ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Солнечная энергия – основной источник жизни.

Фотосинтез идет в автотрофных клетках.

$$6nCO_2 + 5hH_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2$$

Для живых организмов – химическая энергия играет основную роль.

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + Q$$

В гетеротрофных клетках идут процессы диссимиляции

$$АТФ + H_2O \rightarrow АДФ + Ф_н + \Delta H$$

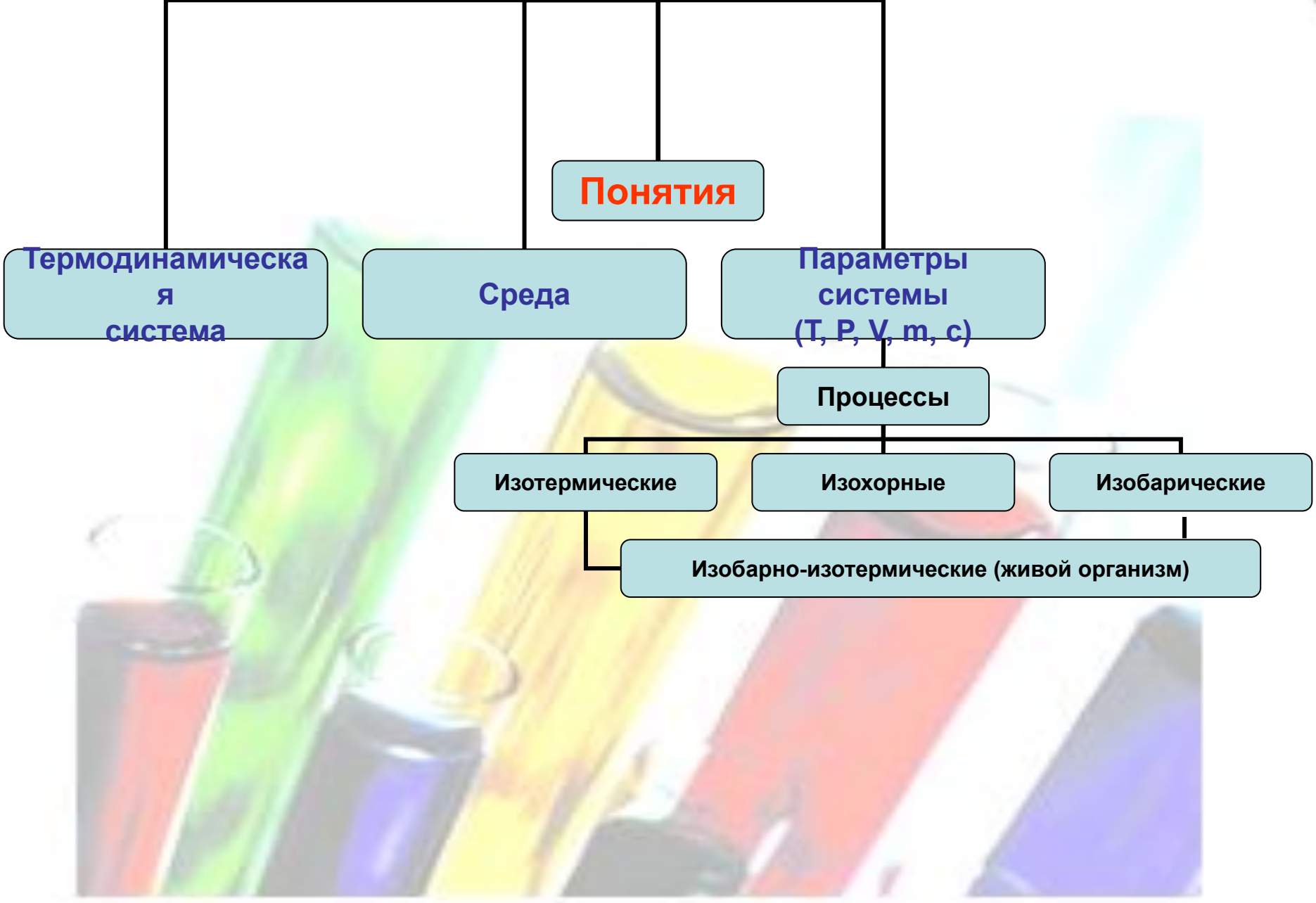
Макроэргические соединения – соединения богатые энергией.

Биоэнергетика – наука, изучающая превращение энергии в организме.

Химическая термодинамика – наука о взаимопревращениях теплоты и энергии, в том числе энергии химических процессов (середина 19 века).

Позволяет количественно рассчитывать превращения энергии в биохимических реакциях и предсказать их направление.

Математическая модель живых систем – совокупность термодинамических уравнений.


Понятия
Термодинамическая система
Среда
Параметры системы (T, P, V, m, c)
Процессы
Изотермические
Изохорные
Изобарические
Изобарно-изотермические (живой организм)

СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ

Типы систем

- **Изолированная** ΔE=0, Δm=0
- **Гомогенная**
- **Закрытая** ΔE≠0, Δm=0
- **Гетерогенная**
- **Открытая** ΔE≠0, Δm≠0 (организм)

Энергия – мера движения и взаимодействия материальных систем

Теплота – неупорядоченная форма передачи энергии (Q)

Работа – упорядоченная форма передачи энергии (W)

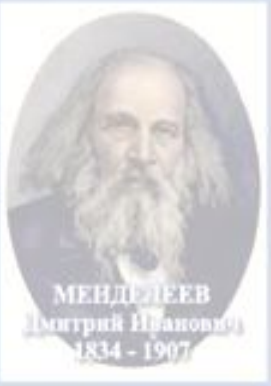
I начало (закон) термодинамики

(Р. Майер, Д. Джоуль, Г.Л. Гельмгольц)

Это закон сохранения энергии

1. Энергия не создается и не уничтожается. Возможен лишь переход из одного вида в другой в строго эквивалентных количествах
2. Внутренняя энергия изолированной системы есть величина постоянная
3. Невозможно создать вечный двигатель, который совершал бы работу без затраты энергии (вечный двигатель I рода)

$$Q = \Delta U + W$$



Для изобарного процесса $W = p\Delta V$

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

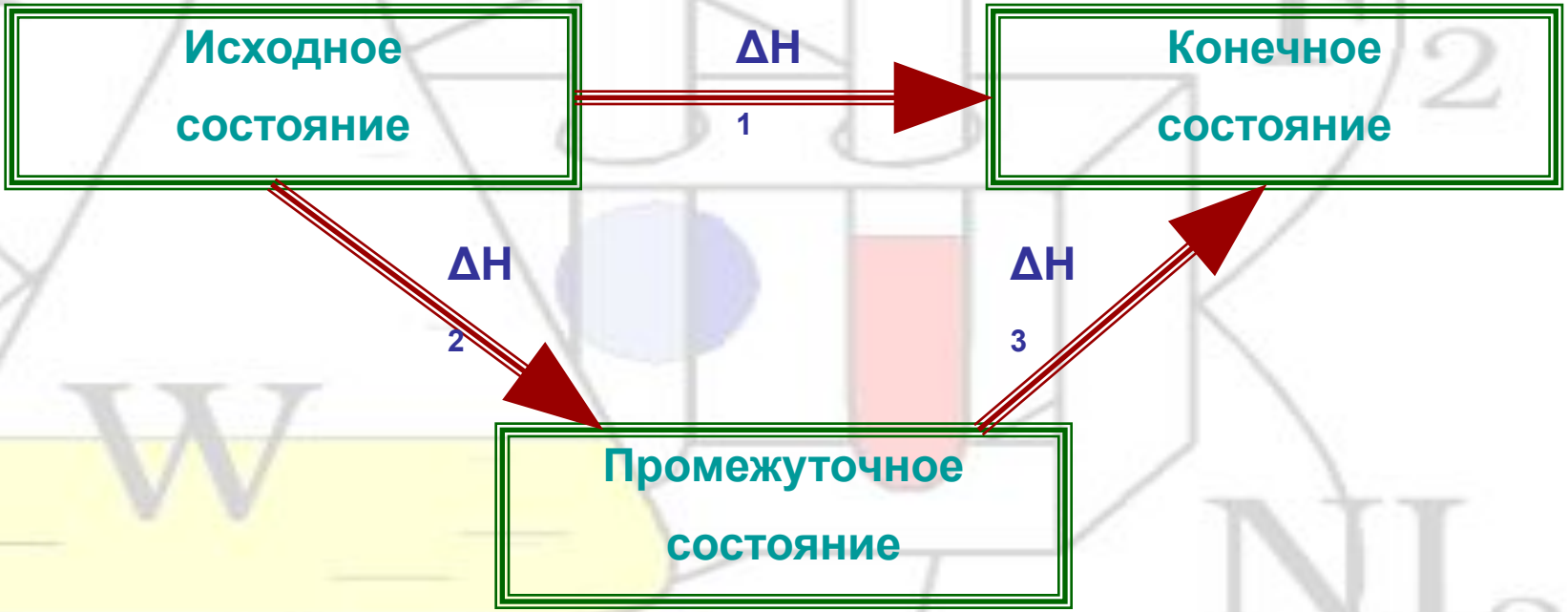
Энтальпия (H): $\Delta H = Q_p$, откуда

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

ΔH^o – стандартная теплота реакции (n=1 моль, T=298° К, ρ=101,3 кПа)

Закон Гесса (1840 г.)

