

Кафедра хімії та фармації

**Навчальна дисципліна «Медична хімія»**

**Лекція 3**

# **ОСНОВИ БІОЕНЕРГЕТИКИ**

## ***ПЛАН***

1. Предмет хімічної термодинаміки. Основні поняття хімічної термодинаміки.
2. Перший закон термодинаміки. Ентальпія.
3. Самочинні и несамочинні процеси. Другий закон термодинаміки. Ентропія.
4. Застосування основних положень термодинаміки до живих організмів.

# I

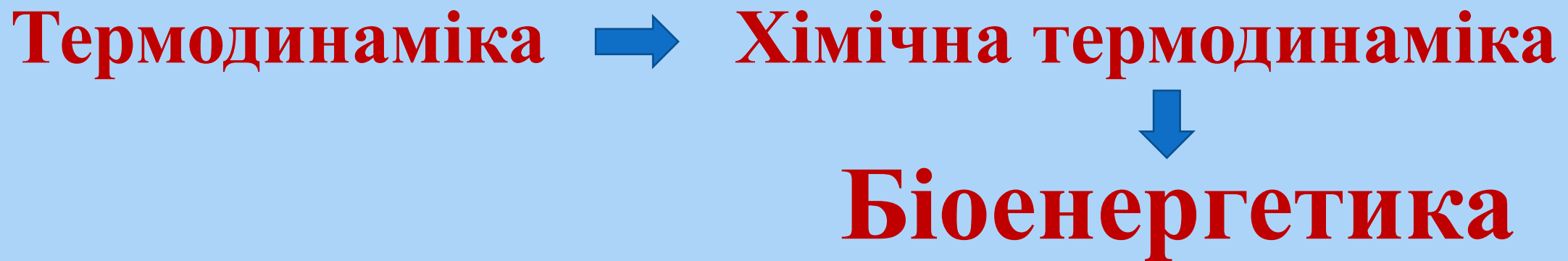
**Організму для функціювання потрібна енергія**

**Двома різними способами передачі енергії - є теплота і робота, вони можуть взаємно переходити один в одного.**

**Закони взаємних перетворень різних видів енергії, пов'язаних з переходами енергії між тілами у вигляді **теплоти і роботи,** вивчає **термодинаміка.****

**Хімічна термодинаміка** застосовує закони таких перетворень для визначення можливості напряму і ступеня протікання хімічних реакцій.

**Біоенергетика**, розділ хімічної термодинаміки, вивчає процеси перетворення енергії в організмі за рахунок різних хімічних реакцій.



# ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ БІОЕНЕРГЕТИКИ

1. Теплова енергія організмом використовується в основному для підтримки постійної температури тіла.
2. Вивільнення енергії відбувається поступово, малими порціями, у ланцюзі послідовних процесів.
3. Потенційна хімічна енергія (хімічних зв'язків), накопичується в макроергічних зв'язках – «біологічних акумуляторах».

# *Термодинамічна система (ТД) -*

це тіло або сукупність тіл, відокремлених від навколишнього світу уявною або реально існуючої оболонкою

*Оточуюче (зовнішнє) середовище*



# Класифікація термодинамічних систем

## I. За характером взаємодії системи з зовнішнім середовищем



### ТИПИ СИСТЕМ



## ***II. За фазовим складом:***

**Гомогенна** система, має у всіх своїх частинах однаковий склад і будову та однакові фізико-хімічні властивості, у ній немає поверхонь розділу (наприклад, розчин кухонної солі у воді, плазма).

**Гетерогенна** система складається з двох і більше гомогенних частин, які називаються **фазами** (наприклад, кров, вода і лід).

**Фаза** – це частина системи, однорідна у всіх точках за складом і властивостями і відокремлена від інших частин системи поверхнею розділу.



### *III. За станом:*

*Рівноважна* – термодинамічна система, що без зовнішнього енергетичного впливу не змінюється в часі та характеризується сталими температурою, хімічним складом, тиском і відсутністю потоків речовин та енергії.

