

Химия. Лекция №1
**Элементы химической
термодинамики и
биоэнергетики**

Кафедра медицинской и
биологической химии ХМГМА

План лекции

- Понятие термодинамической системы.
- 1 начало термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса.
- Применение 1 начала термодинамики к биосистемам.
- Энтропия. Второе начало термодинамики. Энергия Гиббса. Прогнозирование направления самопроизвольно протекающих процессов
Принцип энергетического сопряжения.

Термодинамика – это наука об энергии, ее свойствах и превращениях.

Изучает процессы, связанные с переходом энергии между телами в виде теплоты (Q) и работы (W), позволяет проводить расчеты энергетического баланса химических и биохимических процессов, прогнозировать их осуществимость и направление, выбирать условия химического равновесия.


Основные понятия:

- **Термодинамическая система** – любой объект природы, состоящий из достаточно большого числа структурных единиц, находящихся во взаимодействии и отделенных от других объектов природы реальной или воображаемой границей раздела.
- Объекты природы, не входящие в систему, называются **средой**.

Термодинамические системы (ТДС)

подразделяются:

- По характеру обмена системы с окружающей средой веществом и энергией на:
 - **изолированные** – не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией;
 - **закрытые** – обмениваются с окружающей средой энергией, но не обмениваются веществом;
 - **открытые** – обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией.

- 
- По агрегатному состоянию компонентов на:
 - **гомогенные** (однородные) – системы в которых компоненты находятся в одинаковом агрегатном состоянии, в них отсутствует поверхность раздела фаз (воздух, плазма крови, моча);
 - **гетерогенные** (неоднородные) - системы в которых компоненты находятся в разном агрегатном состоянии, они имеют поверхность раздела фаз (кровь, живая клетка).

- Для термодинамической системы характерен ряд свойств, совокупность которых называют состоянием системы.

Состояние системы может быть равновесным, стационарным и переходным.


При равновесном состоянии системы все ее свойства остаются постоянными в течение большого промежутка времени и отсутствуют потоки вещества и энергии.

При стационарном состоянии свойства остаются постоянными во времени, но происходят потоки вещества и энергии.

При переходном состоянии свойства системы меняются со временем.

- Свойства системы могут быть охарактеризованы с помощью термодинамических переменных, которые называются параметрами состояния. Параметры состояния являются экстенсивными и интенсивными.

Экстенсивные параметры суммируются. К ним относятся масса, объем, энергия, энтропия. Интенсивные параметры характеризуют свойства системы, не зависящие от ее массы: давление, температура, плотность, концентрация, электрический потенциал.

- 
- Система может переходить из одного состояния в другое, что называется **процессом**.
 - Процесс может быть обратимым и не обратимым. Процесс обратим, если можно провести обратный процесс через промежуточные состояния так, чтобы после возвращения системы в исходное состояние, в окружающих телах не произошло каких либо изменений.

- При переходе системы из одного состояния в другое происходит изменение параметров состояния системы.
- Если изменения параметра системы зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути процесса, то такой параметр называется **функцией состояния**. Функциями состояния являются следующие величины: температура - T , давление - P , внутренняя энергия - E , энтропия - S , энтальпия - H , энергия Гиббса - G .

- Важнейшей функцией состояния системы является **внутренняя энергия (E)**. Внутренняя энергия определяет общий запас энергии всех форм движения (поступательного, вращательного, колебательного) молекул, атомов, атомных групп, электронов в атомах и так далее за исключением кинетической энергии в целом и потенциальной энергии положения. Абсолютное значение внутренней энергии системы определить невозможно. Информативным является **изменение** данного параметра при переходе системы из одного состояния в другое.

- $\Delta E = E_2 - E_1$, где ΔE - изменение внутренней энергии, E_2 и E_1 – значения внутренней энергии в конечном и начальном состоянии системы.

Внутренняя энергия зависит от природы вещества и массы. Изменение внутренней энергии определяется работой, которая совершается системой и теплотой, как способом передачи энергии между средой и системой.

Взаимосвязь между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливается на основе первого начала термодинамики.

I начало термодинамики

- Это есть обобщенный результат работы многих ученых: Ломоносов, Лаплас, Лавуазье, Майер, Гесс, Джоуль.

Всего существует несколько общепризнанных формулировок I начала термодинамики.

1. В любой изолированной системе запас энергии остается постоянным.
2. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.
3. Вечный двигатель первого рода не возможен, то есть не возможно построить машину, которая давала бы механическую работу, не затрачивая на это энергию.

- Математическое выражение I начала термодинамики:

$$Q = \Delta E + W$$

теплота, сообщаемая системе, тратится на изменение внутренней энергии и совершение работы.

