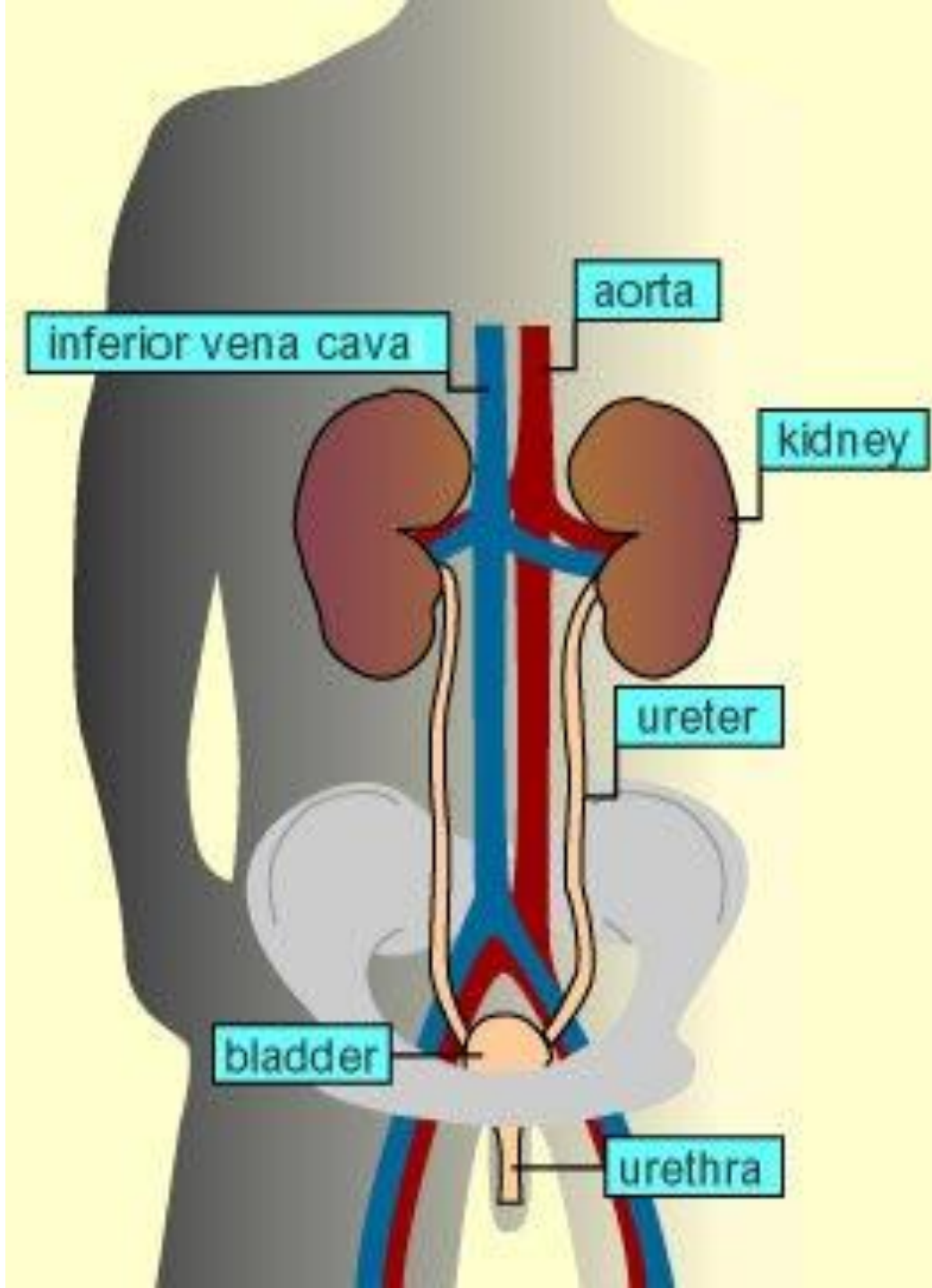
$$\Delta G = - \nu RT \ln \frac{C_{M2}}{C_{M1}}$$

где ν – количество переносимого вещества, моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

C_{M1} и C_{M2} – концентрации вещества в различных фазах, моль/л ($C_{M1} < C_{M2}$)

**Данное
уравнение
можно
использовать
для расчета
осмотической
работы,
выполняемой
почкой.**



2.3 Биоэнергетика –

**это раздел термодинамики,
изучающий превращения
энергии, теплоты и работы
в живых системах.**

**Человек – это открытая
стационарная система,
главным источником
энергии для которой
служит химическая
энергия пищи (99 %).**

Энергетические затраты человека обеспечиваются за счет:

- **углеводов** на 55-60%,
- **жиров** на 20-25%,
- **белков** на 15-20%.

Получаемая энергия расходуется на:

- **Совершение работы внутренних органов**, связанной с дыханием, кровообращением, перемещением метаболитов, секрецией соков и т.д.,
- **Совершение внешней работы**, связанной со всеми перемещениями человека и его трудовой деятельностью,
- **Нагревание** вдыхаемого воздуха, потребляемой воды и пищи.