*Стаціонарна* – термодинамічна система характеризується постійністю властивостей у часі, що підтримується за рахунок безперервного обміну речовиною, енергією.

*Величини, які характеризують стан ТД  
називаються:*

***ТЕРМОДИНАМІЧНИМИ  
ПАРАМЕТРАМИ або ПЕРЕМІННИМИ***

*термодинамічні параметри  
(або властивості)*

*функції стану*

*екстенсивні  
властивості*

*інтенсивні  
властивості*

**Екстенсивні**  
(при взаємодії систем вони  
додаються)

Пропорційні числу частинок у  
системі [маса ( $m$ ), об'єм ( $V$ ),  
кількість речовини (число молей  
 $n$ )]

об'єм системи = сумі об'ємів фаз;

маса компонентів = сумі компонентів в  
окремих частинах  
системи

**Інтенсивні**  
(при взаємодії систем  
*усереднюються* )

Їх величина не залежить  
від числа частинок в системі  
[Температура ( $T$ ), тиск ( $p$ ),  
концентрація ( $c$ ), щільність  
( $\rho$  )]

Сукупність параметрів визначає *стан ТД* системи.

**Функції стану** — екстенсивні параметри, зміна ( $\Delta$ ) яких залежить тільки від *кінцевого* *и* *початкового* *стану* *системи*.

Функції стану ТД системи — внутрішня енергія ( $U$ ), ентальпія ( $H$ ), ентропія ( $S$ ), енергія Гіббса ( $G$ ).

Якщо в ТД системі змінюється хоча б один із параметрів, то в ній відбувається **термодинамічний процес**.

Залежно від умов проведення процеси бувають :

- 1) *ізохорний* ( $V = \text{const}$ ),
- 2) *ізобарний* ( $p = \text{const}$ ),
- 3) *ізотермічний* ( $T = \text{const}$ ),
- 4) *адіабатний або адіабатичний* (теплота  $Q = 0$ ),  
*тобто, ізольований у тепловому відношенні.*

Залежно від характеру протікання процесу розрізняють два типи термодинамічних процесів:

**Оборотні** - які можна провести як у прямому, так і в зворотному напрямку через одні й ті ж стадії без будь-яких змін у навколишньому середовищі.  
*Умова - його рівноважність.*

**Необоротні** - які в прямому напрямку протікають не так, як у зворотному, залишають в навколишньому середовищі сліди свого протікання.  
Наприклад, життєдіяльність.

Процес може бути *самодовільним*, (проходить без витрати енергії ззовні) або *несамодовільним* (що вимагає підведення енергії ззовні).

Для порівняння властивостей термодинамічних систем введено поняття **стандартний стан**, це такий фізичний стан, в якому система найбільш стійка при тиску в 1 атм. (101, 315 Па) і постійною температурою  $T$ , найчастіше це 298K

## II.

### Перший закон ТД. Ентальпія.

*Закон збереження енергії:* при будь-яких взаємодіях в ізольованій системі енергія залишається постійною і можливі лише переходи із одного виду енергії в інший.



**Перший закон ТД** - енергія не може виникати і зникати, а тільки може переходити з однієї форми в іншу.

- *У будь-якій ізольованій системі запас енергії залишається постійним.*
- *Теплота і робота є двома єдино можливими формами передачі енергії від одних тіл до інших.*
- *Неможливий вічний двигун першого роду (двигун, що здійснює роботу без витрати енергії).*

Форма передачі енергії від одної системи до іншої внаслідок неупорядкованого руху молекул наз. **теплотою (Q)**

**+Q** – кількість теплоти, що одержує система із навколишнього середовища.

**–Q** – кількість теплоти, що виділяє система у навколишнє середовище

Математичний вираз першого закону ТД:

$$Q = \Delta U + A$$

**$\Delta U$**  – внутрішня енергія системи;     **A** – робота.

**Внутрішня енергія (U) системи** - це сума потенційної енергії взаємодії всіх частинок системи (молекул, атомів, іонів) між собою і кінетичної енергії їх руху, без урахування кінетичної і потенційної енергії системи в цілому

