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

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

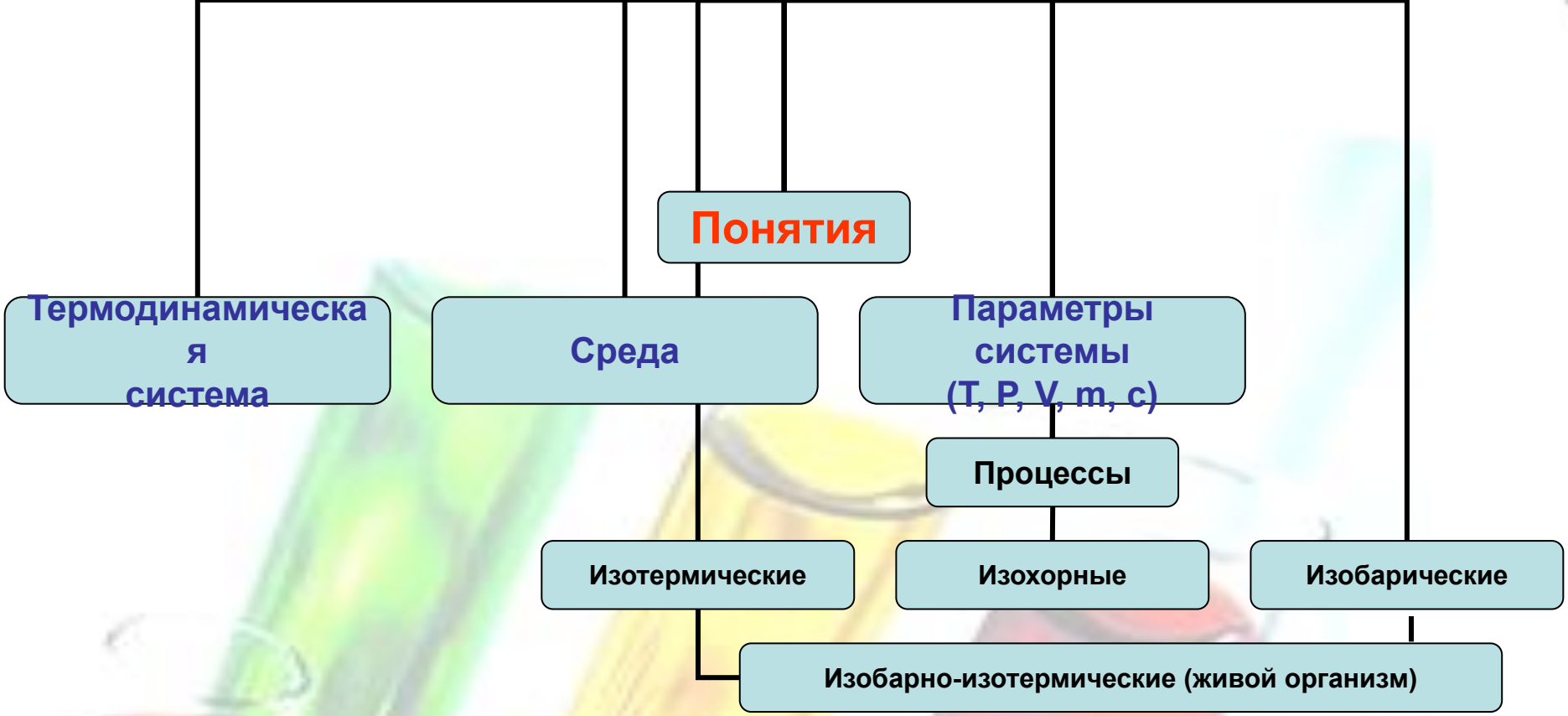
Макроэргические соединения – соединения богатые энергией.

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

характеризуется параметрами системы

- равновесное
- стационарное (организм)
- переходное
- стандартное (P=101,3кПа, T=298°K)

Типы систем

- Изолированная $\Delta E=0$, $\Delta m=0$
- Гомогенная
- Закрытая $\Delta E\neq0$, $\Delta m=0$
- Гетерогенная
- Открытая $\Delta E\neq0$, $\Delta m\neq0$ (организм)

Энергия – мера движения и взаимодействия материальных систем

ЭНЕРГИЯ

- Потенциальная энергия
- Внутренняя энергия (u)
- Кинетическая энергия
- Энтальпия (H)
- Полная энергия

Теплота – неупорядоченная форма передачи энергии (Q)

Работа – упорядоченная форма передачи энергии (W)

Термодинамические функции состояния

- Энтальпия (H)
- Энтропия (S)
- Внутренняя энергия (U)
- Энергия Гиббса (G)
- Энергия Гельмгольца (F)