(Следствие из I начала термодинамики)



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

Следствие из закона Гесса

(следствие из I начала термодинамики)

1. $\Delta H^{o}_{\text{р-ии}} = \Sigma m \cdot \Delta H^{o}_{\text{обр.(прод.)}} - \Sigma n \cdot \Delta H^{o}_{\text{обр.(исх.в-в)}}$
2. $\Delta H^{o}_{\text{р-ии}} = \Sigma m \cdot \Delta H^{o}_{\text{сгор.(исх.в-в)}} - \Sigma n \cdot \Delta H^{o}_{\text{сгор.(прод.)}}$

Понятия:

а) стандартная теплота образования.

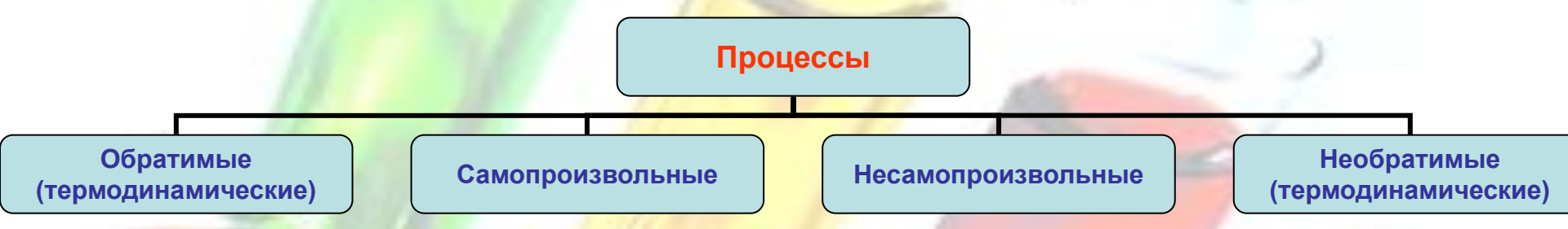
б) стандартная теплота сгорания.

в) стандартная теплота химической реакции.

$$\Delta H^{o}_{\text{образования простых веществ}} = 0$$

$$\Delta H^{o}_{\text{сгорания конечных продуктов}} = 0$$

Процесс – переход системы из одного состояния в другое



Новая термодинамическая функция состояния – энтропия (S).

Она характеризует степень неупорядоченности материи.

$$S = k \cdot \ln W \text{ (Больцман)}$$

W – вероятность состояния

$k = R/N_A$

S – определяется согласно постулату М. Планка

(S при 0° К = 0)

$$\Delta S^\circ_{\text{р-ции}} = \Sigma m \cdot S^\circ_{\text{прод.}} - \Sigma n \cdot S^\circ_{\text{исх.в-в}}$$

II начало (закон) термодинамики

1. Невозможен самопроизвольный переход тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому.
2. Невозможно превратить в работу теплоту какого-либо тела, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела.
3. Невозможно создать такую машину, единственным результатом действия которой было бы получение работы за счет теплоты окружающей среды.

$$\Delta S_{обр} = Q_{обр.} / T$$

или в общем виде

$$\Delta S \geq Q / T,$$

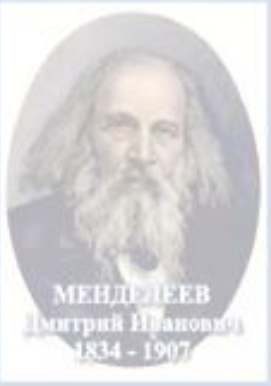
т.е. $\Delta S \geq 0$

Самопроизвольно идут процессы когда $\Delta S > 0$

В обратимых процессах $\Delta S = 0$

Все это справедливо для изолированных процессов!

Организм – открытая система!



Д.У. Гиббс – новая функция состояния (G) – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)

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

Объединенное уравнение I и II начал термодинамики

$\Delta G < 0$ **– самопроизвольные процессы**

$\Delta G = 0$ **– обратимые процессы**

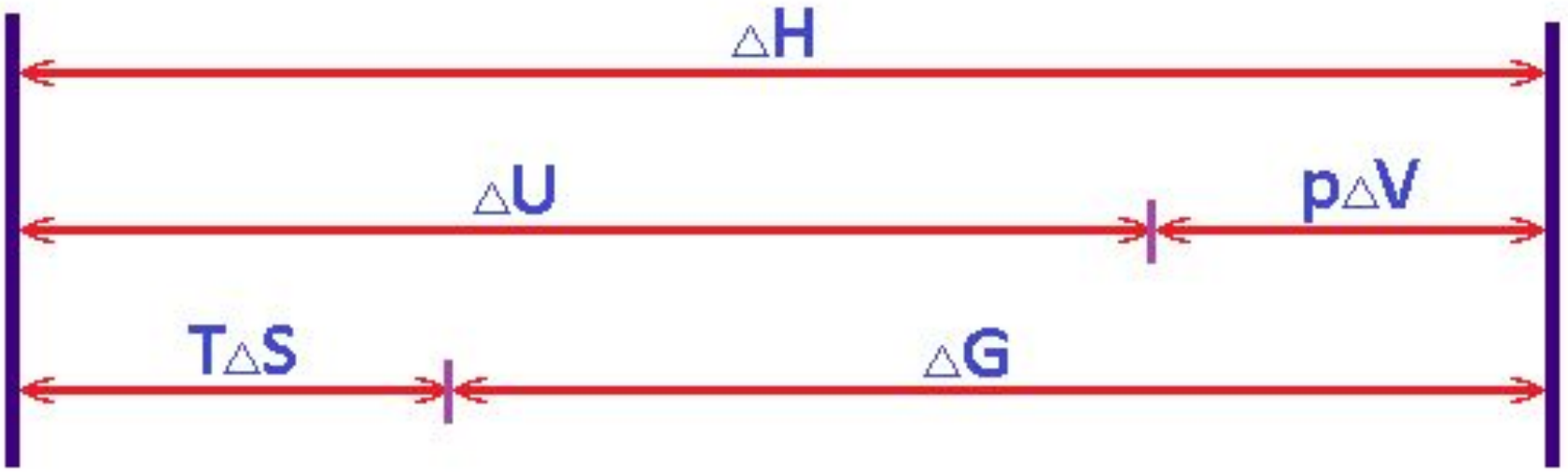
Для неизолированных систем самопроизвольное протекание процессов характеризуется:

1. Энтальпийным фактором (ΔH)
2. Энтропийным фактором (ΔS)

Направленность протекания процессов

Знак изменения функции			Возможность самопроизвольного протекания реакции
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Возможна при любых t^o
+	-	+	Невозможна при любых t^o
-	-	±	Возможна при низких t^o
+	+	±	Возможна при высоких t^o

Соотношение важнейших термодинамических функций



Экзергонические реакции – $\Delta G < 0$

Эндергонические реакции – $\Delta G > 0$

Принцип энергетического сопряжения

Энергия, необходимая для протекания эндергонических реакций, поступает за счет осуществления экзергонических реакций.