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

- це зміна внутрішньої енергії системи  $\Delta U$  від початкового  $U_1$  до кінцевого стану  $U_2$

**Робота (A)**— спосіб передачі енергії, пов'язаний зі зміною зовнішніх параметрів системи:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

**Ізохорний процес  $\Delta V = 0$ :**  $A = p\Delta V = 0$

$$Q_v = \Delta U$$

**При умові постійного тиску ( $p\text{-const}$ ):**

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

$\Delta V = V_2 - V_1$  зміна об'єму системи від початкового  $V_1$  до кінцевого  $V_2$ .

$$\Delta U = U_2 - U_1; \quad \Delta V = V_2 - V_1; \quad Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1);$$

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1);$$

$$\mathbf{H} = (U + pV) \quad \mathbf{H} - \text{ентальпія}$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

**Ентальпія ( $H$ )** (грец. нагріваю) - термодинамічна функція, яка характеризує енергетичний стан системи при *ізобарно-ізотермічних умовах*.

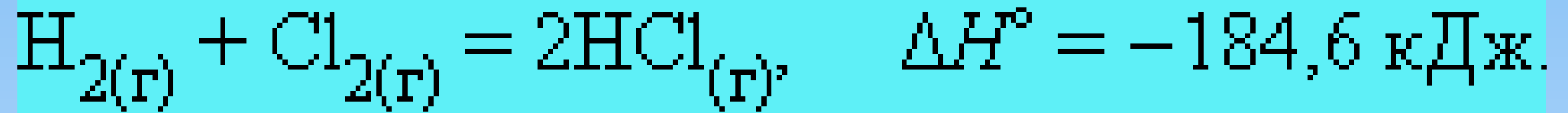
Ентальпія залежить від кількості речовини, її зміну ( $\Delta H$ ) відносять до 1 молю і вимірюють у кДж/моль.

$$\Delta H = H_2 \text{ (кінцевий стан)} - H_1 \text{ (початковий стан)}.$$

В екзотермічному процесі  $Q > 0$ , значення  $\Delta H < 0$ , тобто йде зменшення тепловмісту системи.

В ендотермічному процесі  $Q < 0$ , значення  $\Delta H > 0$ , тобто відбувається збільшення тепловмісту системи.

Рівняння хімічної реакції, що включає величину теплового ефекту (ентальпії), називається **термохімічним рівнянням**



**Стандартна ентальпія реакції ( $\Delta H^0$ )** це величина теплового ефекту виміряна при стандартних умовах і взята з протилежним знаком

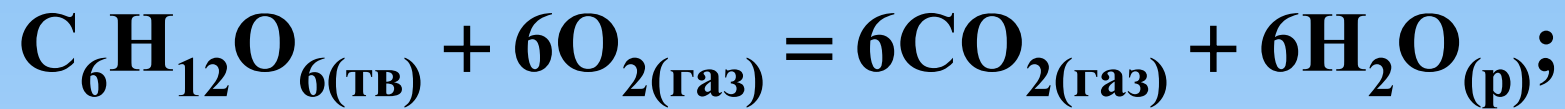
Стандартною ентальпією утворення або теплотою утворення речовини (  $\Delta H_{\text{утвор}}^0$  ) називають зміну ентальпії (теплоти) реакції утворення 1 моль даної речовини із відповідних простих речовин, узятих у стандартному стані при стандартних умовах.



$$\Delta H_{\text{утвор}}^0 = -393,5 \text{ кДж/моль.}$$



**Стандартною ентальпією згоряння речовини ( $\Delta H_{\text{згор}}^0$ ) називається ентальпія (теплота) реакції окиснення 1 молю даної речовини газоподібним киснем до кінцевих продуктів окиснення за стандартних умов.**



