



Основы химической термодинамики



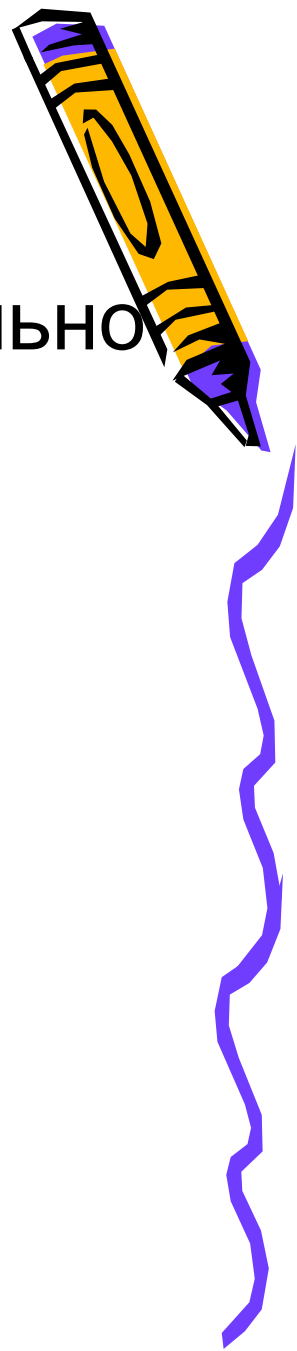
Термодинамика – это наука о взаимных превращениях различных видов энергии друг в друга, а также о формах передачи энергии в виде теплоты и работы.

Классическая термодинамика рассматривает вещество с точки зрения изменения макроскопических свойств, таких как давление, температура, объем, потенциал и т. п.



Система – это совокупность материальных объектов (тел), ограниченных мысленными или реально существующими границами от окружающей среды.

Примеры: газ в сосуде, клетка, орган, растение...



*

Системы бывают:

- **открытые**, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- **закрытые**, в которых существует обмен энергией, но нет обмена веществом;
- **изолированные**, в которых нет обмена ни энергией, ни веществом.

Живые организмы являются открытыми системами.

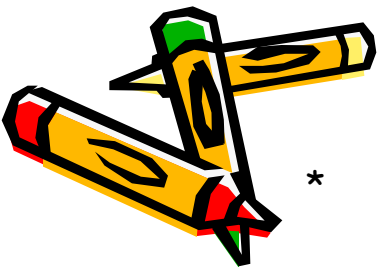


*



Две группы **параметров** характеризуют состояние любой т/д с-мы:

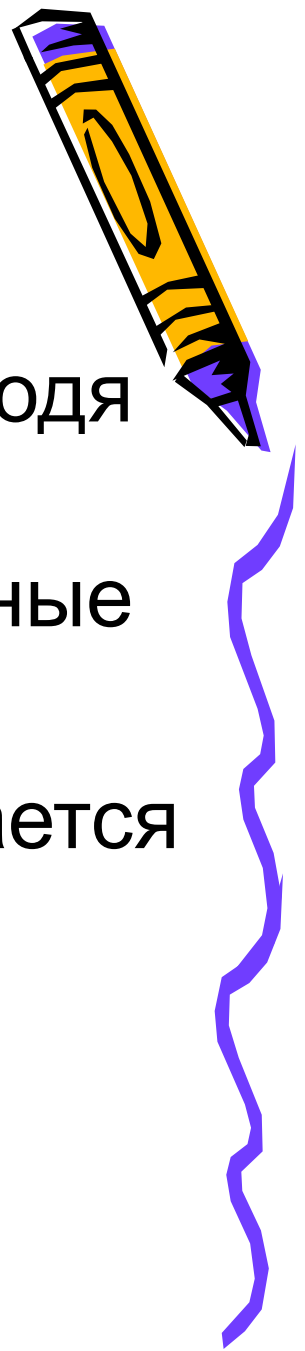
- **Интенсивные** т/д параметры (давление, температура, вязкость и др.), не зависящие от массы или числа частиц в с-ме;
- **Экстенсивные** т/д параметры (масса, объём, внутренняя энергия), зависящими от массы или числа частиц в с-ме.