Интермедиат – общее вещество этих двух реакций

$$АТФ + H_2O \leftrightarrow АДФ + H_3PO_4$$

$\Delta G^\circ = -29{,}2$ кДж/моль

Экзергоническая реакция

$$C_6H_{12}O_6 + H_3PO_4 \leftrightarrow$$

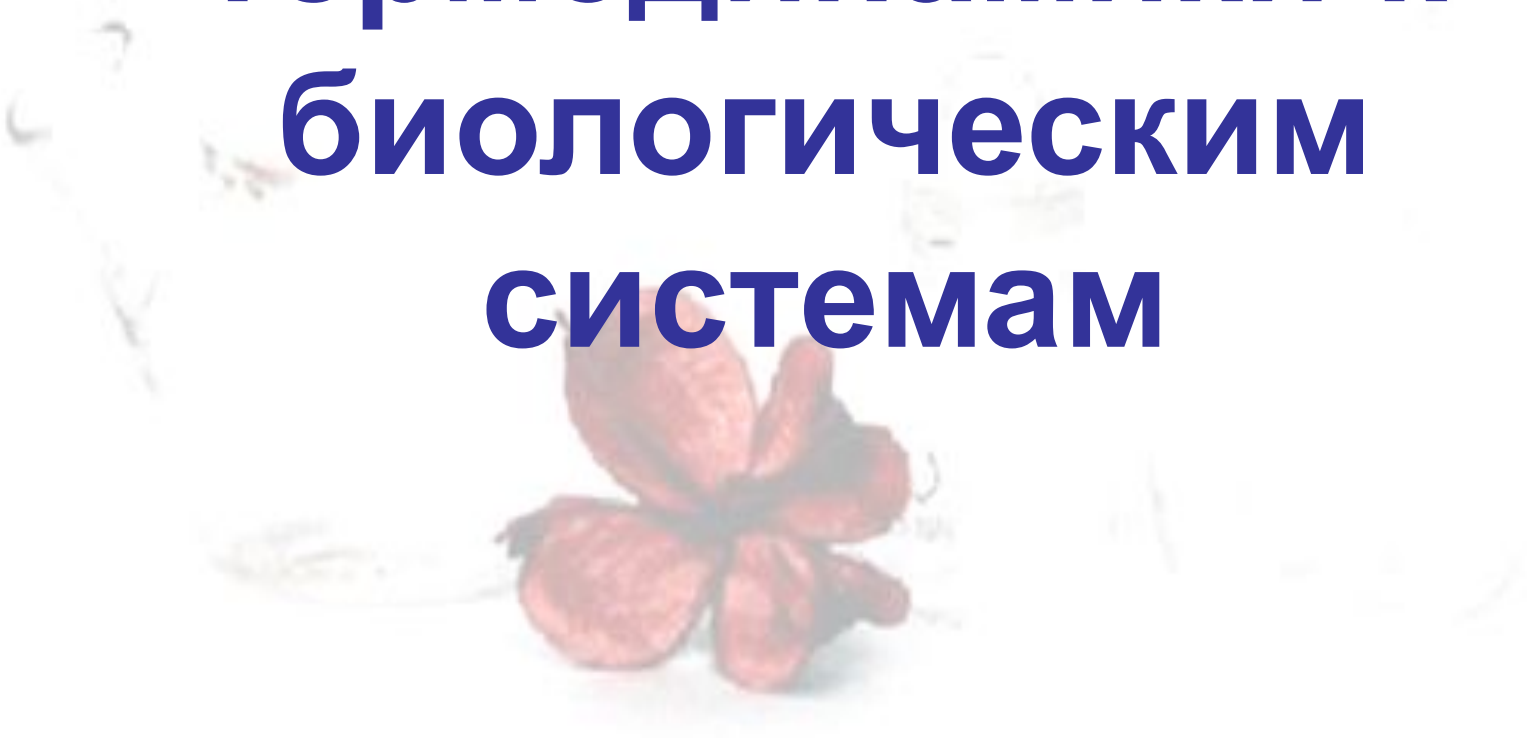
$$\leftrightarrow \text{глюкоза-6-фосфат} + H_2O$$

$\Delta G^\circ = +13{,}1$ кДж/моль

Эндергоническая реакция

H_3PO_4 - интермедиат

Применение химической термодинамики к биологическим системам



1. **Применение I начала термодинамики**
2. **Термодинамические условия равновесия. Энергия Гиббса биологического окисления вещества**
3. **Экзергонические и эндергонические реакции в организме. Принцип энергетического сопряжения**

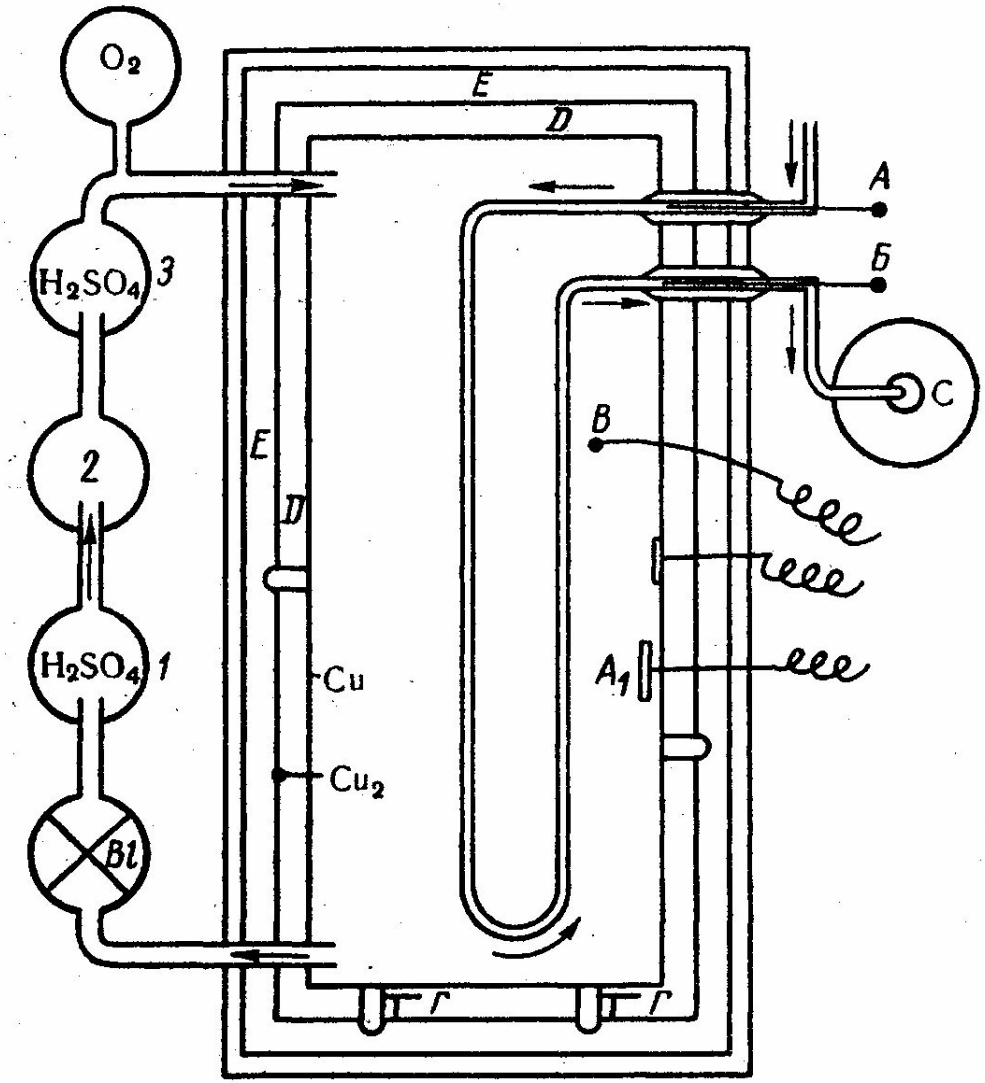


Рис. 1. Схема прибора Этуотера:

1, *3* — H_2SO_4 для поглощения выдыхаемой влаги; *2* — натронная известь для поглощения выдыхаемой CO_2; O_2 — источник кислорода; *С* — источник воды, циркулирующей в приборе; *Bl* — насос; *А*, A_1, *Б*, *В*, *Г* — термометры; Cu и Cu_2 — двойная медная стенка; *Е*, *Д* — изолирующие прослойки воздуха

Тепловой баланс человека (за сутки)

Приход		*Расход*	
Питательные вещества:		Выделенная теплота	1374 *ккал*
56,8 *г* белка	237 *ккал*	Выдыхаемые газы	43 »
140 *г* жира	1307 »	Кал и моча	23 »
79,9 *г* углеводов	335 »	Испарение через дыхание	181 »
		Испарение через кожу	227 »
		Различные поправки	11 »
Всего	1879 *ккал*	Всего	1859 *ккал*

Точность – 99%

1 г жира – 9,3 ккал

1 г углевода и белка – 4,2 ккал

Вывод:

Организм не является источником энергии, а полностью подчиняется I началу термодинамики

2-ое начало термодинамики:

$\Delta S \geq 0$ и $\Delta G \leq 0$

Состояние равновесия:

$\Delta S = 0$ и $\Delta G = 0$

Химический потенциал (Гиббс):

$$\mu = \frac{\Delta G^0}{n}$$ **(на 1 моль вещества)**

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C$$

Может ли живой организм производить работу только за счет теплоты окружающей среды?