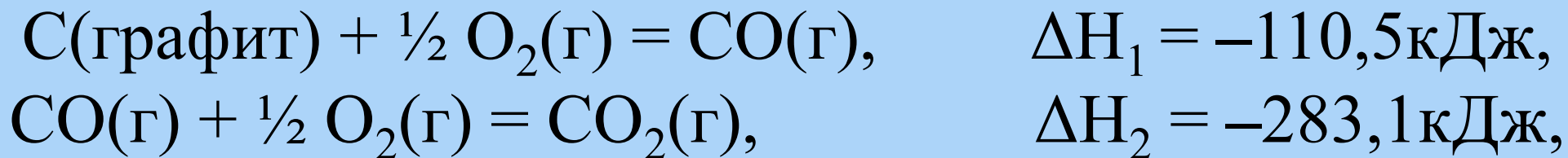
$$\Delta H_{\text{згор}}^0 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = -2810 \text{ кДж/моль.}$$

**Закон Гесса:** тепловий ефект хімічної реакції, що відбувається при постійному тиску або об'ємі, залежить від стану вихідних речовин і продуктів реакції і не залежить від числа проміжних стадій процесу:

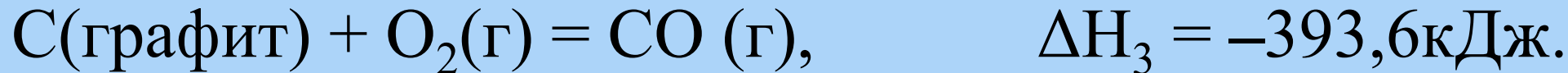
$$\Delta H = H_{\text{продук.}} - H_{\text{вихід.речов.}}$$

## ОДЕРЖАННЯ CO<sub>2</sub>

### І шлях



### II шлях



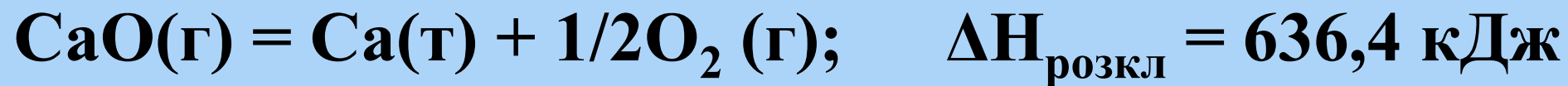
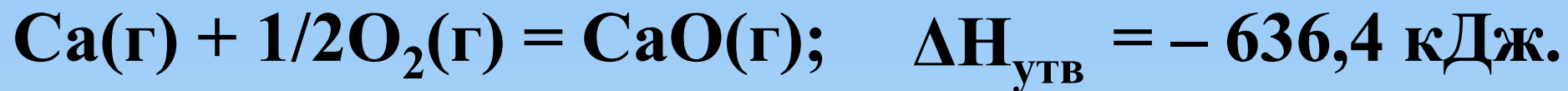
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$$



**Графічне зображення закону Гесса**

**І наслідок закону Гесса:** Тепловий ефект прямої реакції дорівнює за величиною і протилежний за знаком тепловому ефекту зворотної реакції (закон Лавуазьє - Лапласа):

$$\Delta H_{\text{утв.}} = -\Delta H_{\text{розкл}}$$



**II наслідок:** Тепловий ефект реакції *утворення* речовини дорівнює сумі стандартних ентальпій утворення продуктів реакції мінус сума стандартних ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції:

$$\Delta H^0_{\text{р-ції}} = \Sigma \Delta H^0_{\text{утв.прод.}} - \Sigma \Delta H^0_{\text{утв.вихід. р-н}}$$

Для реакції:  $aA + bB = cC + dD$

Математичний вираз II наслідку з закону Гесса у загальному вигляді:

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

**III наслідок:** Тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних ентальпій *згорання* вихідних речовин мінус сума стандартних ентальпій згорання продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції.

$$\Delta H^0_{\text{р-ції}} = \sum \Delta H^0_{\text{згор.вихід. р-н}} - \sum \Delta H^0_{\text{згор.прод.}}$$

У даному випадку математичний вираз має вигляд:

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



Отже, якщо людина з'їсть 180 г глюкози (1 моль), то в організмі у результаті окиснення 1 молю глюкози теоретично повинно виділитися 2810 кДж (672 ккал) енергії

Для живих систем перший закон ТД можна сформулювати так: всі види робіт в організмі відбуваються за рахунок еквівалентної кількості енергії, що виділяється при окисненні поживних речовин

**Калориметрія** (лат. Calor тепло + грец, metreo міряти, вимірювати) - вимірювання кількості тепла, що виділяється (поглинається) в ході різних фізичних, хімічних або біологічних процесів.