Теплота и работа не являются функциями состояния.

В термодинамике под работой понимают работу расширения:

$$W = p \cdot \Delta V; \quad Q = \Delta E + p \cdot \Delta V.$$

Применение I начала термодинамики

- **Изохорный процесс** – характеризуется постоянством объема системы, $V - \text{const}$.

$$Q_v = \Delta E + p \cdot \Delta V; \quad \Delta V = 0; \quad Q_v = \Delta E.$$

Таким образом, теплота изохорного процесса становится функцией состояния и называется тепловым эффектом.

Тепловой эффект изохорного процесса равен изменению внутренней энергии.

- Изобарный процесс – характеризуется постоянством давления системы, $p = \text{const}$.

$$Q_p = \Delta E + p \cdot (V_2 - V_1);$$

$$Q_p = E_2 - E_1 + pV_2 - pV_1;$$

$$Q_p = (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1);$$

$$E + pV \equiv H \text{ (энтальпия)}$$

$$Q_p = H_2 - H_1;$$

$$Q_p = \Delta H;$$

$$\Delta H = \Delta E + W.$$

- **Энтальпия** – функция состояния, которая показывает энергию расширенной системы или теплосодержание системы. Теплота изобарного процесса становится функцией состояния и называется тепловым эффектом. **Тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии.**

По значению энтальпии судят о характере процесса:

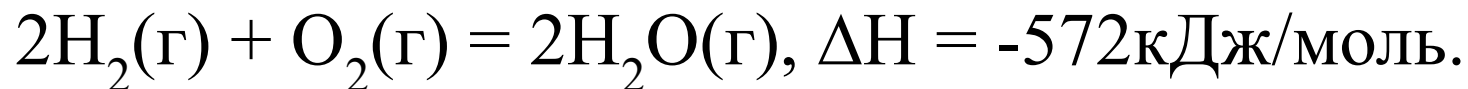
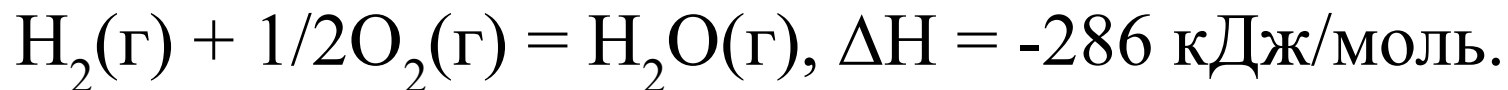
- **Экзотермический** – процесс, идущий с выделением энергии, $\Delta H < 0$.
- **Эндотермический** - процесс, идущий с поглощением энергии, $\Delta H > 0$.
- Таким образом, теплота приобретает свойство функции состояния системы только для изобарных и изохорных процессов. Это было установлено Гессом в 1840г.


Закон Гесса

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме и давлении не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы.

- Гесс ввел понятие **термохимическое уравнение** – уравнение химической реакции, в котором указывается агрегатное состояние реагирующих веществ и тепловой эффект реакции.

Например:



- 
- Тепловой эффект реакции определяют двумя путями:
 - экспериментальный, проводится в калориметрах;
 - теоретический, расчетный. Он основан на двух следствиях из закона Гесса, которые связаны с понятием стандартных теплот образований и сгорания.

- Первое следствие закона Гесса – тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых со своими стехиометрическими коэффициентами.

$$\Delta H_p = \sum_i n_i \Delta H^\circ_{298} \text{ обр. продуктов реакции} - \sum_i n_i \Delta H^\circ_{298} \text{ обр. исходных веществ реакции.}$$

Теплоты образования простых веществ равны нулю.

- Второе следствие закона Гесса – тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ реакции и суммой теплот сгорания продуктов реакции, взятых со своими стехиометрическими коэффициентами.

$$\Delta H_p = \sum_i n_i \Delta H_{298}^{\circ} \text{ сгорания исходных веществ реакции} - \sum_i n_i \Delta H_{298}^{\circ} \text{ сгорания продуктов реакции.}$$

- Стандартная теплота образования ($\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}}$) – тепловой эффект преобразования из простых веществ 1 моля соединения при стандартных условиях.
- Стандартная теплота сгорания ($\Delta H^{\circ}_{298 \text{ сгор}}$) – тепловой эффект окисления 1 моля соединения при условии, что начальные и конечные вещества находятся в стандартных условиях .

Стандартные условия: давление - 1 атм = 760 мм.
рт. ст. = $1,013 \cdot 10^5$ Па (Н/м²) = 101,3 кПа;
температура - 25°C; 298°К.