Ответ: Прямых доказательств нет. Известна связь биосинтеза белков с обменом углеводов и нуклеиновых кислот.

Все энергетические процессы в организме сопряжены с другими процессами

Организм – единое целое с окружающей средой и его условиями ассимиляции и диссимиляции

Играет ли увеличение энтропии определяющую роль в направлении химических процессов обмена в биосистемах?

Ответ:

Энтропия всей системы «организм – среда» увеличивается.

Но $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$.

По отношению к живым организмам ΔS теряет значение как определяющего фактора, хотя все процессы в организме сопровождаются изменением энтропии.

Сглаженная совокупность процессов обмена веществ в организме и направление их изменений показывает:

1. Приспособление организма к условиям его существования.

2. Стремление к сохранению своего вида в процессе эволюции

То есть полностью определяются биологическими закономерностями.

Могут ли живые организмы использовать молекулярные отклонения в отношении уменьшения энтропии?

Ответ:

До сих пор известен только факт отбора организмом дейтерия из веществ окружающей среды (тяжелая вода).

Меченные атомы в биохимии обладают только индикаторными свойствами

Применима ли к биосистемам обычная трактовка энтропии как меры упорядоченности?

Ответ:

Применительно к биосистемам различают:

1. Термодинамическую энтропию

2. Информационную энтропию

В организме процессы близки к упорядоченности конвейера, чем хаотической игре молекулярных сил.

Разумеется термодинамическая энтропия входит как составляющая в биологические и социальные процессы. Но есть энергия Гиббса. За счет затраты энергии Гиббса происходит уменьшение энтропии.

Итак, ответ на все вопросы отрицательный.

Биосистема и биохимия имеют дело не с равновесными, а со стационарными системами. Система непрерывно получает энергию Гиббса из среды в количестве, компенсирующем ее снижение в организме.

Живой организм – открытая система. В ней энтропия поддерживается постоянной, но отличающейся от max.

Состояние термодинамического равновесия несовместимо с жизнью и может реализоваться лишь после смерти организма

Окисление углеводов (аэробный распад) имеет большое значение в энергетическом балансе организма

$$C_6H_{12}O_{6\ тв} + 6O_{2\ газ} \rightarrow 6CO_{2\ газ} + 6H_2O_{жид}$$

$$\Delta G^0 = -2880\ кДж/моль$$

Эта энергия затрачивается на синтез 38 молей АТФ (аденозин-5`-трифосфата)

$$АДФ + Ф_н \rightarrow АТФ$$

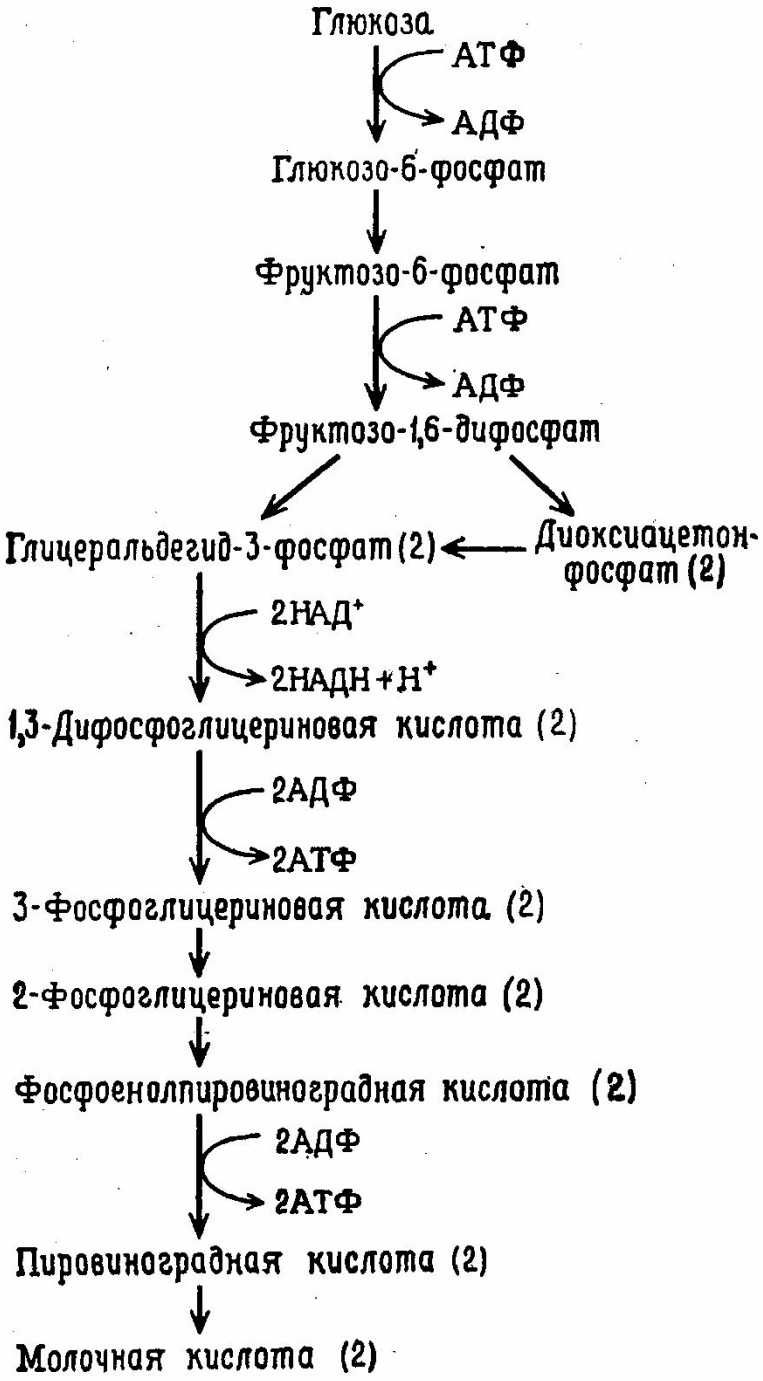
$$\Delta G^0 = 31{,}4\ кДж/моль$$

КПД биологического окисления глюкозы равен:

$$\frac{38 \cdot 31{,}4 \cdot 100}{2880} = 42\%$$

С учетом физиологических составляющих КПД ≈60%

Окисление глюкозы – экзергоническая реакция. Синтез АТФ – эндергоническая реакция. Энергетически они сопряжены



Гликолитический путь обмена

Стандартные свободные энергии гидролиза некоторых фосфатов при pH 7[a]

Фосфаты	$\Delta G^{\circ\prime}$, кДж/моль
Фосфоенолпировиноградная кислота	—61,9
Ацетилфосфат	—43,1
Креатинфосфат	—43,1
Пирофосфат	—33,5
АТФ	—30,5
Глюкозо-1-фосфат	—20,9
Глюкозо-6-фосфат	—13,8
Глицеро-1-фосфат	—9,2

[a] Данные заимствованы из книги «Handbook of Biochemistry», H. A. Sober (ed.), © The Chemical Rubber Co., 1968. Used by permission of The Chemical Rubber Co.

Окислительный распад жирных кислот – второй источник (после углеводов) энергии в организме. Этот процесс локализован в митохондриях.