**Біо-калориметрія** - кількісно характеризує енергетичні і теплові ефекти біологічних і біохімічних процесів.

Одиницями виміру тепла є *кілокалорія* (ккал) або джоуль (Дж)  
За Міжнародною системою одиниць (СІ).  $1 \text{ ккал} = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж}$



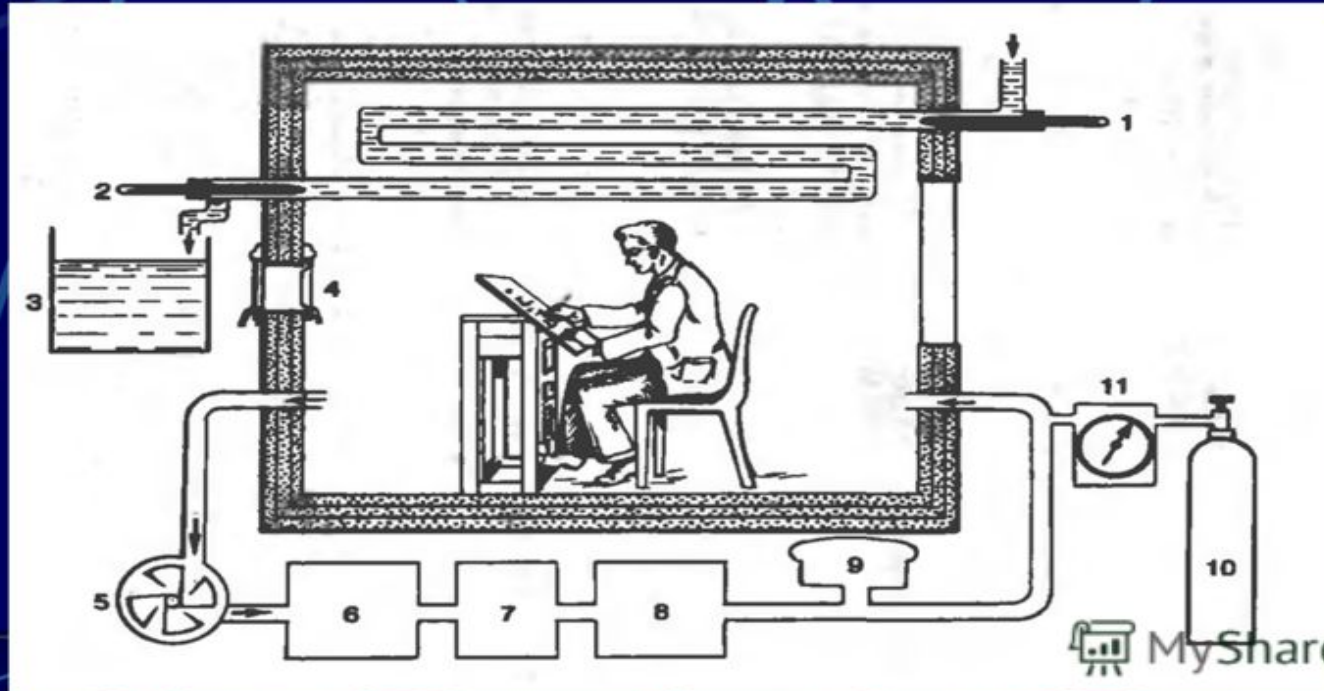
**У прямій калориметрії** людину поміщають в ізольовану камеру, в якій визначають кількість теплоти, що виділяє живий організм при різних процесах нормальної фізіологічної діяльності.

**Непряма калориметрія** заснована на розрахункових методах з використанням *дихального коефіцієнту* і *калоричного еквіваленту кисню*.