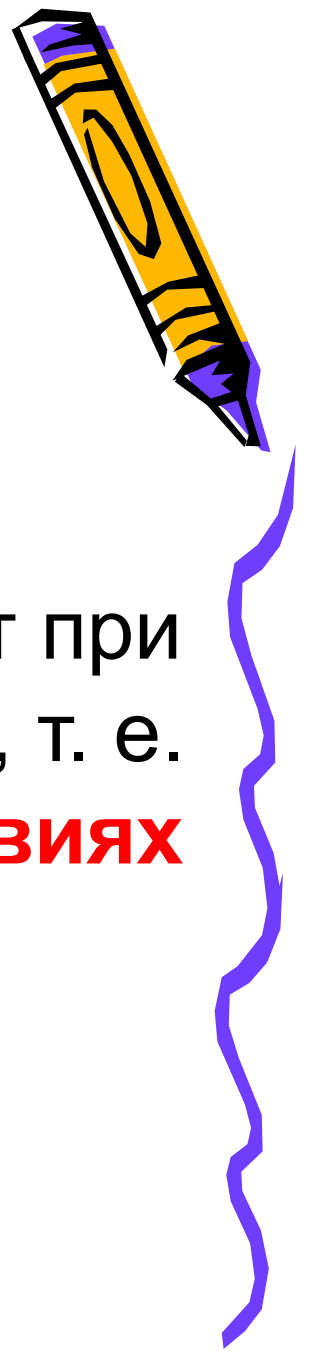
Наряду с параметрами состояния используют **функции состояния** (энергию, энтальпию, энтропию...).

Функции состояния рассчитывают исходя из параметров, описывающих данное состояние с-мы, это всегда экстенсивные величины.

Изменение параметров т/д с-мы называется **термодинамическим процессом**.



*



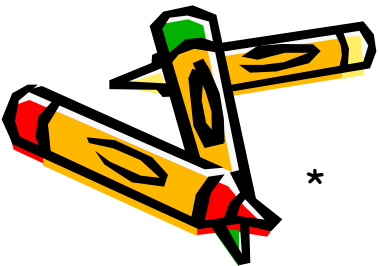
Состояние с-мы характеризуется значением параметров и функций состояния (T , p , V и т.д.), процесс характеризуется изменением или постоянством параметров и функций.

Жизнедеятельность человека протекает при постоянстве температуры и давления, т. е. при **изобарно-изотермических условиях** ($p, T - \text{const}$).

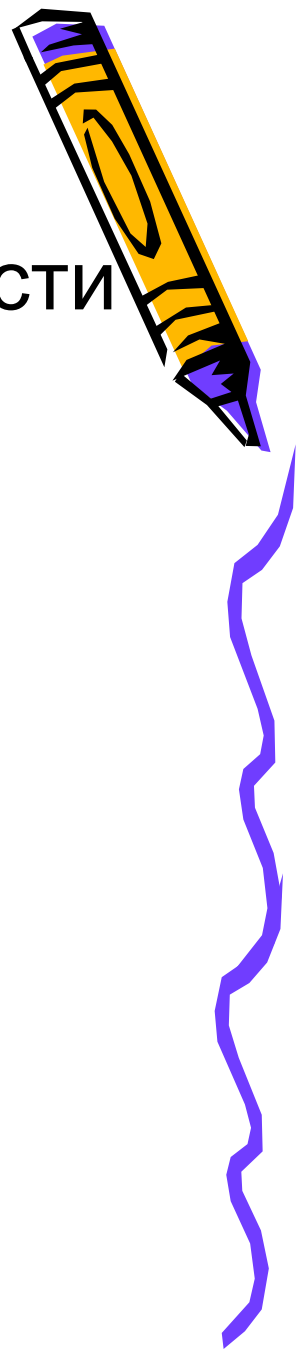


Для описания движения материи в живых организмах, используется:

- **Энергия** – общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи.
- **Энтропия** – т/д функция, характеризующая меру неупорядоченности системы, (неоднородности расположения ее частиц).



- **Информация** – мера организованности системы, т. е. упорядоченности расположения и движения ее частиц.



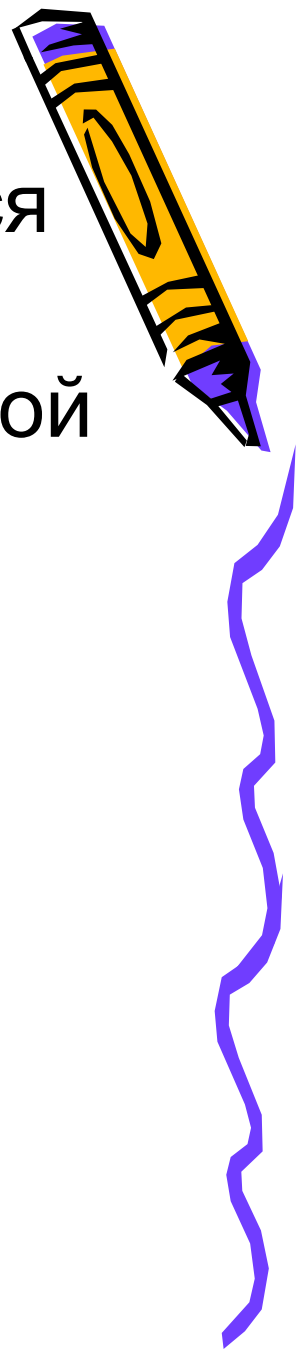
Первый закон т/д:

- 1) энергия не исчезает и не возникает из ничего, а только превращается из одного вида в другой в строго эквивалентных соотношениях.
- 2) т/д система может совершать работу только за счёт своей внутренней энергии или каких-либо внешних источников энергии.