**Коэффициент полезного
действия превращения
химической энергии
пищи в организме
человека составляет
~ 25 %.**

**Таким образом,
энтропийные потери
организма составляют
75%. Если сфокусировать
теплоту, излучаемую телом
человека за сутки, то
можно вскипятить 20 л
ВОДЫ.**

Биохимическими называются
химические реакции,
протекающие в биосистемах (*in vivo*).

БИОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

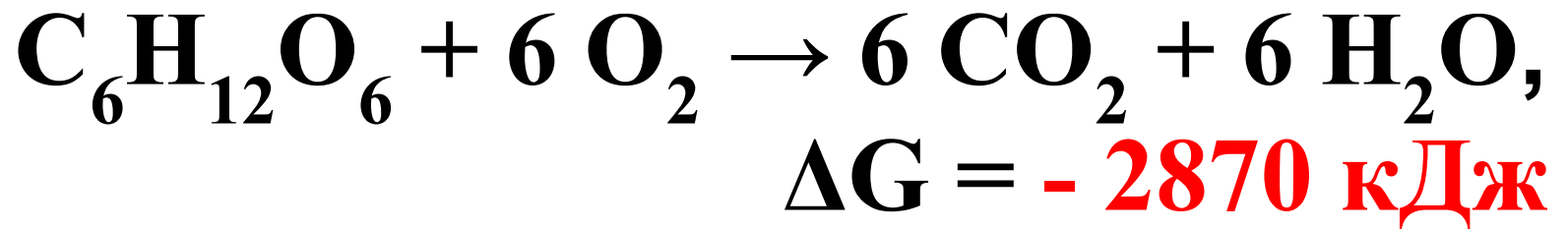
- **Экзергонические**

(самопроизвольные) $\Delta_r G < 0$

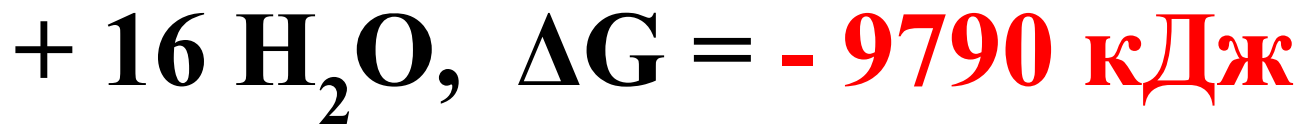
- **Эндергонические**

(несамопроизвольные) $\Delta_r G > 0$

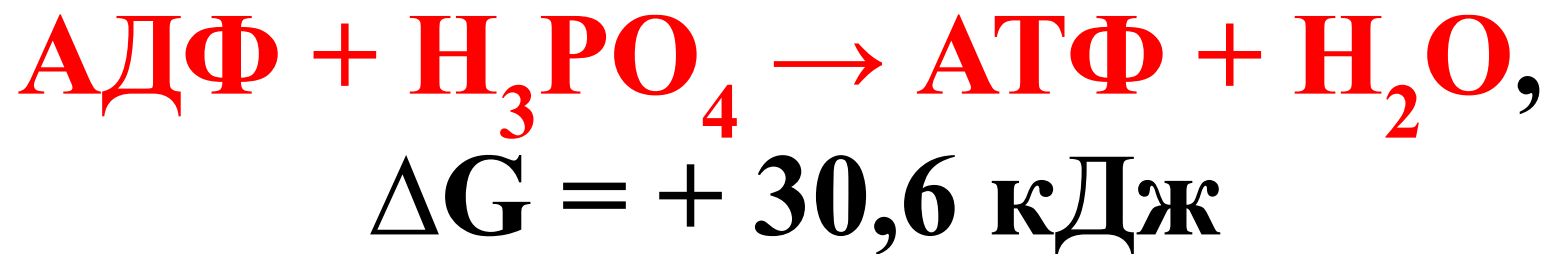
Окисление углеводов и жиров в организме протекает самопроизвольно и сопровождается выделением большого количества энергии:



Пальмитиновая к-та



**Часть энергии, выделяющаяся
при окислении компонентов
пищи, накапливается в
макроэргических
соединениях, таких как АТФ,
АДФ, ацетилкофермент А и др.**