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 $W = p\Delta V$

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

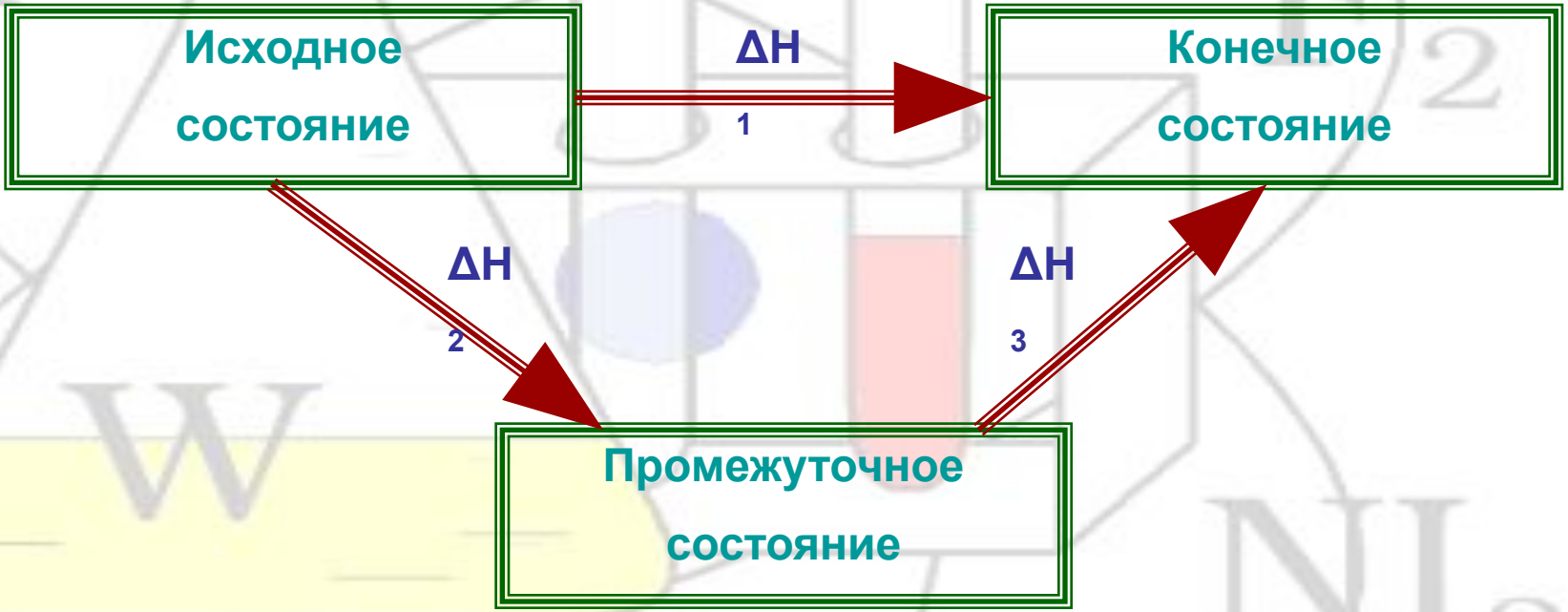
Энтальпия (H): $\Delta H = Q_p$, откуда

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

ΔH^o – стандартная теплота реакции (n=1 моль, T=298° К, p=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. $\Delta H^o_{р\text{-}ии} = \Sigma m \cdot \Delta H^o_{обр.(прод.)} - \Sigma n \cdot \Delta H^o_{обр.(исх.в\text{-}в)}$
2. $\Delta H^o_{р\text{-}ии} = \Sigma m \cdot \Delta H^o_{сгор.(исх.в\text{-}в)} - \Sigma n \cdot \Delta H^o_{сгор.(прод.)}$

Понятия:

а) стандартная теплота образования.

б) стандартная теплота сгорания.

в) стандартная теплота химической реакции.

$$\Delta H^o_{образования\ простых\ веществ} = 0$$

$$\Delta H^o_{сгорания\ конечных\ продуктов} = 0$$

Процесс – переход системы из одного состояния в другое

Процессы

- Обратимые (термодинамические)
- Самопроизвольные
- Несамопроизвольные
- Необратимые (термодинамические)

Новая термодинамическая функция состояния – энтропия (S).

Она характеризует степень неупорядоченности материи.

$$S = k \cdot \ln W$$ (Больцман)

W – вероятность состояния

$k = R/N_A$

S – определяется согласно постулату М. Планка

(S при 0° К = 0)

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

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**

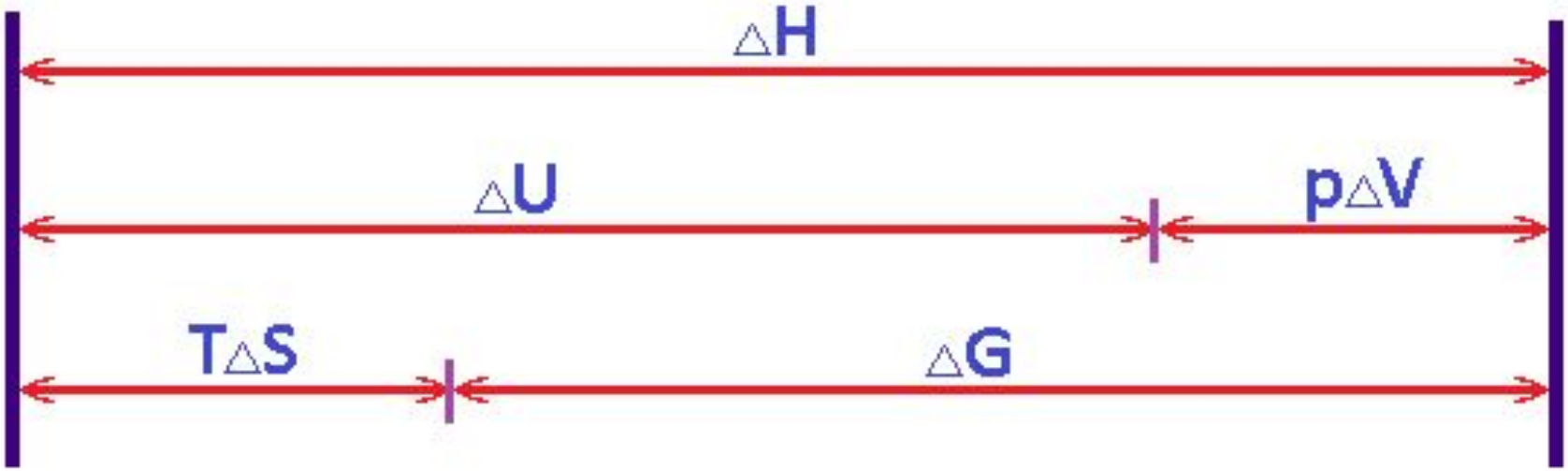
Для неизолированных систем самопроизвольное протекание процессов характеризуется:

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

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

ΔG^o = -29,2 кДж/моль

Экзергоническая реакция

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

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

ΔG^o = +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

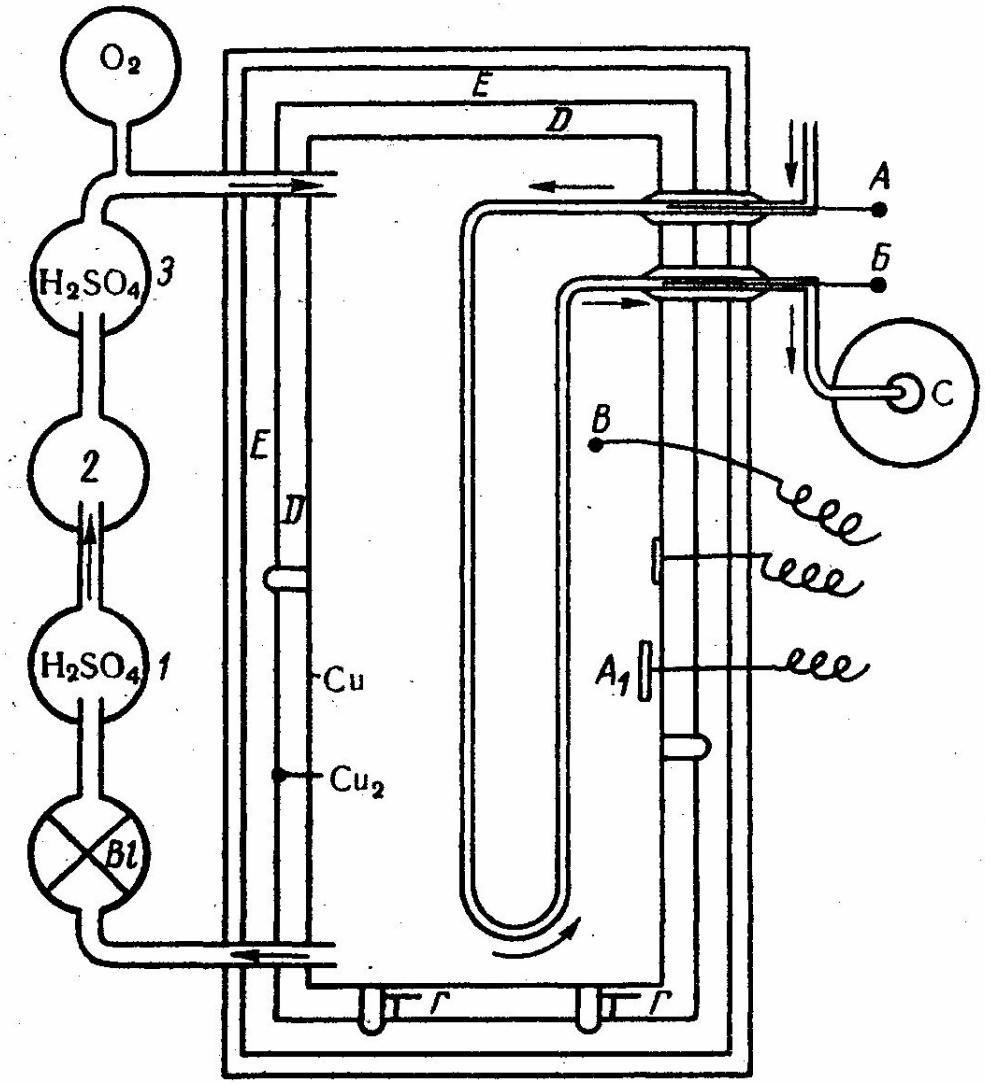


Рис. 1. Схема прибора Этуотера:

1, *3* — H_2SO_4 для поглощения выдыхаемой влаги; *2* — натронная известь для поглощения выдыхаемой CO_2; O_2 — источник кислорода; *C* — источник воды, циркулирующей в приборе; *Bl* — насос; *A*, A_1, *Б*, *B*, *Г* — термометры; Cu и Cu_2 — двойная медная стенка; *E*, *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 <u>сопряжены</u> с другими процессами

<u>Организм</u> – <u>единое целое</u> 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 <u>отрицательный</u>.

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.

<u>Состояние термодинамического равновесия несовместимо с жизнью</u> 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)

$$АДФ + Ф_н \rightarrow АТФ$$

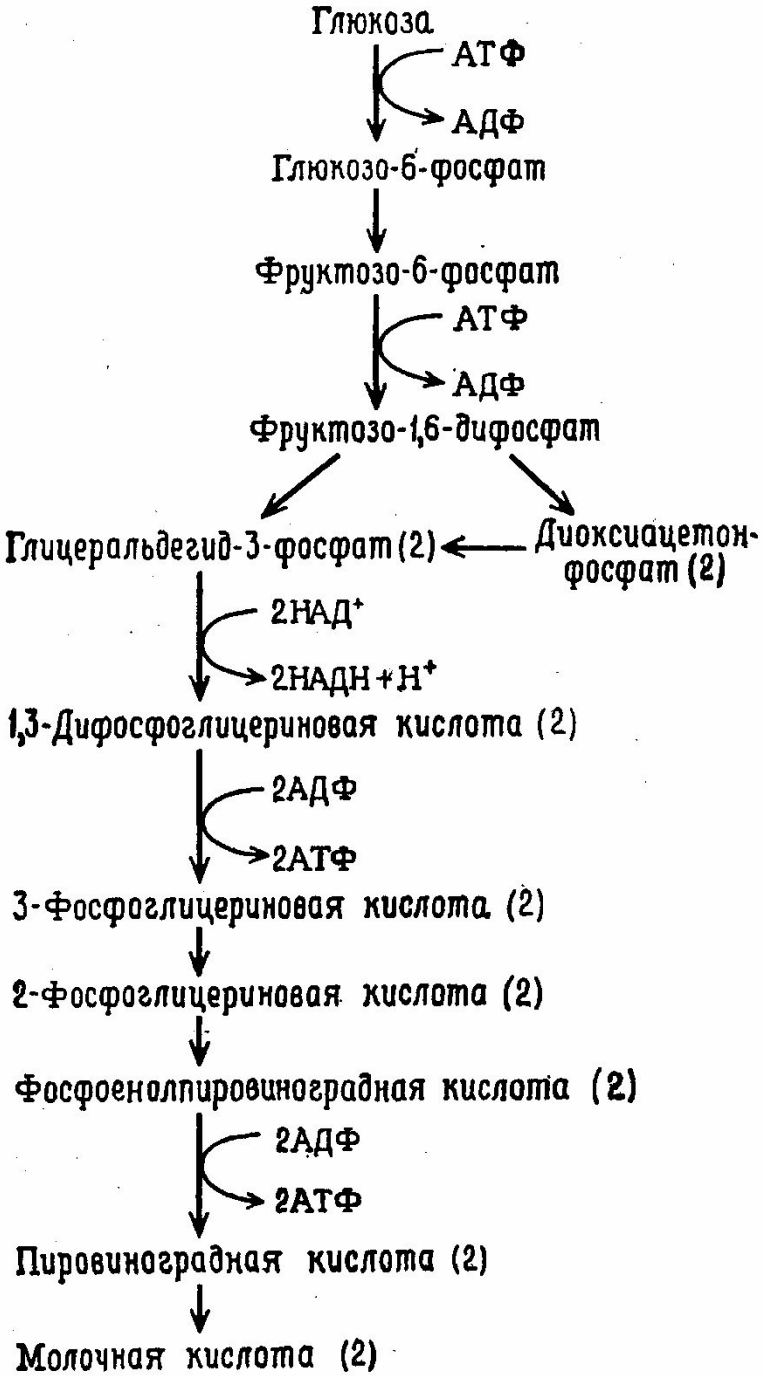
$$\Delta G^0 = 31{,}4\ кДж/моль$$

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	$\Delta G^{o\prime}$, 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 <u>тканевых ферментов липаз</u>.