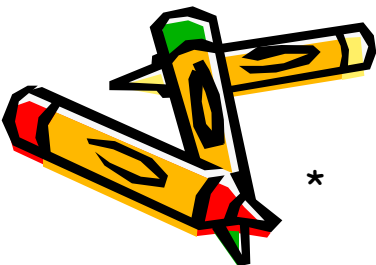
3) если к закрытой системе подвести теплоту Q , то эта энергия расходуется на увеличение внутренней энергии системы ΔU и на совершение системой работы A против внешних сил окружающей среды:

$$Q = \Delta U + A$$



Теплота Q – это форма беспорядочного (теплового) движения образующих тело частиц (в Дж или кал).

Работа A – это форма передачи энергии в виде упорядоченного движения.



При $p, T - \text{const}$:

$$A = p \cdot \Delta V, \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + A = (U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}) + p \cdot (V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}) = \\ &= (U_{\text{кон}} + p \cdot V_{\text{кон}}) - (U_{\text{нач}} + p \cdot V_{\text{нач}}) = \\ &= H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}} = \Delta H \end{aligned}$$

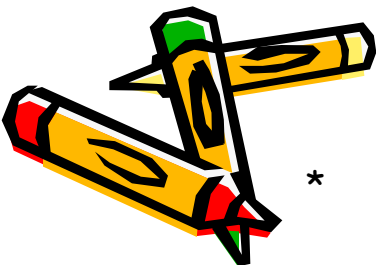


*

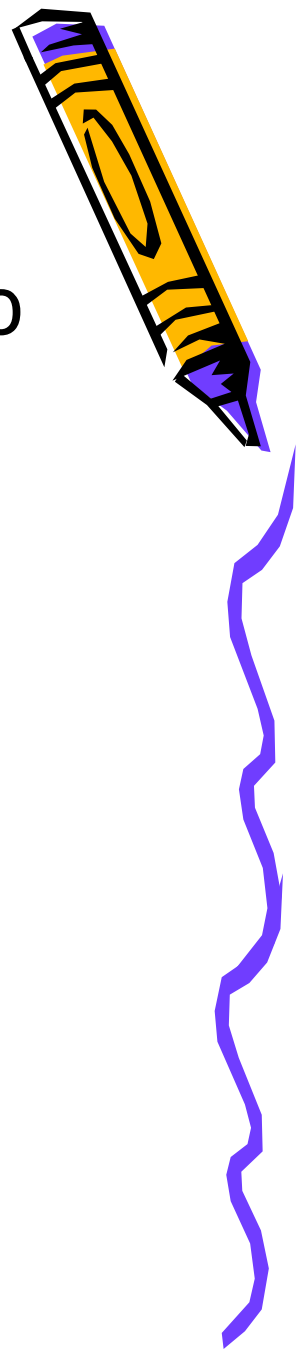
Энтальпия H – это т/д функция, характеризующая энергетическое состояние системы при изобарно-изотермических условиях ($p, T = \text{const}$).

Раздел т/д, изучающий энергетические эффекты процессов – **термохимия**.

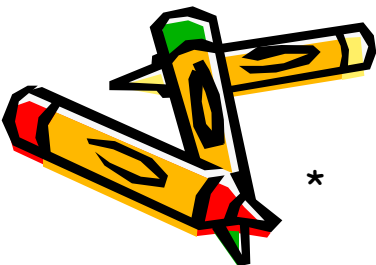
Тепловой эффект реакции – это количество энергии, которое выделяется или поглощается в результате реакции.



*



- **Экзотермические процессы** сопровождаются выделением энергии из системы в окружающую среду, $\Delta H < 0$.
- **Эндотермические процессы** сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды, $\Delta H > 0$.



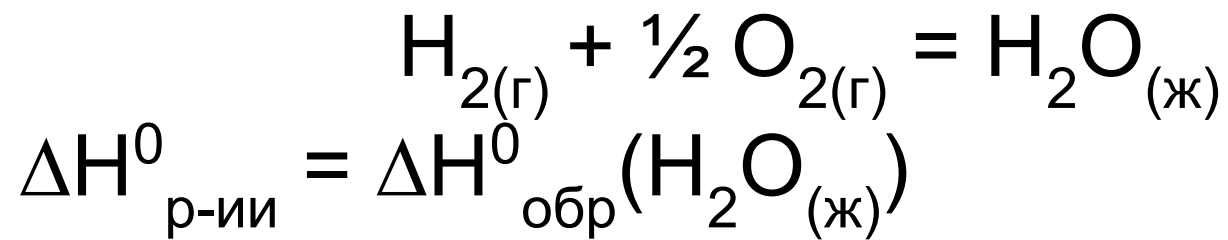
*

В т/д для оценки энергетического состояния веществ используются значения стандартных энтальпий образования этих веществ ΔH^0 (ΔH в с. у.: $p=101,3$ кПа и $T=298$ К).