Жирные кислоты образуются из жиров при действии тканевых ферментов липаз.

Схема реакции	ΔG^0, ккал/моль
КоАSH,	
АТФ→RCH_2-CH_2-CH_2-COOH	
↓ (1)	-0,2
RCH_2-CH_2-CH_2-CO-SKoA	
↓ (2)	-4,2
RCH_2-CH=CH-CO-SKoA	
↓ (3)	-0,3
RCH_2-CHOH-CH_2-CO-SKoA	
↓ (4)	-3,7
RCH_2-CO-CH_2-CO-SKoA	
КоАSH →↓ (5)	-3,0
RCH_2CO-SKoA+CH_3CO-SKoA	
Всего …….	**-11,4**

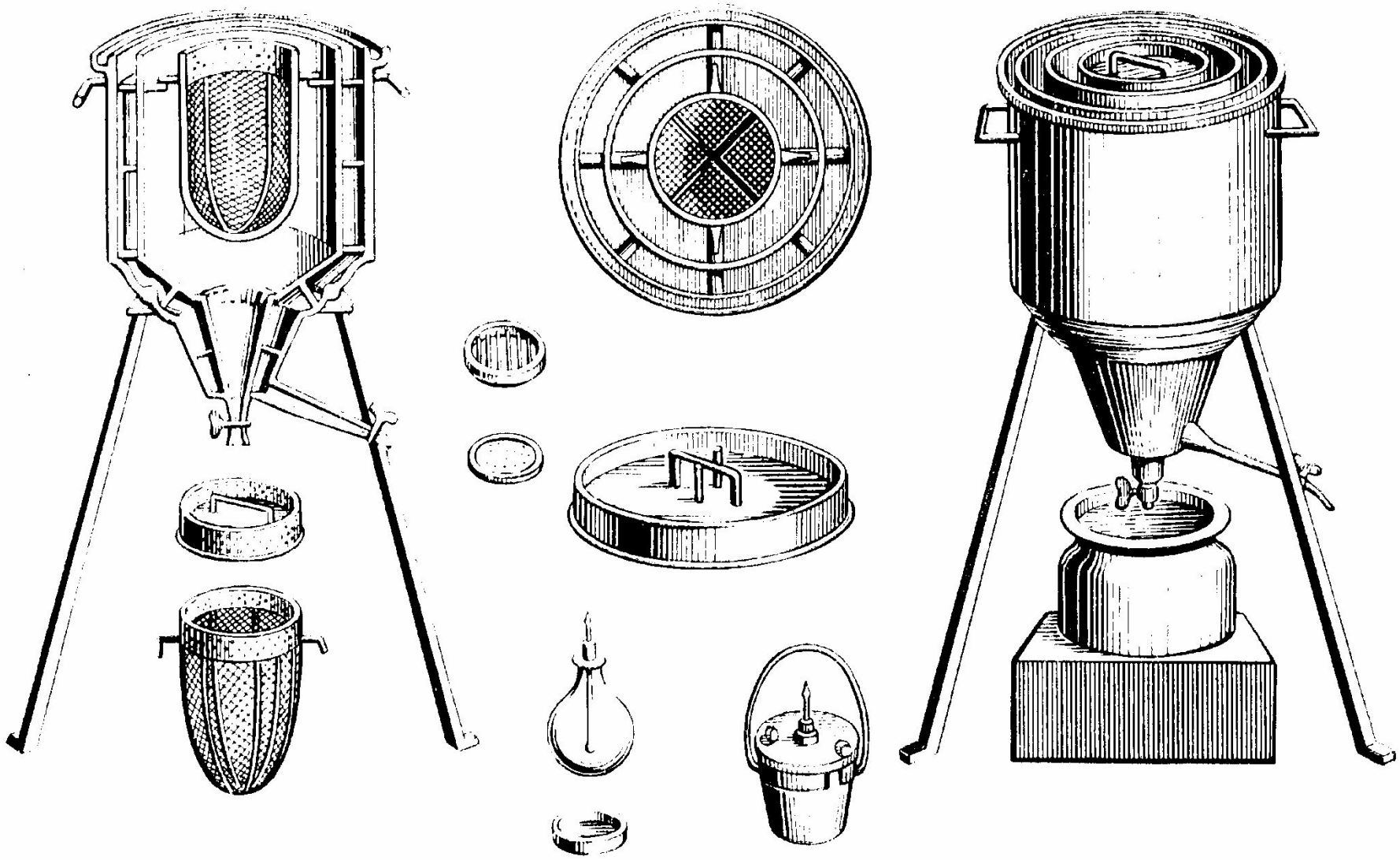
В заключительной стадии под влиянием фермента кетотиолазы образуются ацетилкоэнзим и, новая молекула коэнзима А, вновь активированная жирной кислотой, но укороченная на 2 атома углерода.

На 5 стадий ΔG^0=-11,4 ккал.

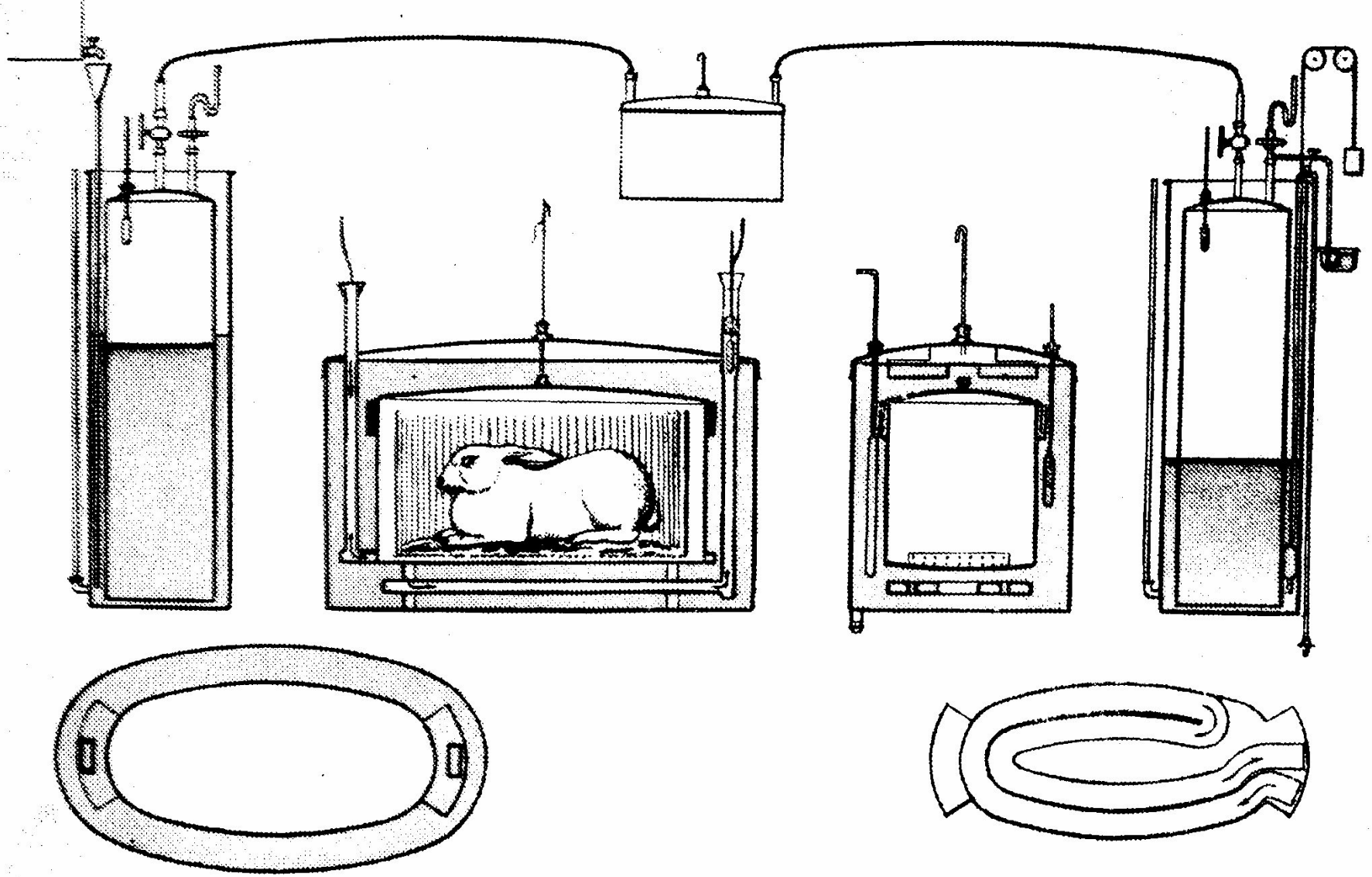
При биосинтезе жиров – обратное направление.