Дихальний коефіцієнт – це співвідношення між об'ємом  $\text{CO}_2$ , що виділився і об'ємом  $\text{O}_2$ , що поглинувся.

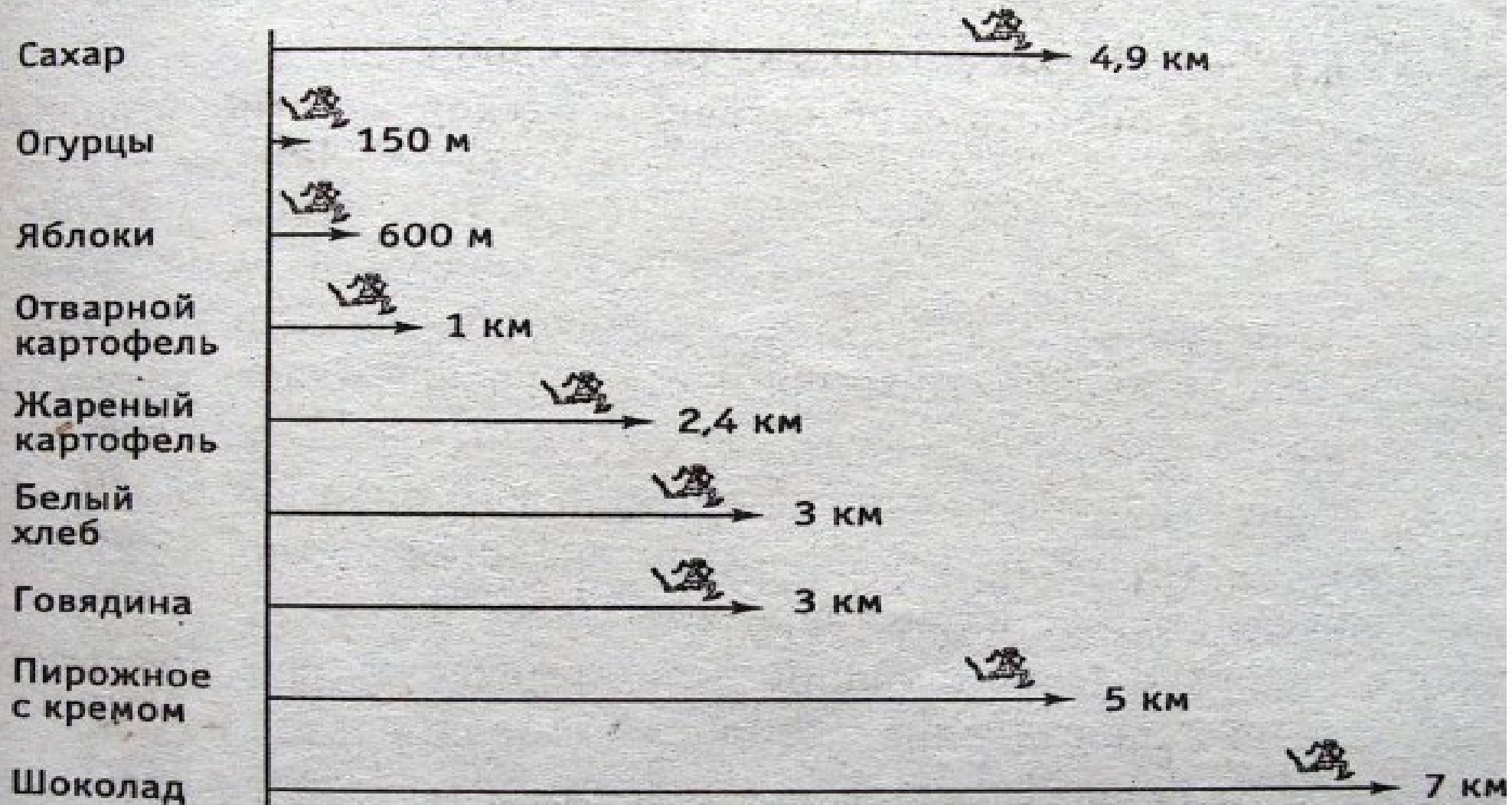
*Калоричний еквівалент кисню* дорівнює кількості теплоти, що виділяється при витраті 1 л кисню.