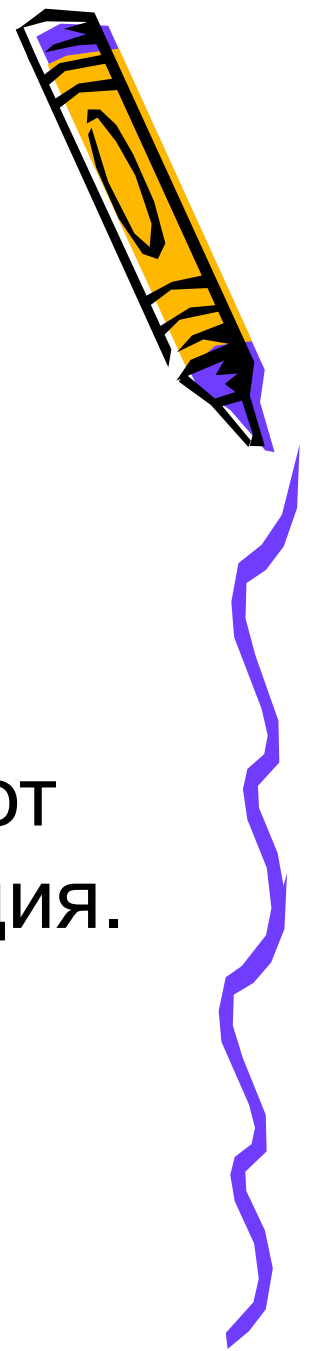
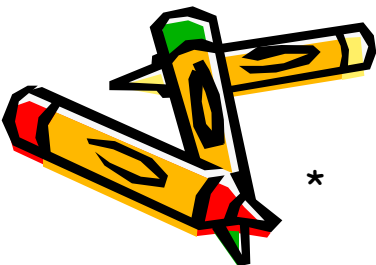
Для простых веществ $\Delta H^0=0$, для сложных ΔH^0 равна энтальпии реакции получения 1 моль этого вещества из простых веществ при с. у.

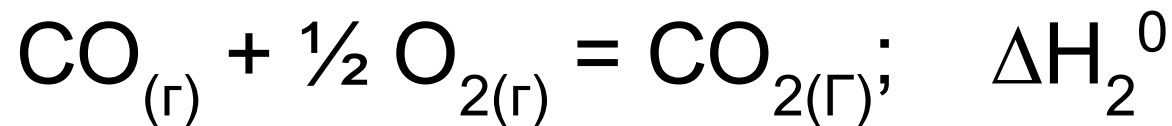
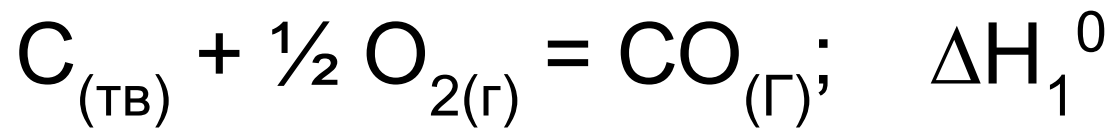
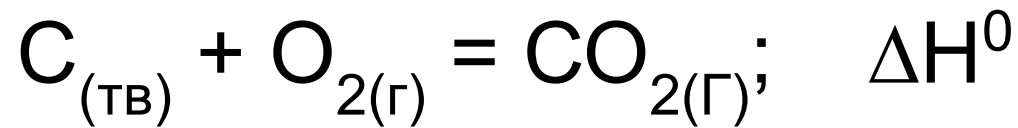


*

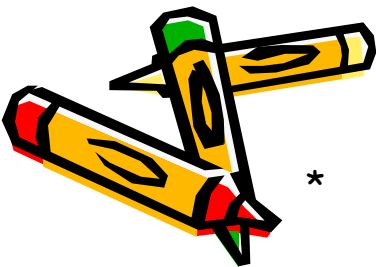
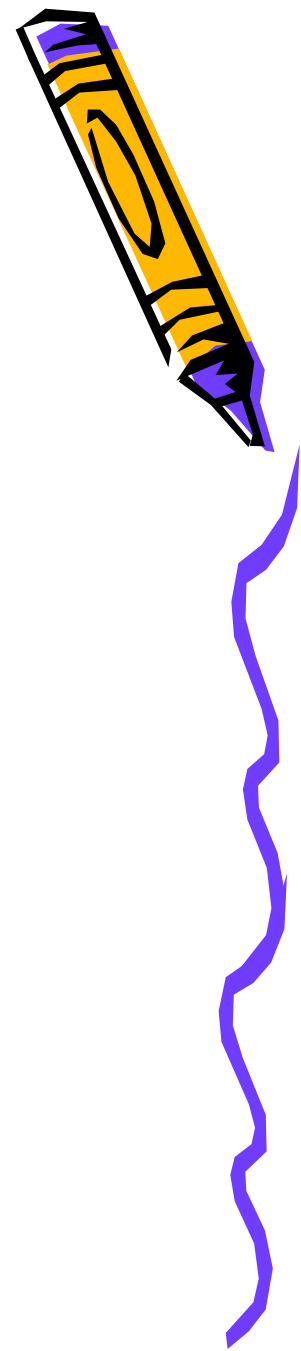


