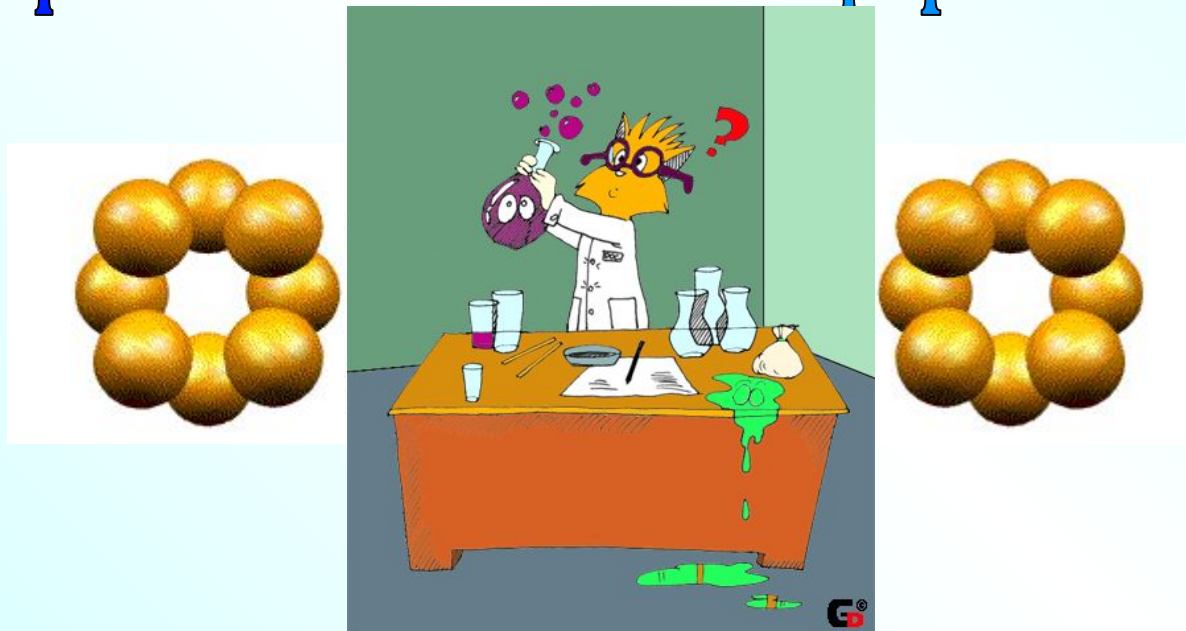


Процессы, происходящие в живом организме –

физико-химическая интерпретация



**Лектор: доцент кафедры химии
Карлова Эльмира Карловна**

План



1

Человек как термодинамическая система. Особенности живых организмов как термодинамических систем. Принцип Пригожина

2

Применение основных понятий химической термодинамики в биохимии

3

Катализ в живых организмах. Ферменты как катализаторы биохимических процессов. Особенности кинетики ферментативных реакций

4

Поверхностные явления. Основы хроматографии и ее применение в медико-биологических исследованиях

Химия – фундаментальная наука и необходимый инструмент исследования и познания процессов в различных системах, в том числе в живых организмах.

***Явления жизнедеятельности организма, как больного, так и здорового, можно понять лишь рассматривая и оценивая происходящие в нем химические процессы,
а излечения можно достигнуть с помощью химических средств***

Процессы обмена веществ и энергии – самые характерные признаки жизни.

В живых организмах энергия химических реакций превращается в другие формы энергии