Взаимосвязь этих 2-х основных процессов обмена имеет важное значение для баланса энергетических затрат организма

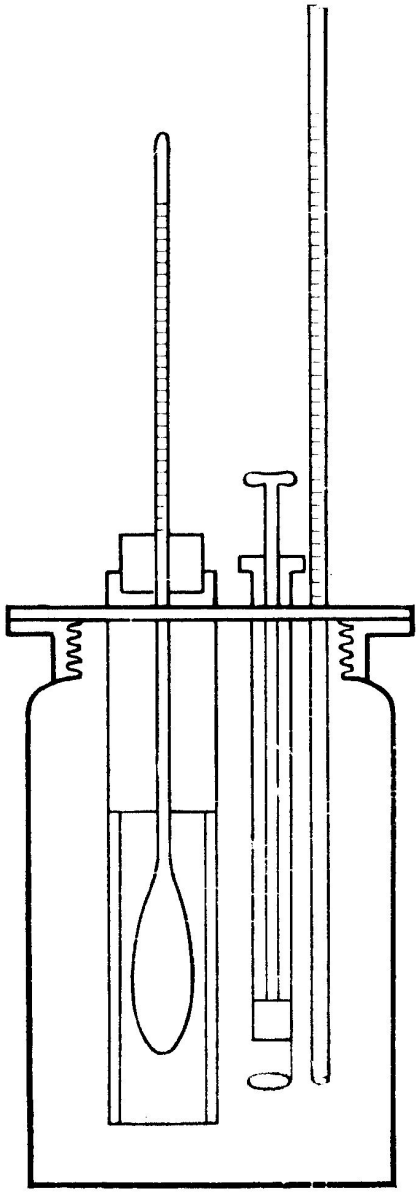
Рассмотрим образцы калориметров, используемых в разные века.