Закон Гесса: энтальпия реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути, по которому протекает реакция.



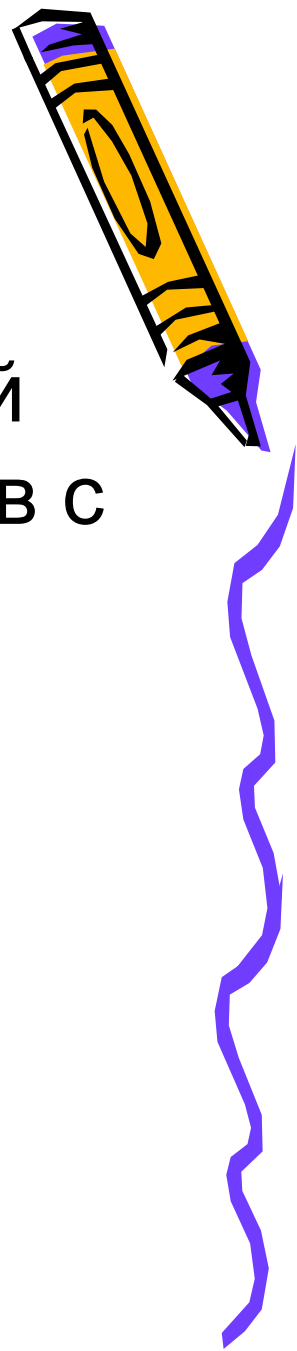


$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0$$

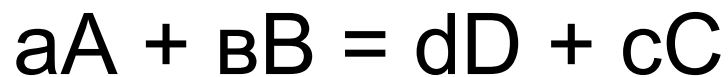


Первое следствие закона Гесса:

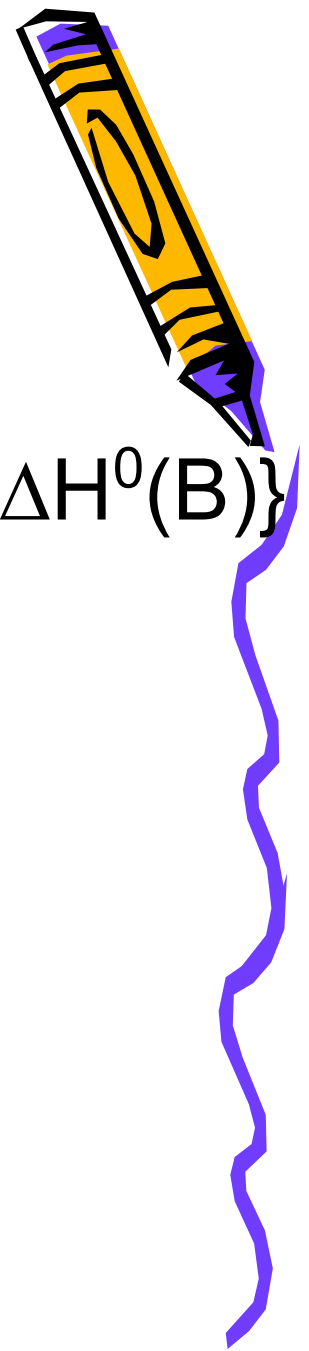
энтальпия реакции равна разности алгебраической суммы $\Delta H^0_{\text{обр}}$ всех продуктов реакции и алгебраической суммы $\Delta H^0_{\text{обр}}$ всех исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов



Для реакции

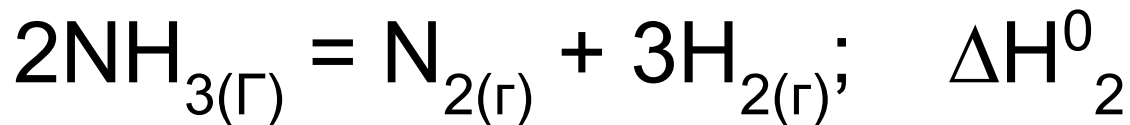
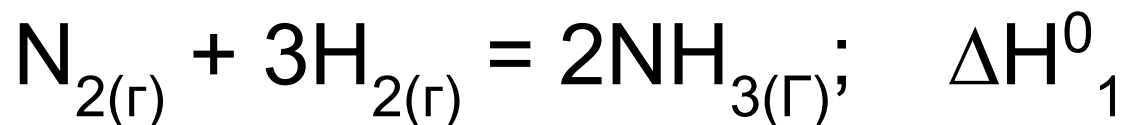


$$\Delta H^0_{\text{р-ии}} = \{d\Delta H^0(D) + c\Delta H^0(C)\} - \{a\Delta H^0(A) + b\Delta H^0(B)\}$$