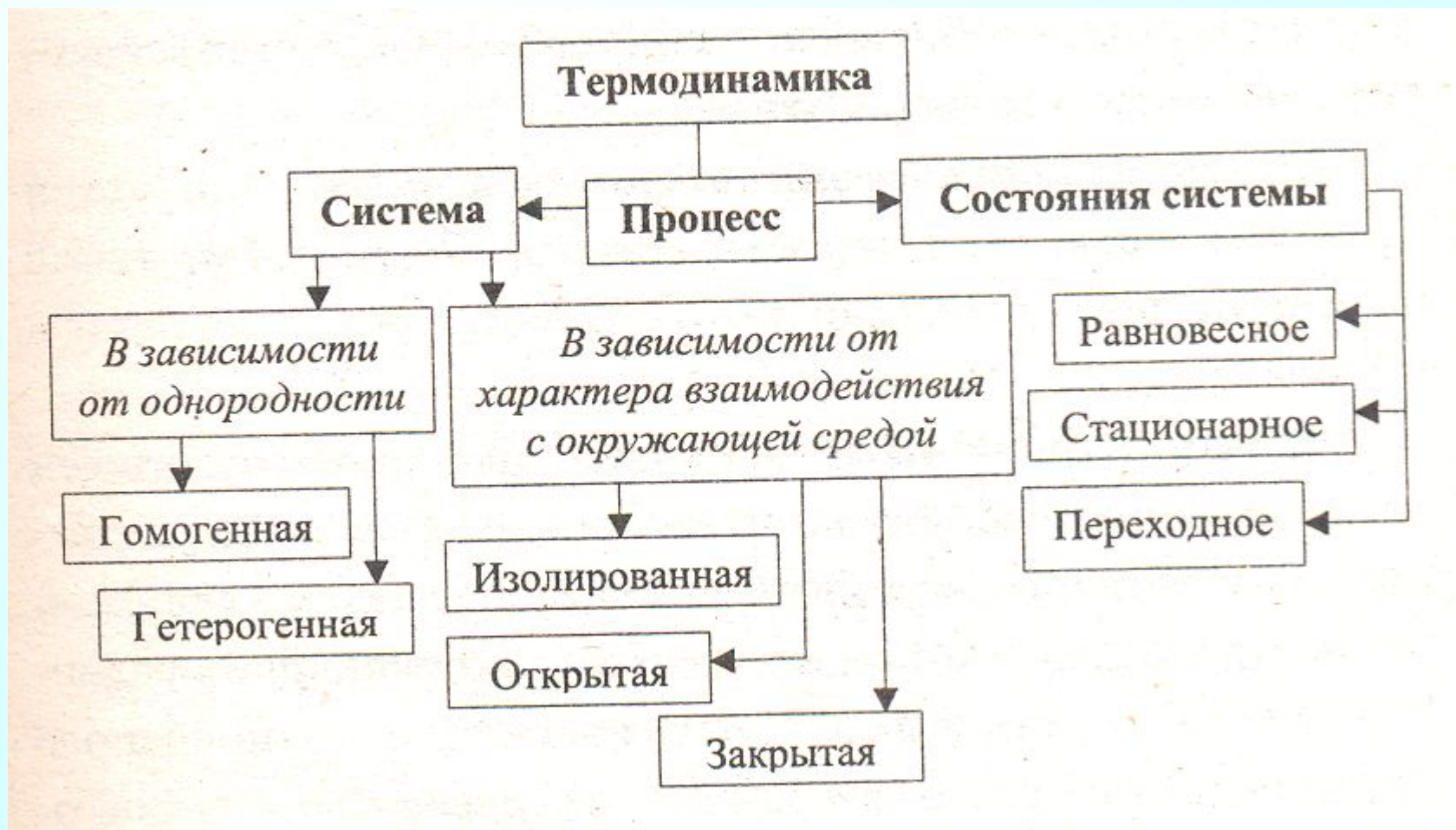
- Механическую (механическое сокращение мышц)
- Электрическую (изменение потенциалов на клеточных мембранах нервных клеток)
- Тепловую (поддержание теплового баланса организма и т д)

Вся деятельность человека основывается на потреблении энергии. Без энергии сложно представить себе активность организма, функционирование всех благ для людей. Она важна как внутри человека, так и для его внешнего существования.

Химическая термодинамика - изучает основные закономерности превращений химической энергии в другие виды энергии.

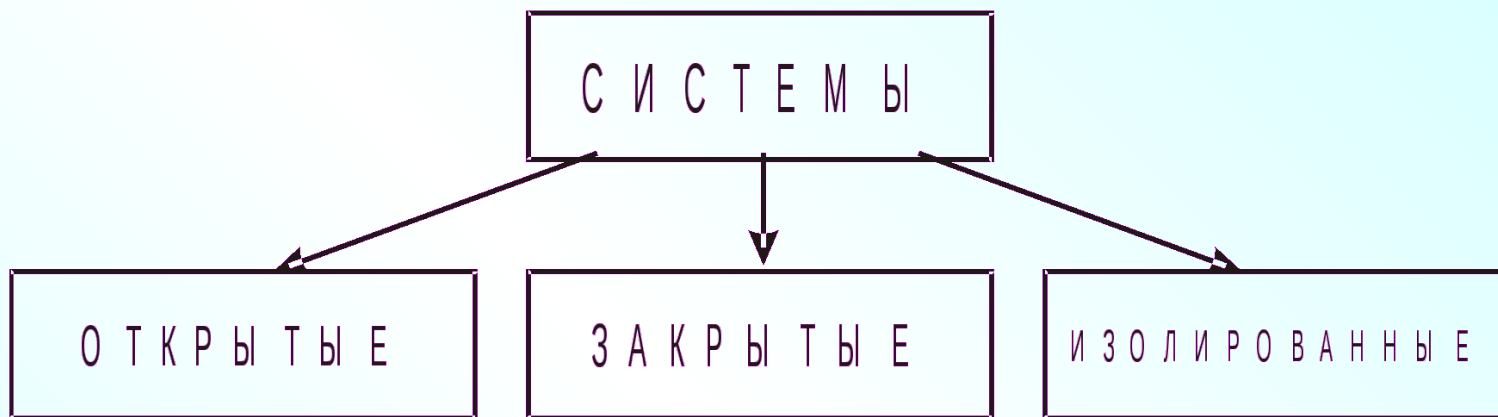
Термодинамической системой называется тело или совокупность взаимодействующих тел природы, отделенный от других объектов природы реальной или воображаемой границей раздела.