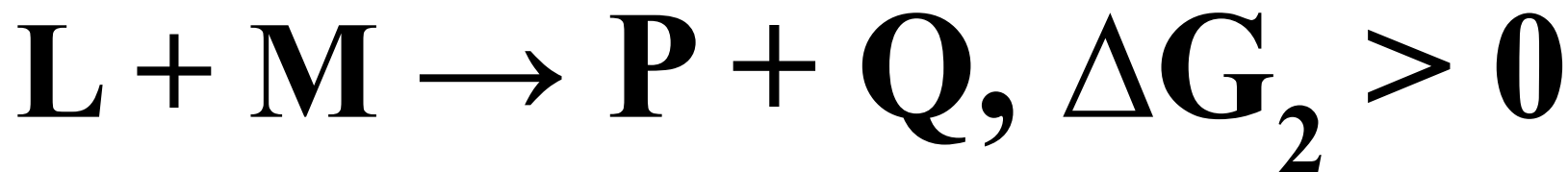
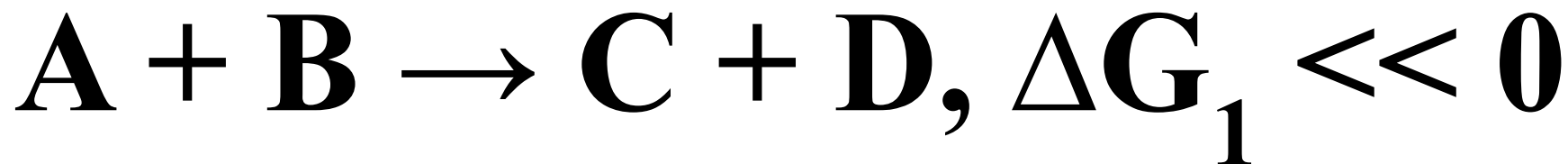
**При физиологических условиях
синтез АТФ протекает
совместно с окислением
глюкозы до CO_2 и воды.**

**Энергия, выделяющаяся при
окислении одной молекулы
глюкозы, достаточна для
синтеза 36 молекул АТФ из
АДФ и фосфата.**

**Такие реакции называются
сопряженными. Принцип
энергетического сопряжения
состоит в следующем:
эндергонические реакции
протекают за счет энергии
экзергонических реакций.**

**Как правило,
сопряженные
реакции
катализируются
общим ферментом.**

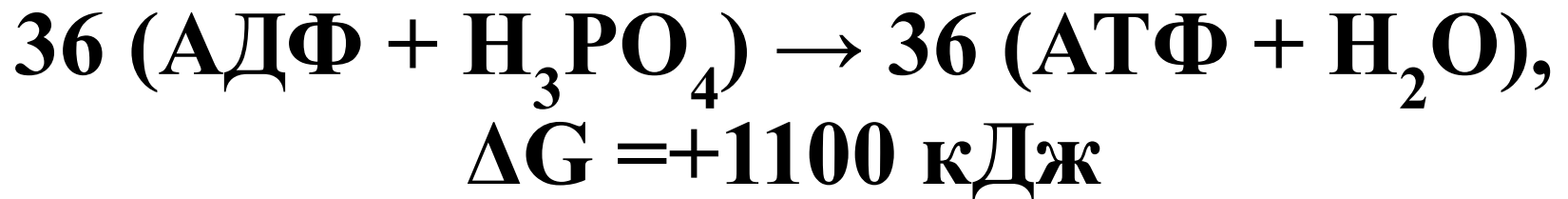
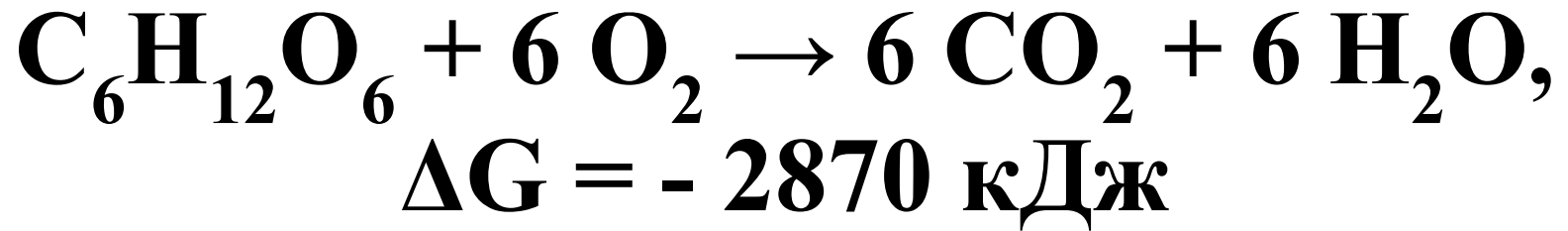
Схема сопряженной реакции



$$\mathbf{\Delta G_{общ} = \Delta G_1 + \Delta G_2 < 0}$$

**Обе реакции протекают как
единый самопроизвольный
процесс**

Пример энергетического сопряжения :



$$\Delta G \text{ общ.} = - 2870 + 1100 = - 1770 \text{ кДж}$$

**Приведенные данные позволяют
рассчитать к.п.д. клетки:**

Выделилось 2870 кДж,

Аккумулировано 1100 кДж ,

Энтропийные потери 1770 кДж

$$\text{к.п.д} = 1100/2870 = 0.38 \text{ or } 38\%$$

**Таким образом, клетка
аккумулирует лишь 38%
химической энергии
глюкозы, а оставшиеся
62% рассеивается в
пространстве как теплота.**

**В современной медицине широко
применяются методы **биоэнергетической
диагностики и терапии.** К
биоэнергетическим методам лечения
относятся:**

•Иглотерапия



- **Гирудотерапия (лечение медицинскими пиявками)**



•Массаж



- Упражнения по системе Йоги и др.



**Благодарим
за
внимание!!!**