Второе следствие закона Гесса:

энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но с противоположенным знаком.



$$\Delta\text{H}^0_1 = - \Delta\text{H}^0_2$$



*

В медицине энергетическую характеристику продуктов питания принято выражать в калориях (1 калория = 4,18 Дж) и рассчитывать не на 1 моль, а на 1 г пищи, так как пища обычно представляет собой смесь питательных веществ сложного состава.

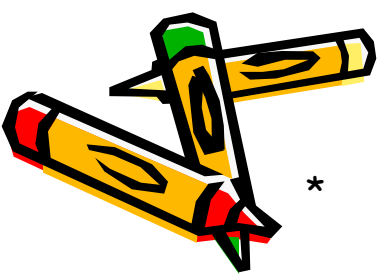
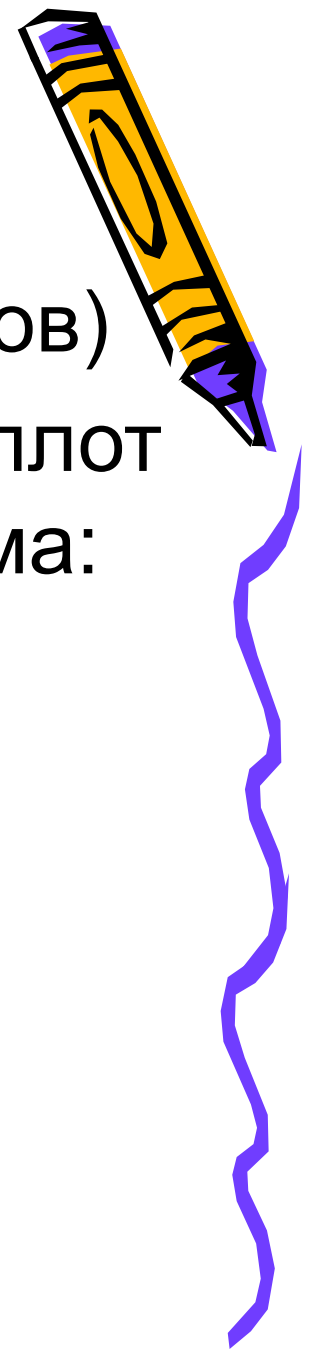


Для определения калорийности пищи
пользуются выражением

$$Q = Q(\text{белка}) + Q(\text{жира}) + Q(\text{углеводов})$$

и табличными значениями удельных теплот
полного ок-ия веществ в усл. организма:

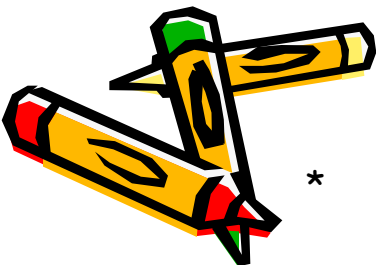
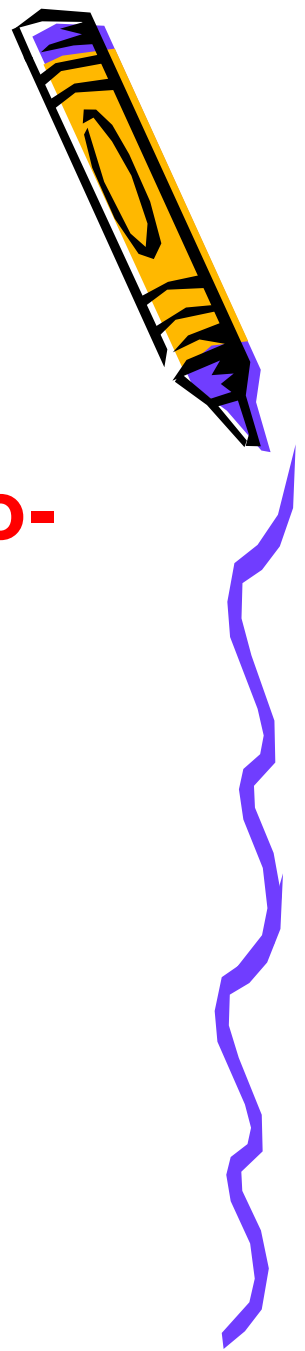
- условный белок – 17 кДж/г (4,1 ккал/г);
- условный жир – 39 кДж/г (9,3 ккал/г);
- углеводы – 17 кДж/г (4,1 ккал/г).