Схема реакции	ΔG^0, ккал/моль
KoASH, 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	
KoASH →↓ (5)	-3,0
RCH_2CO-SKoA+CH_3CO-SKoA	
Всего …….	**-11,4**

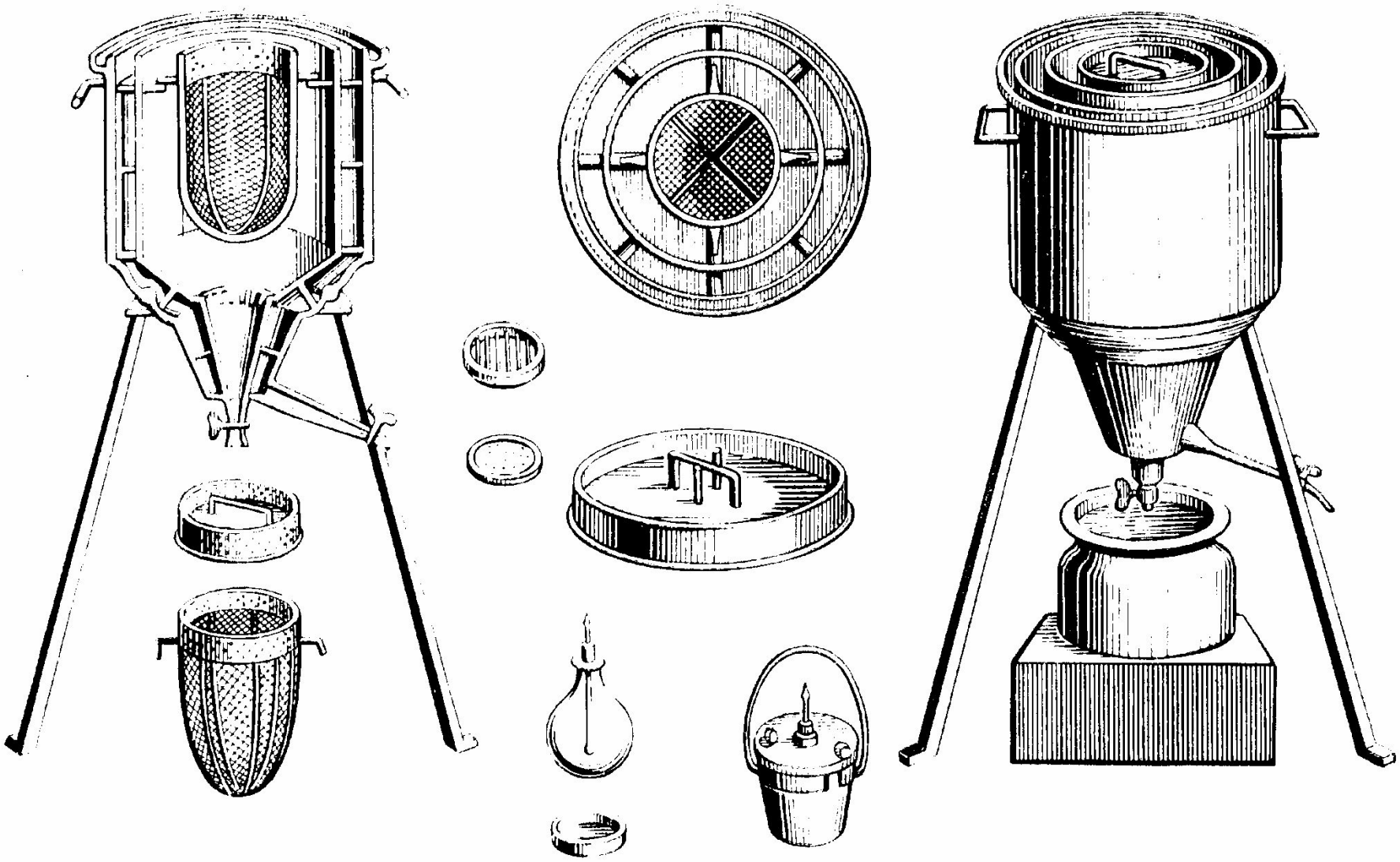
В заключительной стадии под влиянием фермента кетотиолазы образуются ацетилкоэнзим и, новая молекула коэнзима А, вновь активированная жирной кислотой, но укороченная на 2 атома углерода.

На 5 стадий ΔG^0=-11,4 ккал.

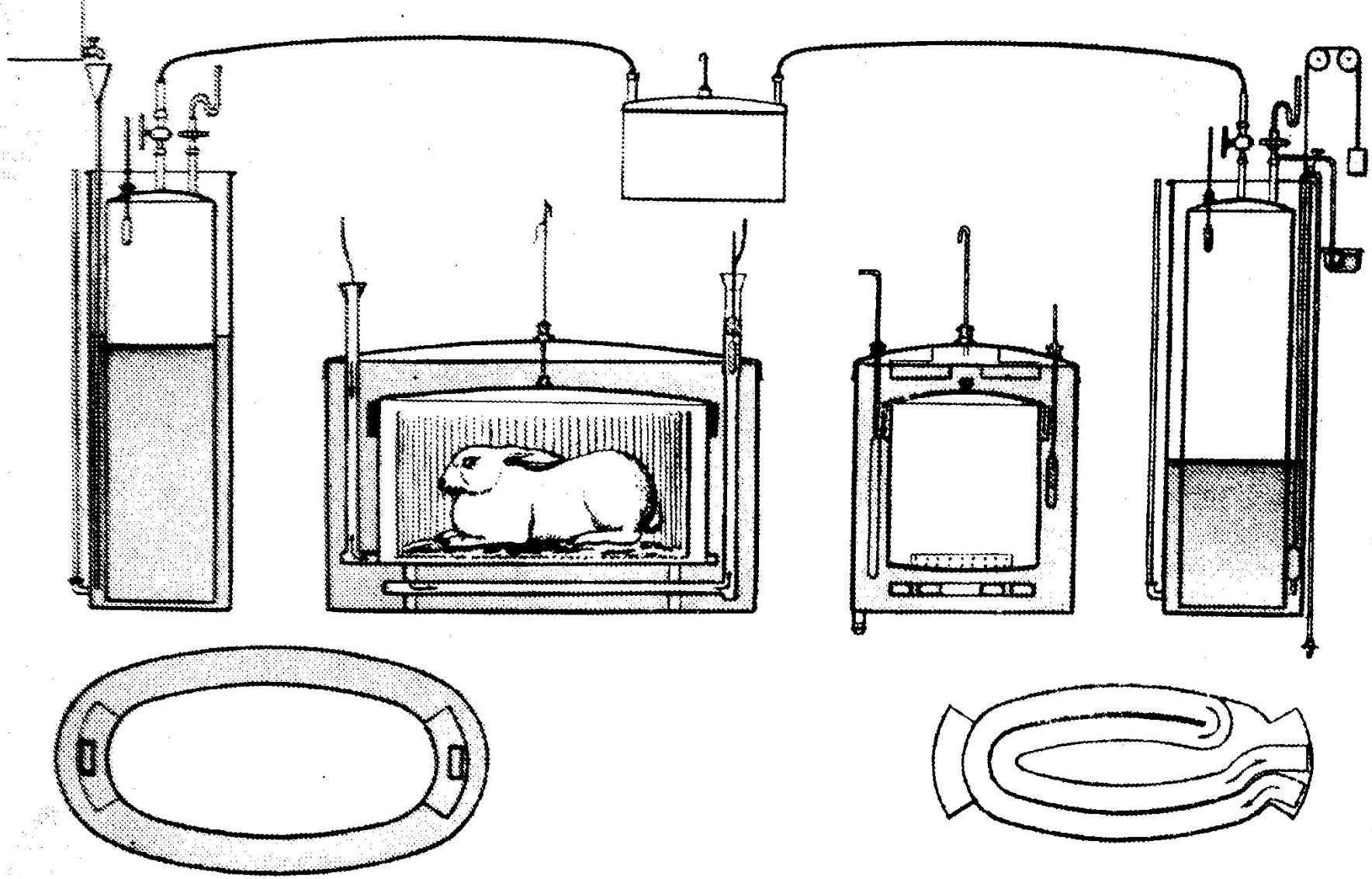
При биосинтезе жиров – обратное направление.