Стандартные величины энергии Гиббса, энтальпии и энтропии веществ

$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}}$ - стандартная теплота образования вещества, кДж/моль;

ΔG°_{298} - стандартное изменение энергии Гиббса при образовании сложного вещества из простых веществ, кДж/моль;

S°_{298} - стандартная энтропия вещества, Дж/(моль·К);

к - кристаллическое состояние; *ж* - жидкое состояние; *г* - газообразное состояние; *aq* - вещество (ион) в водном растворе.

Вещество или ион	Состояние	$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр}}$	ΔG°_{298}	S°_{298}
AgCl	к	-127	-109,7	96,1
AgNO ₃	к	-123	-32,2	141
Ag ₂ O	к	-30,6	-10,8	122
Al	к	0	0	28,3
Al ³⁺	aq	-525	-481	-313
Al ₂ O ₃	корунд	-1670	-1576	51
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	к	-2568	-2292	140
B ₂ O ₃	к	-1264	-1184	54
H ₃ BO ₃	к	-1089	-963	89,6


Биоэнергетика.

задача биоэнергетики - изучение законов и механизмов накопления, хранения и использования энергии живыми системами.

- позволяет составить правильное представление об энергетической ценности продуктов питания и организации режима питания.
- Каждый продукт обладает определенной энергией или калорийностью, поэтому зная калорийность продукта и суточную потребность человека в калориях можно правильно составить рацион питания.

Первое начало термодинамики для живых организмов

- все виды работ в организме совершаются за счет эквивалентного количества энергии, выделяющейся при окислении питательных веществ.

- 
- Потребность в калориях можно рассчитать индивидуально, если учитывать 3 основных признака: - интенсивность труда; - возраст; - пол.
 - При составлении рациона питания необходимо учитывать не только основной обмен, но и потребность в белках, жирах, углеводах для выполнения их разнообразных функций.

Суточная потребность в калориях:

для лиц умственного труда (16-60 лет) - 2600-2800 кал;

для работников механизированного труда - 2800-3000 кал;

для лиц физического труда - 3400-3700 кал;

студенты - 3000-3200 кал.

Суточная потребность в белках – 60-80г;

жирах – 60-70г;

углеводах – 200-300г.

Зная, что 1г белка дает 17 кДж (4,1ккал);

жира - 37 кДж (9 ккал);

углеводов - 17 кДж (4,1 ккал);

составляют рацион по общему запасу калорий и по качественному составу.


$$Q = \Delta E + W.$$

- Если в живом организме $t^\circ = 37^\circ\text{C} = \text{const}$, то $\Delta E = 0$, тогда

первое начало термодинамики для живых организмов:

$$Q = W$$

- В организмах совершается не только работа расширения, но и другие виды работ:
- ✓ химическая (синтез белка),
- ✓ механическая (сокращения мышц),
- ✓ электрическая (проведение возбуждения по клеткам),
- ✓ осмотическая (перенос вещества через мембрану).

- 
- Первичным источником энергии в организме для производства всех видов работ является химическая энергия пищевых веществ. Однако эта энергия не используется непосредственно для совершения всех видов работ; она трансформируется в энергию макроэргических связей химических соединений (АТФ, креатинфосфат и других).

Второе начало термодинамики. Свободная энергия Гиббса.

Первое начало термодинамики позволяет решать вопросы, связанные с определением теплоты и работы. Однако ответ на вопрос, в каком направлении будет протекать реакция, первое начало термодинамики не дает ответа; хотя косвенно можно определить направленность процесса по величине ΔH .

Например: если $\Delta H < 0$, процесс экзотермический, самопроизвольный; если $\Delta H > 0$, процесс эндотермический, не самопроизвольный.

- Ответ на вопрос о направленности протекания реакции дает второе начало, оно является обобщенным результатом труда многих ученых.
- Опыт показывает, что теплота самопроизвольно переходит от более нагретого тела к менее нагретому телу; диффузия протекает от раствора с большей концентрацией к раствору с меньшей концентрацией.

Формулировки второго начала термодинамики:

- Клаузиус (1850): Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более нагретому телу.
- Томсон (1851): Вечный двигатель 2 рода, в котором вся теплота, сообщаемая системе, превращается в работу, невозможен.

Вывод: Протекание самопроизвольных процессов в изолированной системе сопровождается рассеиванием тепловой энергии.

- Чтобы процесс рассеивания энергии охарактеризовать количественно потребовалась еще одна термодинамическая функция. Ее ввел Роберт Клаузиус в 1865 году – *энтропия* – это функция состояния.

- Величина изменения энтропии для обратимых и не обратимых процессов в изолированных системах определяется по уравнению:

$$\Delta S \geq Q / T, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \text{ где}$$

Q – теплота, сообщаемая системе;

T – температура системы после окончания процесса.