*

обобщенной т/д функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно-изотермических условиях является **энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал, свободная энергия Гиббса):**

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



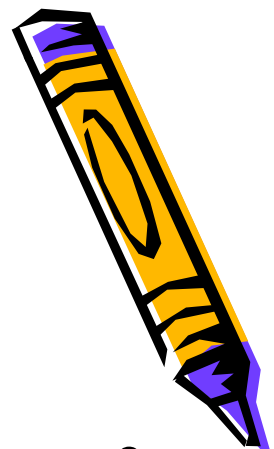
Изменение энергии Гиббса в результате любого процесса определяется только конечным и начальным состоянием системы, независимо от пути процесса:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$$

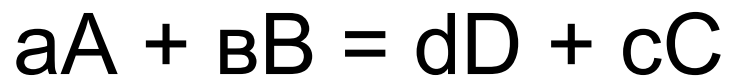
В стандартных условиях используют стандартную энергию Гиббса образования этих веществ G^0 .

Для простых веществ $\Delta G^0=0$.





Для реакции



$$\Delta G^0_{p-ии} = \{d\Delta G^0(D) + c\Delta G^0(C)\} - \{a\Delta G^0(A) + b\Delta G^0(B)\}$$



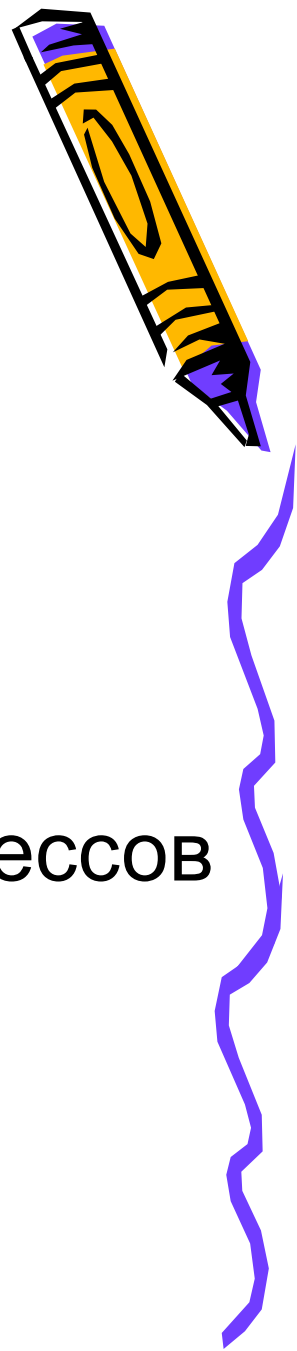
*



ΔG для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений по уравнению:

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

ΔG характеризует возможность самопроизвольного протекания процессов (второй закон т/д).

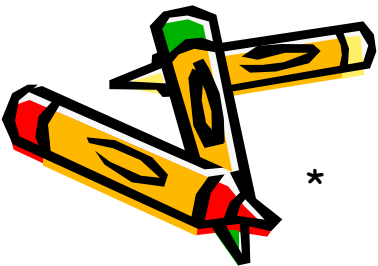


*

Второй закон термодинамики:

в системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т. е. $\Delta G < 0$.

$\Delta G < 0$ говорит только о т/д возможности протекания данного процесса и ничего не говорит о скорости процесса и необходимых условиях для его начала.



*





Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, называют **экзэргоническими реакциями**, они могут совершаться самопроизвольно.

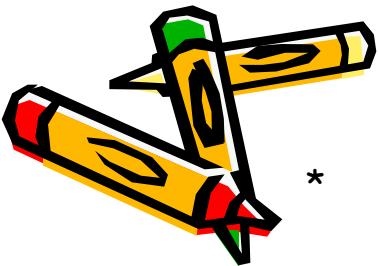
Биохимические реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, называют **эндэргоническими реакциями**, они не возможны без внешнего подвода энергии.