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

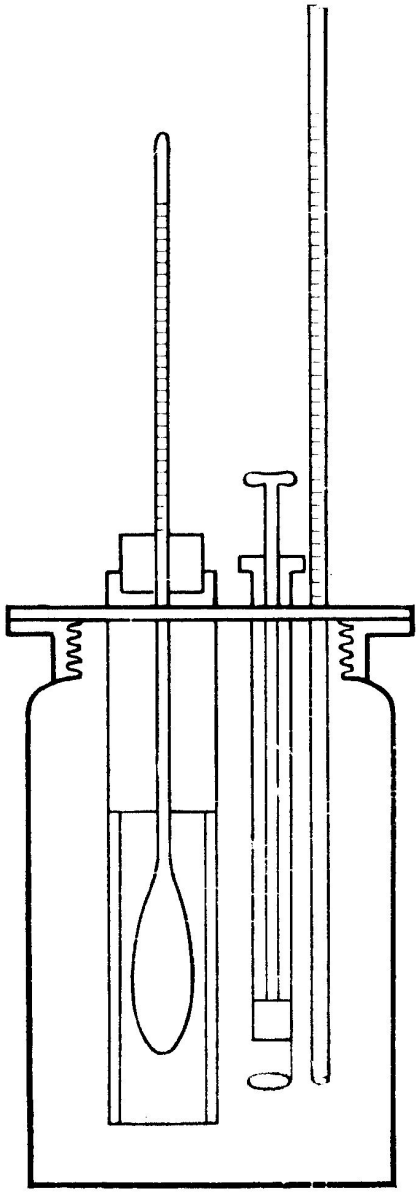
Рассмотрим образцы калориметров, используемых в разные века.