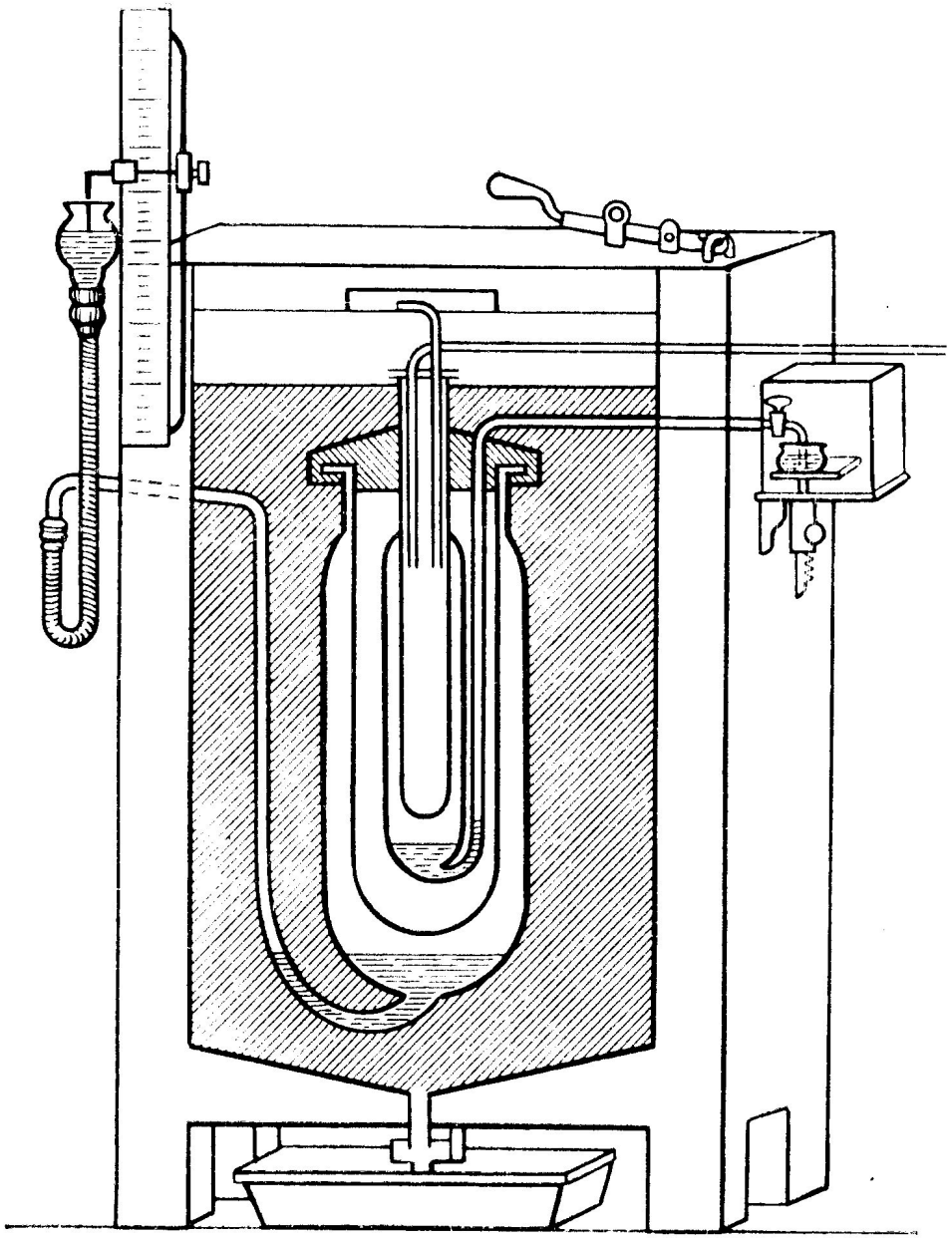
Калориметр Лавуазье



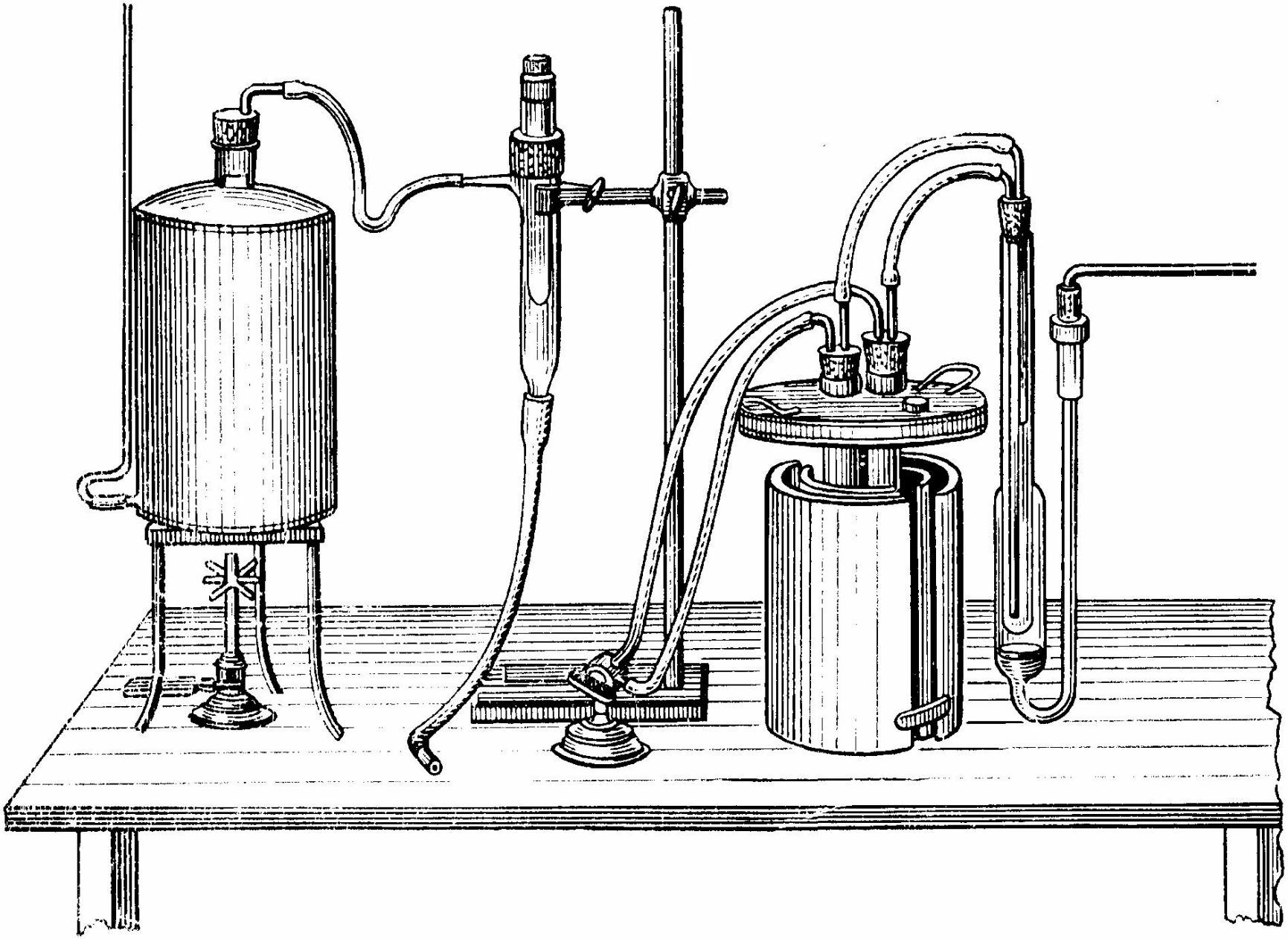
Калориметр Дюлонга



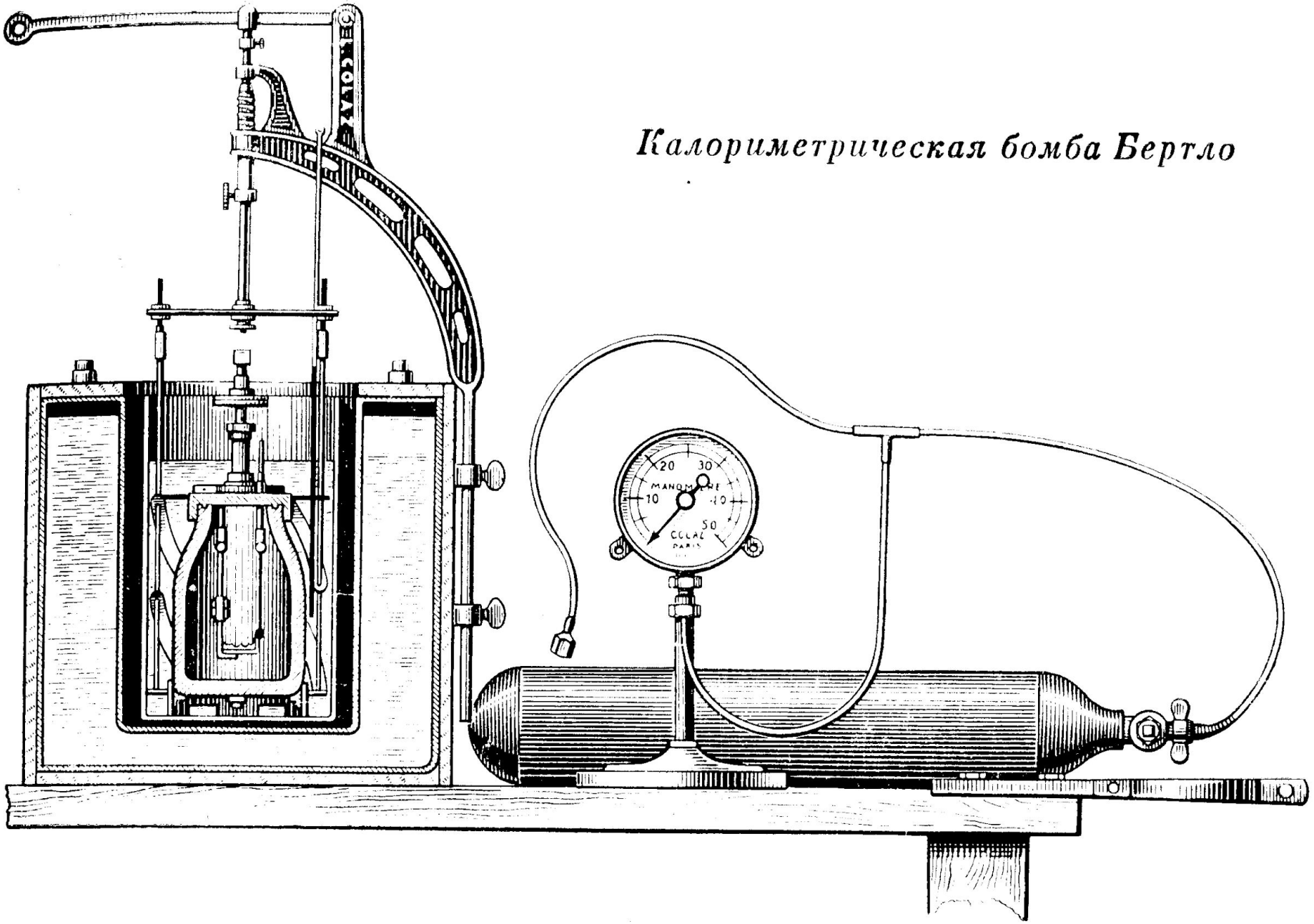
Ледяной калориметр Германа



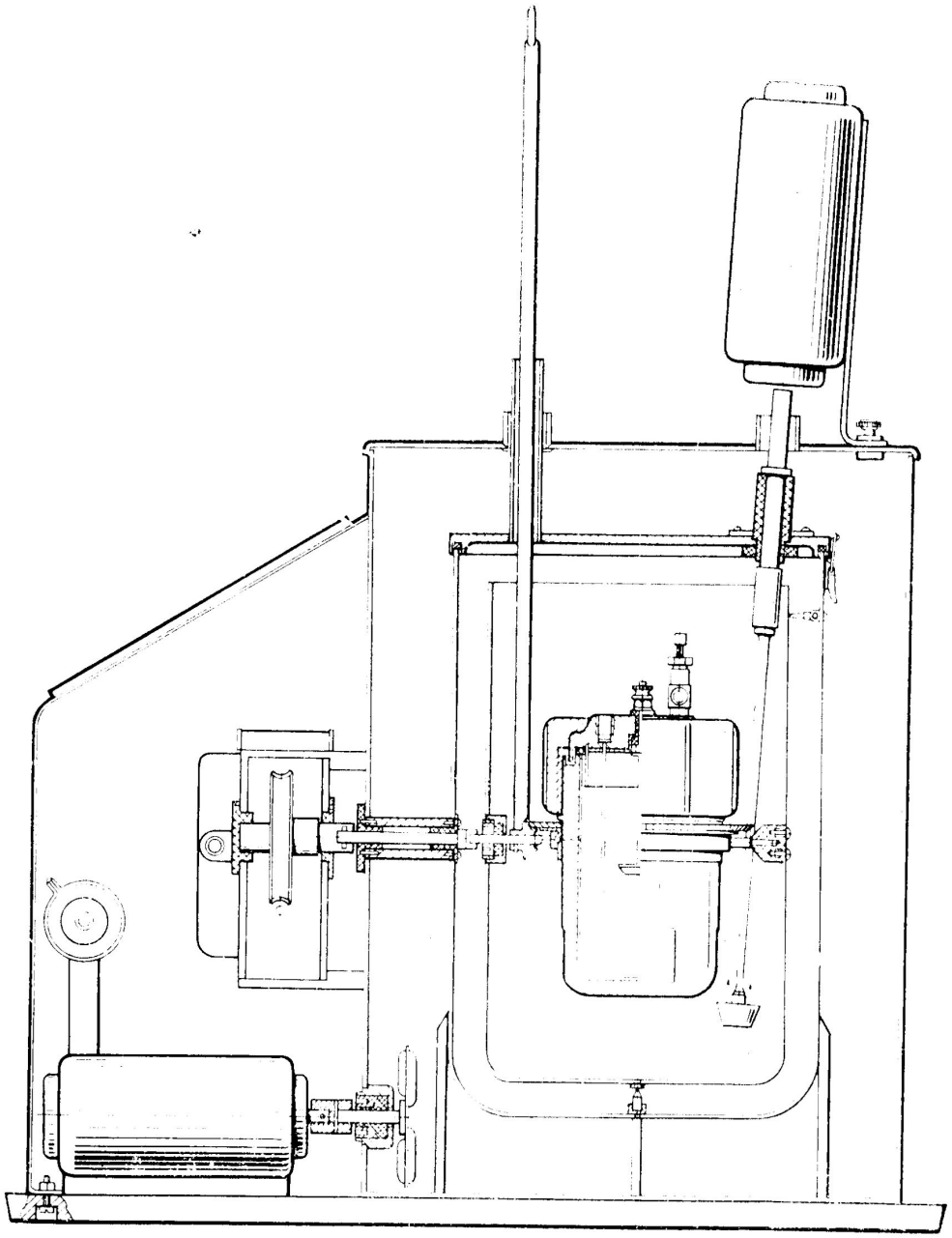
Ледяной калориметр Тана



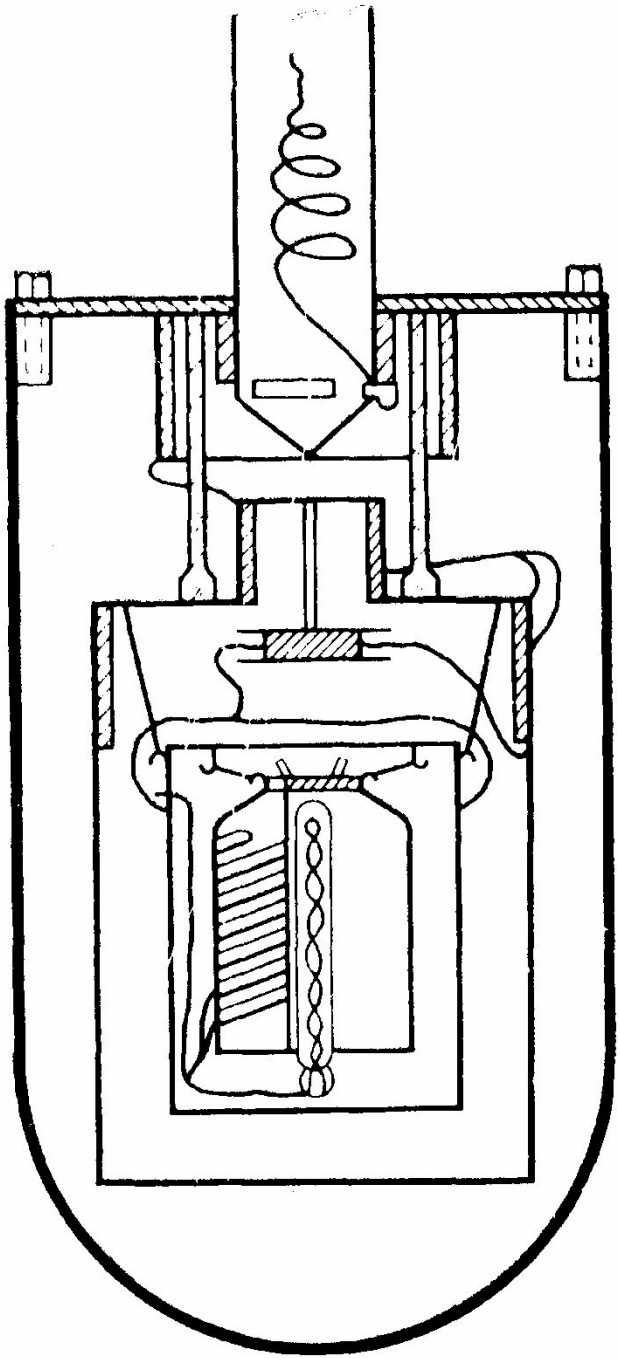