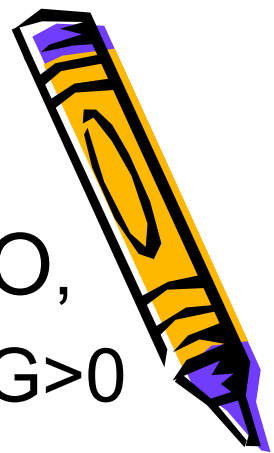


*

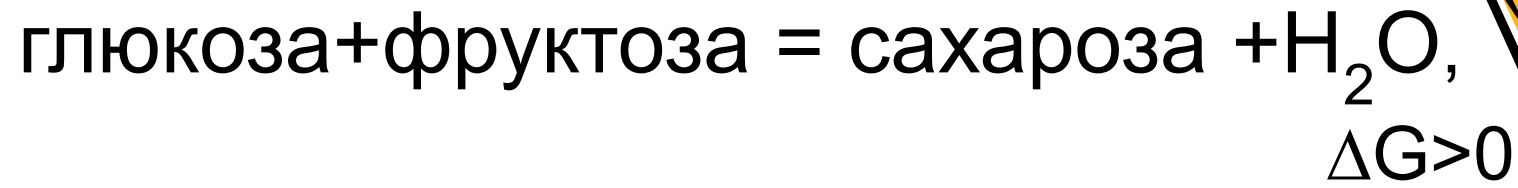


Чтобы в живых системах протекали **эндэргонические реакции**, необходимо, чтобы они были сопряжены с **экзэргоническими реакциями**. Такое сопряжение возможно, если обе реакции имеют какое-либо общее промежуточное соединение и на всех стадиях сопряженных реакций суммарный процесс характеризуется отрицательным значением изменения энергии Гиббса.

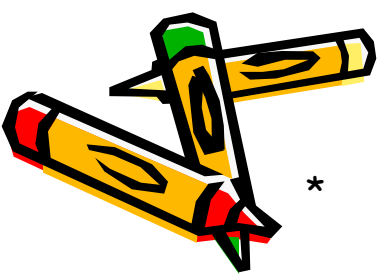
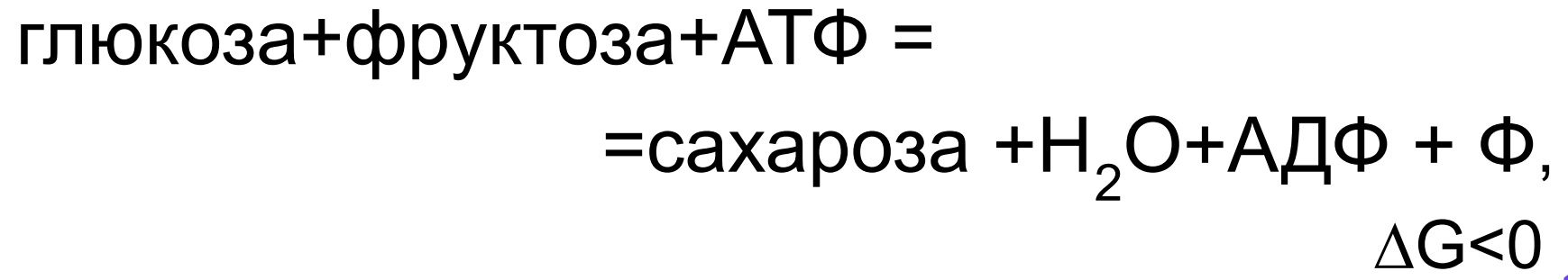




Например, эндэргоническая реакция



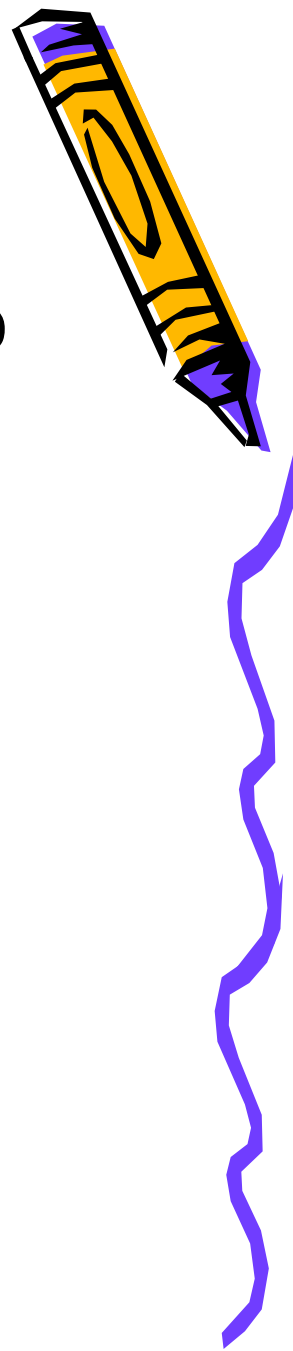
протекает только с экзэргонической реакцией гидролиза АТФ:



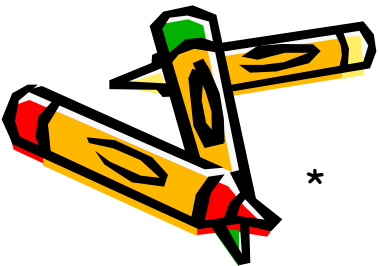
*



особенности протекания обратимых биохимических реакций:



1. стремление достичь динамического равновесия (равенства скоростей прямой и обратной реакций);
2. энергетическая выгодность ($\Delta G < 0$);



3. отсутствие изменений величин параметров и функций состояния системы: концентрации реагентов, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса).
4. многостадийность (вероятность протекания отдельных стадий выше, чем процесса в целом)