# Биокалориметр Этуотера-Бенедикта



Прилад для визначення величини тепла, що виділяється організмом у процесі його життєдіяльності (за винятком теплообміну з навколишнім середовищем).

Дистанция пробега, эквивалентная по энергии  
100 г продукта



Калорійність харчових продуктів, що представлена у вигляді їх енергетичного еквіваленту

# III

## Самочинні и несамочинні процеси.

У чому причина певної спрямованості хімічних процесів?

Які фактори визначають той чи інший стан хімічної рівноваги



**Самочинні процеси** протікають без затрати енергії із навколишнього середовища. Межею перебігу самоамочинних процесів є ТД **рівновага**.

**Несамочинні процеси** відбуваються із затратою енергії з навколишнього середовища.

**II закон термодинаміки** визначає умови самочинного протікання процесів.

**Формулювання другого закону ТД:**

1. Неможливо повністю перетворити теплоту у роботу (У. Кельвін, 1851).
2. Неможливий процес, єдиний результат якого склався б у переході енергії від холодного тіла до гарячого (Клаузиус, 1865).
3. Самочинні процеси протікають з ростом ентропії. Максимум ентропії досягається у стані рівноваги (Л. Больцман).

Ступенем неупорядкованості системи є **ентропія (S)**, яка являє собою функцію стану і характеризує міру неупорядкованості руху частинок системи, тобто неоднорідності розташування і переміщення її частинок.

$$S - \text{кДж/моль} \cdot \text{К}$$

Математичний вираз II закону має вигляд:

$$\Delta S > 0$$

**Ентропія (S)** - це відношення теплоти, що надходить у систему, до температури системи:

$$\Delta S = Q/T$$

Змінення ентропії  $\Delta S$  під час перебігу хімічної реакції дорівнює сумі ентропій продуктів реакції за винятком суми ентропій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta S^0 \text{ р-ції} = \sum m S^0 \text{ прод.} - \sum n S^0 \text{ вихід. р-н}$$



Енергія Гіббса або ізобарно-ізотермічний потенціал, **G**:

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

Для ізохорних процесів вводиться аналогічна величина енергія Гельмгольца або ізохорно-ізотермічний потенціал, **F**:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Стійкість будь-якої ізольованої системи визначається співвідношенням *ентальпійного* і *ентропійного* факторів

**Ентальпійний фактор ( $\Delta H$ )** - характеризує прагнення системи до впорядкування, (сприяє зменшенню внутрішньої енергії)

**Ентропійний фактор ( $T\Delta S$ )** - показує тенденцію до безладдя, оскільки такий стан найбільш ймовірний.

## *Критерій самочинного перебігу хімічної реакції*

1. Зменшення енергії Гіббса ( $\Delta G < 0$ ) – свідчить про те, що самочинний перебіг реакції у прямому напрямку за даних умов є *принципово можливим*. Це реакції - **екзергонічні** (відбуваються без зовнішнього притоку енергії)
2. Збільшення енергії Гіббса ( $\Delta G > 0$ ) є умовою *неможливості* самочинного протікання прямої реакції за даних умов. Це реакції **ендергонічні** (відбуваються тільки при надходженні енергії ззовні)
3. Якщо енергія Гіббса не змінюється ( $\Delta G = 0$ ), то можливе самочинне протікання реакції як у прямому, так і у зворотному напрямку, тобто система перебуває у *стані рівноваги*.

## IV

Енергетичний обмін у живих системах організований так, що у ньому паралельно йдуть можливі з ТД точки зору реакції (наприклад, розпад вуглеводів до води і вуглекислого газу) і неможливі (біосинтез складних молекул, активний транспорт через клітинні мембрани й под.) Це досягається за рахунок *енергетичного супряження*, переходу процесу у багатостадійний режим і функціонування мультиферментних систем.