Прибор Бунзена



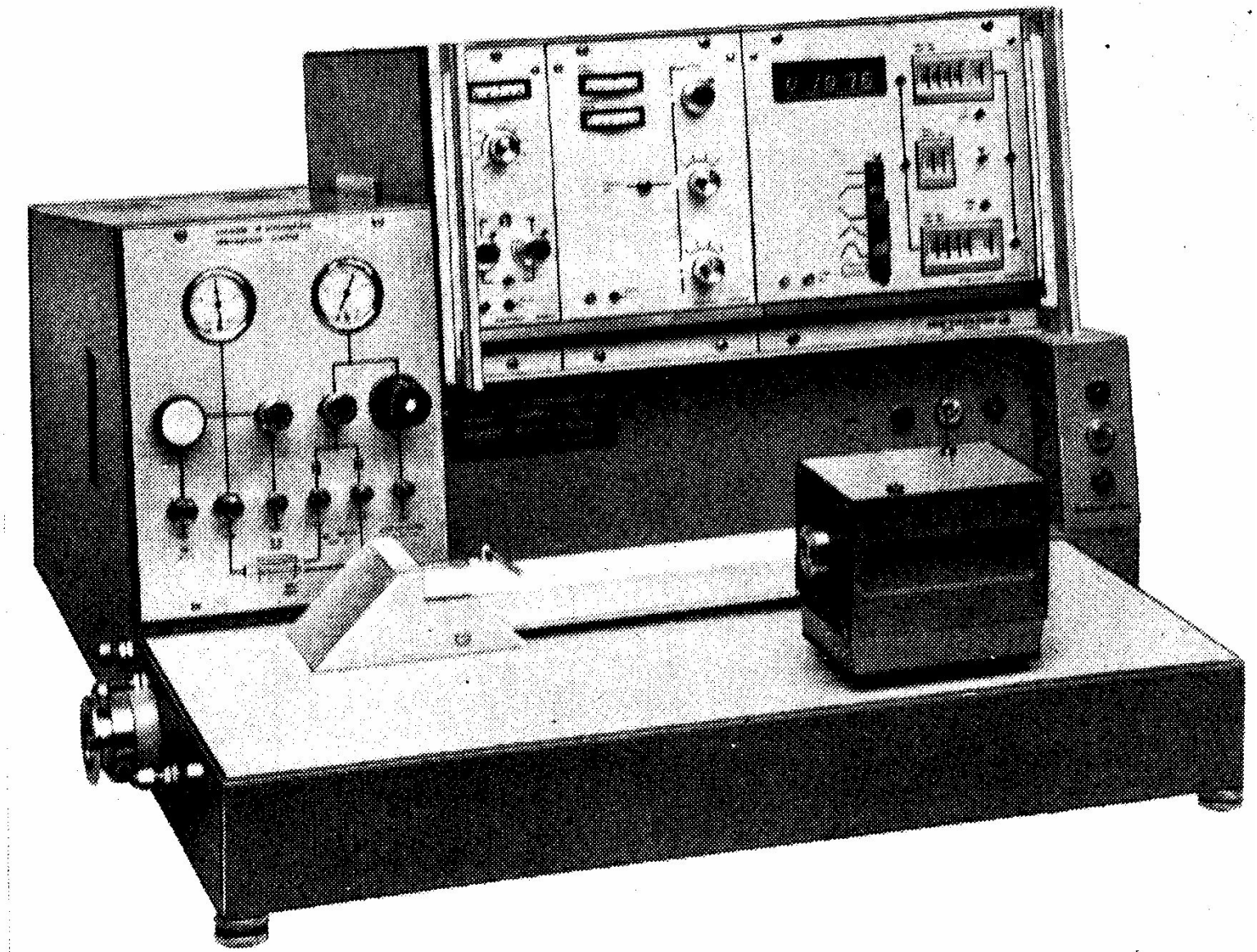
Калориметрическая бомба Бертло



Калориметр с вращающейся бомбой конструкции термохимической лаборатории МГУ



Вакуумный адиабатический калориметр



Дифференциальный сканирующий калориметр с программным управлением фирмы «СЕТАРАМ»

Благодарю за внимание