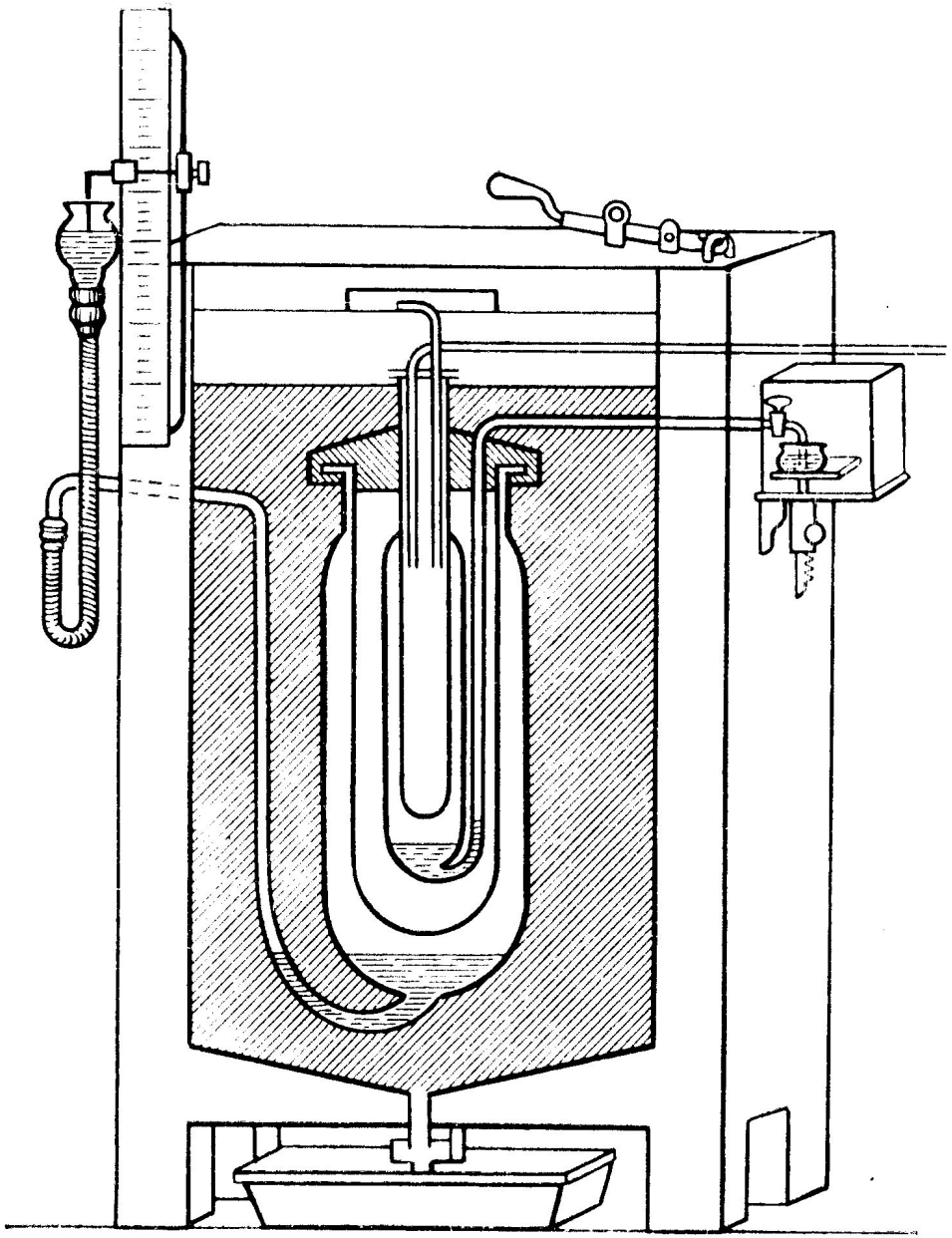
Калориметр Лавуазье



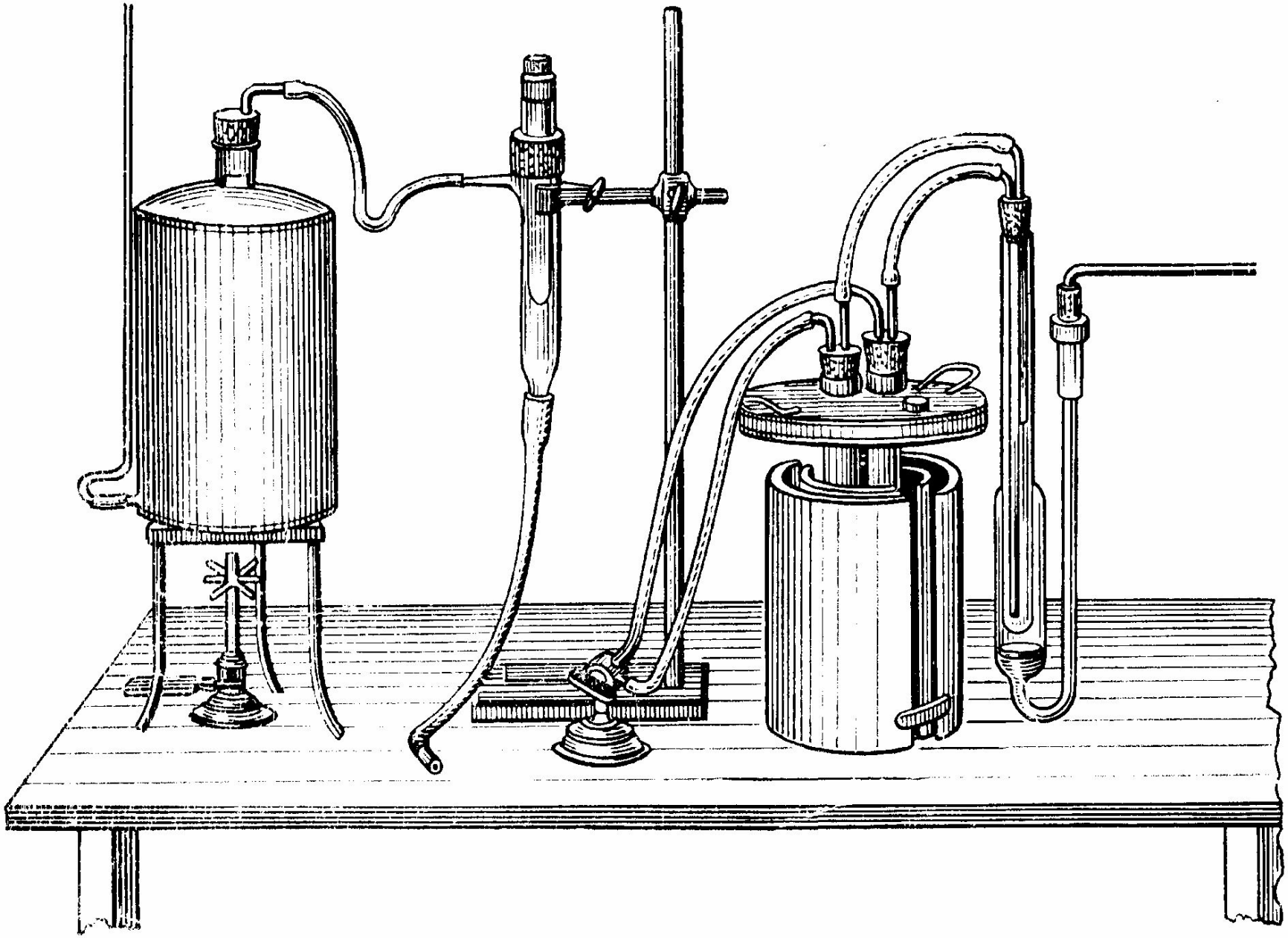
Калориметр Дюлонга



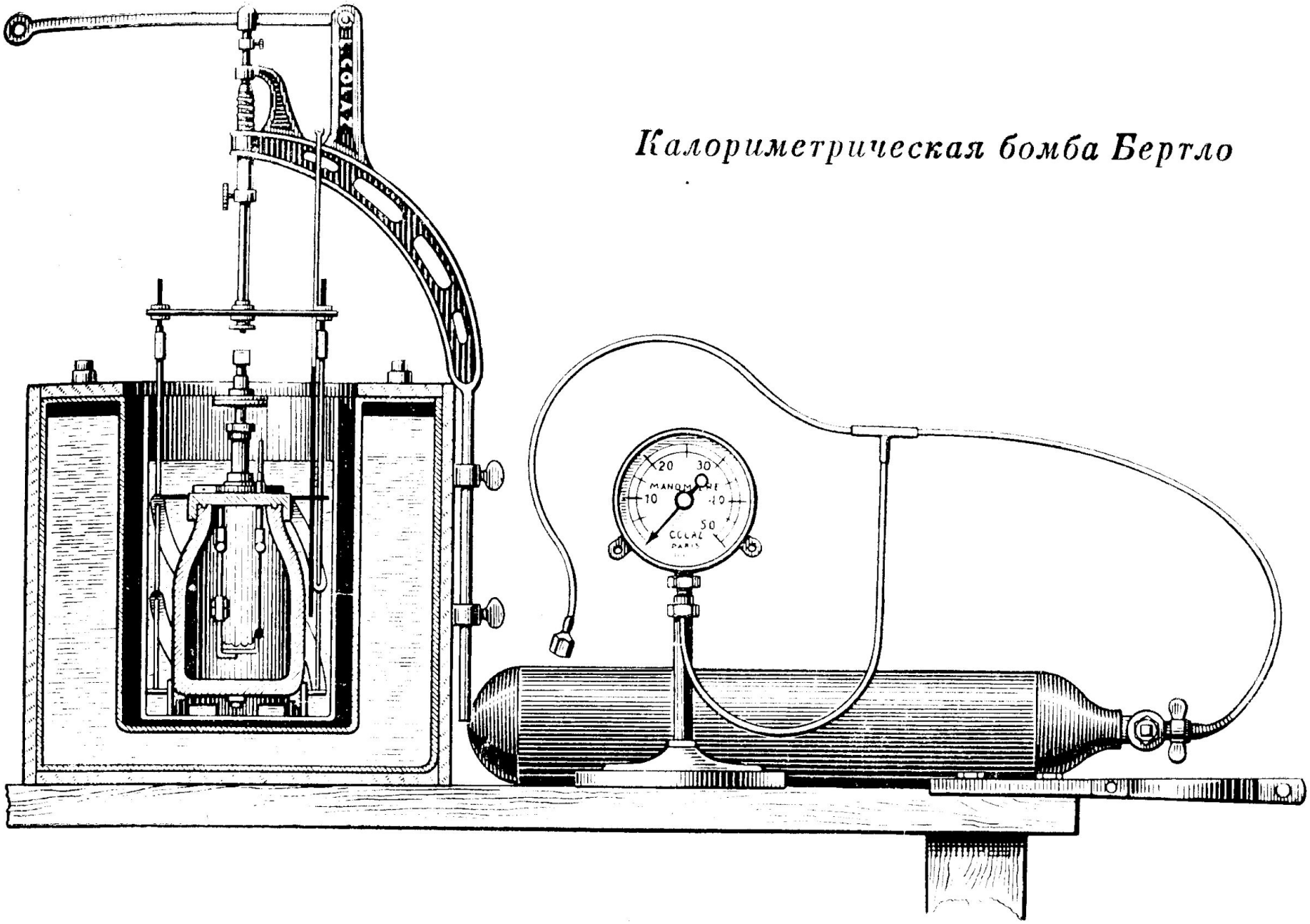
Ледяной калориметр Германа