- Только часть теплоты идет на совершение работы, а другая часть является обесцененной или связанной. Связанная энергия не может быть превращена в работу, так как она рассеивается. Величина обесцененной энергии есть энтропия.
- Физический смысл энтропии определил австриец Людвиг Больцман в 1872 году. Энтропия – мера неупорядоченности расположения частиц в системе. Одно и то же состояние системы может быть реализовано большим числом микросостояний. Это число – термодинамическая вероятность ω

$$S = K \cdot \ln \omega, \text{ где}$$

K – постоянная Больцмана = $1,8 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

- Термодинамическая вероятность показывает число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию системы. К макросостояниям относят следующие свойства веществ: температуру, давление, объем; в то же время можно указать мгновенные характеристики каждой частицы: ее положение в пространстве, скорость и направление перемещения — эти характеристики являются микросостояниями. Число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние, называется вероятностью его состояний.
- Чем больше неупорядоченность системы, тем больше энтропия.

- Энтропия увеличивается с увеличением температуры, при переходе из кристаллического состояния в жидкое и газообразное. Чем больше энтропия, тем больше скорость реакции в этой системе.
- Энтропия - есть мера обесцененной энергии, она же есть движущая сила процессов. Не будь ее в природе, все реакции достигли бы равновесия, а для живого организма это смерть, в производстве не было бы выхода продукта. **Физический смысл можно определить так: энтропия – мера беспорядка.**

- Изменение энтропии в реакции можно рассчитать, используя 1 следствие закона Гесса: изменение энтропии равно разности суммы стандартных энтропий продуктов реакции и суммы стандартных энтропий исходных веществ, взятых с их стехиометрическими коэффициентами.

$$\Delta S_p = \sum_i n_i S^{\circ}_{298} \text{ продуктов реакции} - \sum_i n_i S^{\circ}_{298} \text{ исходных веществ реакции.}$$

- В уравнении даны не изменения энтропии, а абсолютные значения энтропии, которые получены **при равновесном переходе из кристаллического состояния при абсолютном нуле, где энтропия равна нулю (III начало термодинамики)**, в стандартное состояние при температуре 298К. Абсолютные значения энтропии – справочные величины.

Применение II начала термодинамики к живым организмам

- **Теорема Пригожина:** в открытой системе в стационарном состоянии прирост энтропии в единицу времени для необратимых процессов принимает минимальное положительное значение для данных условий

$$\Delta S / \Delta t = \Delta S_i / \Delta t + \Delta S_e / \Delta t, \text{ где}$$

$\Delta S_i / \Delta t > 0$ - протекание химических процессов внутри организма;

$\Delta S_e / \Delta t > 0$ и $\Delta S_e / \Delta t < 0$ - изменения энтропии за счет воздействия окружающей среды.

$$\Delta S / \Delta t \geq 0 \text{ – неперемнное условие жизни.}$$

- Истинным критерием направленности процессов является термодинамическая величина – **свободная энергия Гиббса - ΔG (изобарно-изотермический потенциал)**.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ Дж/моль}$$

- $\Delta G < 0$ – реакция самопроизвольная, идет в прямом направлении:
 - $\Delta G < 0$: $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$.
 - $\Delta G < 0$: $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, $\Delta H < T\Delta S$.
 - $\Delta G < 0$: $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, $\Delta H > T\Delta S$.
- $\Delta G > 0$ – реакция идет в обратном направлении.
- $\Delta G = 0$ – момент равновесия.
- Свободную энергию Гиббса можно рассчитать, используя I следствие закона Гесса:

$$\Delta G_p = \sum_i n_j \Delta G_{298}^{\circ} \text{ образования продуктов реакции} - \sum_i n_i \Delta G_{298}^{\circ} \text{ образования исходных веществ реакции.}$$

- Процессы, идущие в живых организмах называются:

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

$\Delta G > 0$ – **эндергонические** – не самопроизвольные, эти реакции могут протекать в прямом направлении, если они сопряжены с экзергоническими реакциями.

Примером сопряженных процессов являются реакции окисления и восстановления. Процесс окисления глюкозы проходит в несколько стадий:



Говоря об энергетике биохимических процессов, следует отметить их высокий КПД – коэффициент полезного действия. КПД машин $\approx 20\%$, КПД биохимических процессов $> 40 - 45\%$.

Например, полное окисление глюкозы проходит с выделением энергии 2879 кДж/моль. Часть этой энергии идет на синтез АТФ: 1 моль глюкозы – 38 моль АТФ, для образования 1 моль АТФ требуется 31,4 кДж, отсюда $31,4 \cdot 38 = 1193,2$ кДж/моль – полезная работа
 $\text{КПД} = 1193,2 \cdot 100 / 2879 = 41,4\%$.