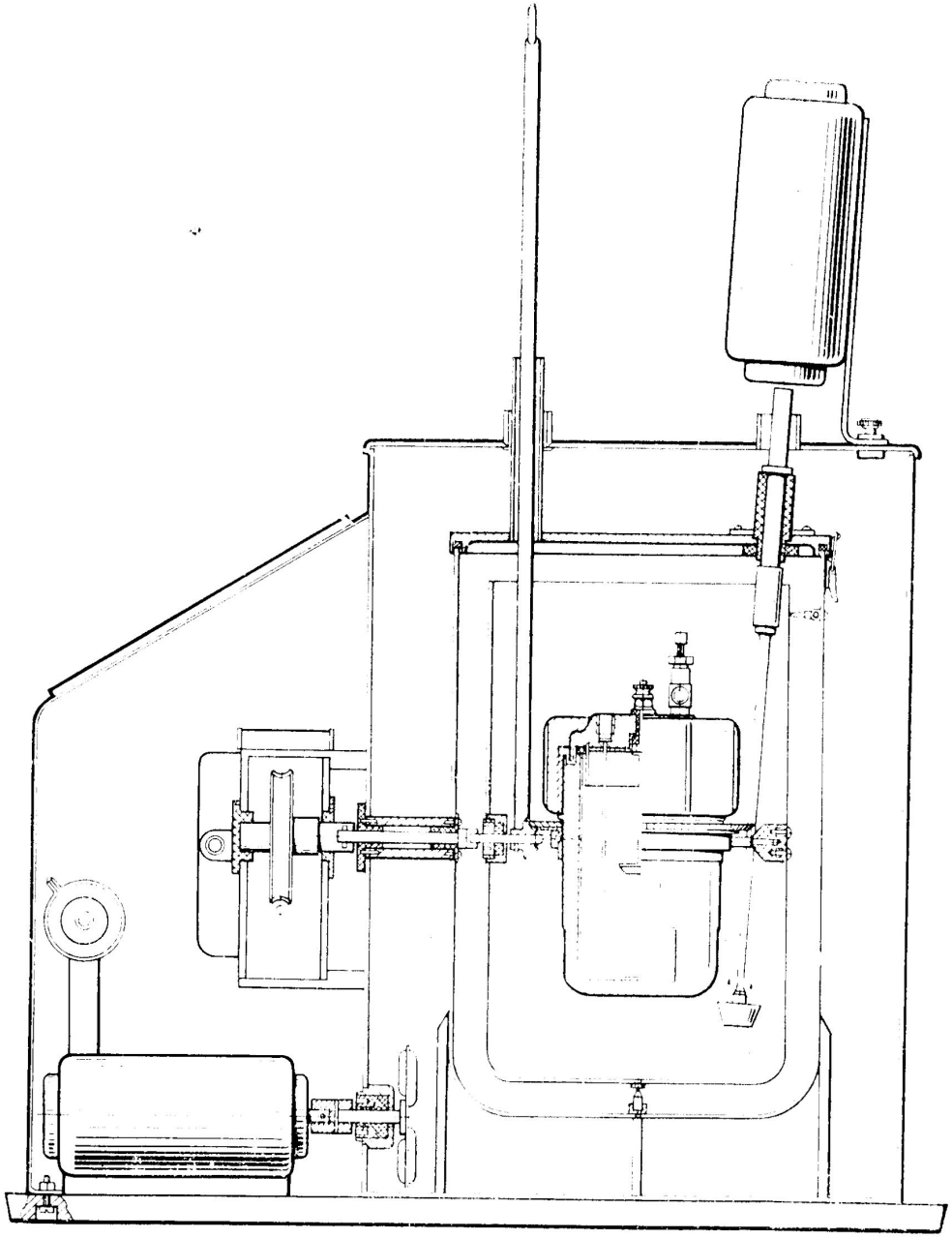
Ледяной калориметр Тана



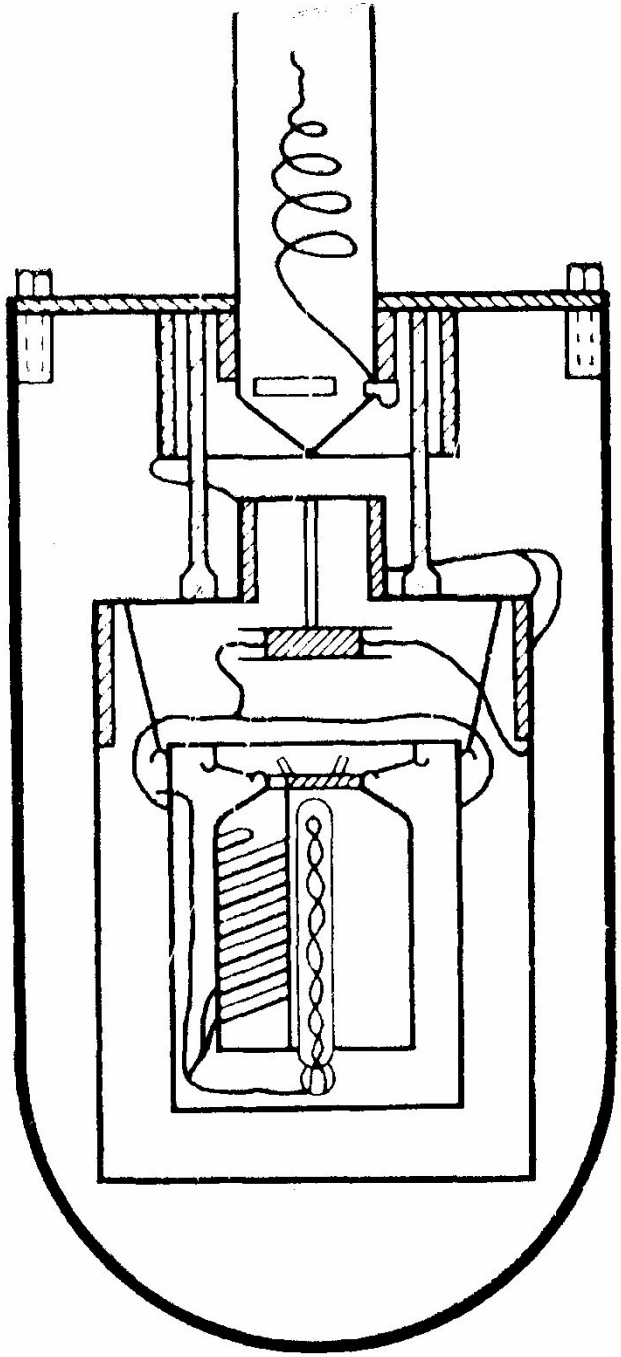
Прибор Бунзена



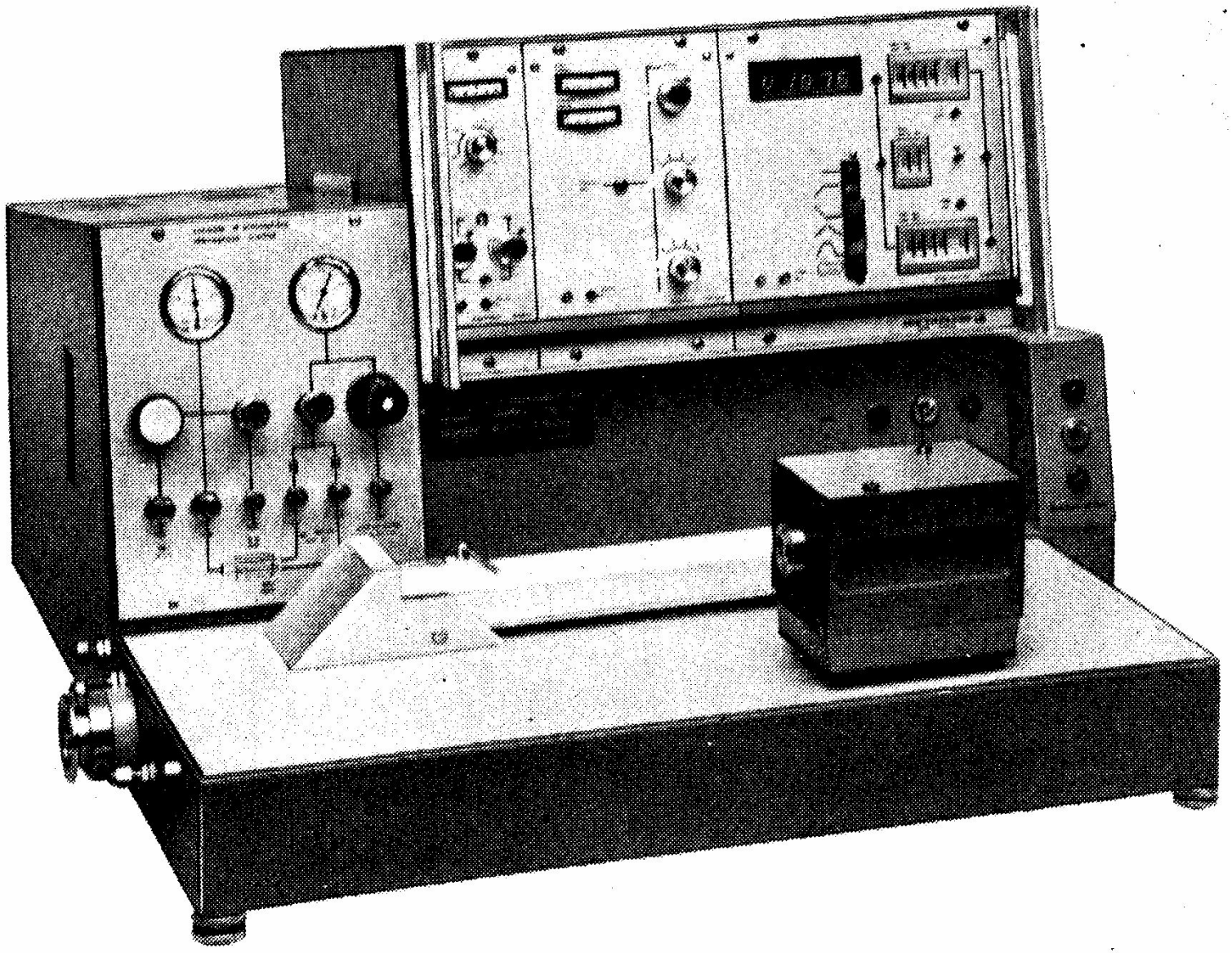
Калориметрическая бомба Бертло



Калориметр с вращающейся бомбой конструкции термохимической лаборатории МГУ



Вакуумный адиабатический калориметр



Дифференциальный сканирующий калориметр с программным управлением фирмы «СЕТАРАМ»

Благодарю за внимание