Основные понятия термодинамики



Системы гомогенные (воздух)

Системы гетерогенные (кровь)



Если система обменивается с окружающей средой массой и теплом, она называется **открытой**.

Если система обменивается с окружающей средой энергией (но не массой!), она называется **закрытой**.

При отсутствии массо- и теплообмена с внешней средой говорят об **изолированной системе** ($\Delta m = 0$, $\Delta U = 0$).

Состояние системы:

Равновесное – характеризуется постоянством всех свойств во времени за счет отсутствия потоков вещества и энергии в системе

Стационарное - характеризуется постоянством всех свойств во времени за счет непрерывного обмена веществом и энергией между системой и окружающей средой

Переходное – изменение свойств системы во времени

С точки зрения термодинамики, живой организм :

- открытая гетерогенная термодинамическая система, находящейся в стационарном состоянии.

Для живого организма характерно:

- постоянство параметров системы;
- неизменность во времени скоростей притока и удаления веществ и энергии.



Внутренняя энергия системы (U) – полный запас энергии термодинамической системы, включающей в себя все виды движений и взаимодействий составляющих ее частиц

Процесс – переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему

Классификация процессов:

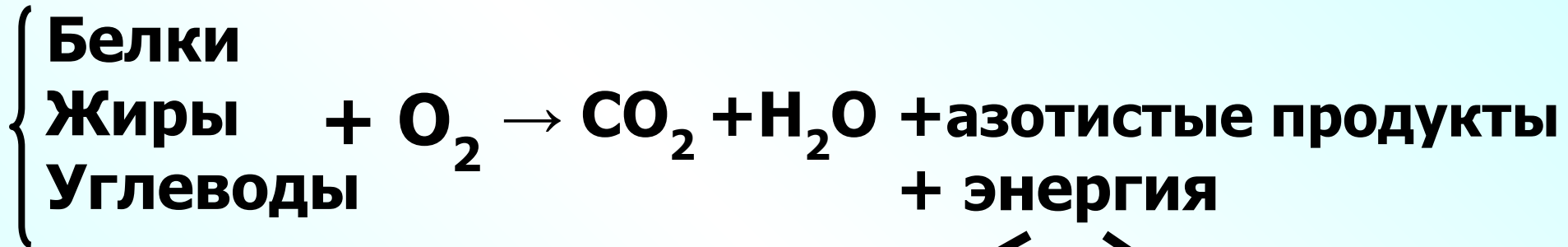
Изотермический ($T = \text{const}$, $\Delta T = 0$)

Изобарический ($p = \text{const}$, $\Delta p = 0$)

Изохорический ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$)

Биохимические реакции

$p, T = \text{const}$



**25% на совершение
работы (A)**

**75% рассеивание в
окр.среду в виде
теплоты (Q)**

Первое начало термодинамики – закон сохранения и превращения энергии

$$Q = \Delta U + A$$

Термохимия

Раздел - химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, называется термохимией.

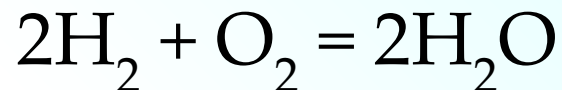
Энтальпия (H) –это функция состояния термодинамической системы, характеризующая суммарное энергосодержание системы в изобарно-изотермических условиях

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



Термохимические уравнения

Химическое уравнение реакции:



Термохимическое уравнение реакции:



Особенности термохимических уравнений:

- указывается агрегатное состояние веществ (г, ж, к);
- указывается знак и значение ΔH° или Q ;
 $\text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}); \Delta\text{H}^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) = - 285,3 \text{ кДж/моль}$
- возможны дробные коэффициенты.

Экзотермические

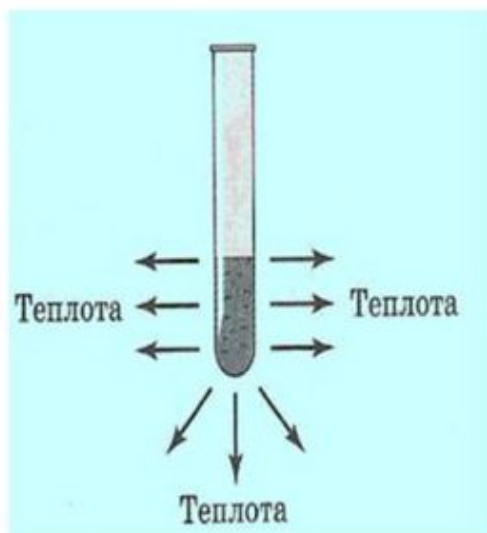
реакции

$$\Delta H < 0$$

$$Q > 0$$

$$\Delta U < 0$$

Экзотермическая реакция



Эндотермические

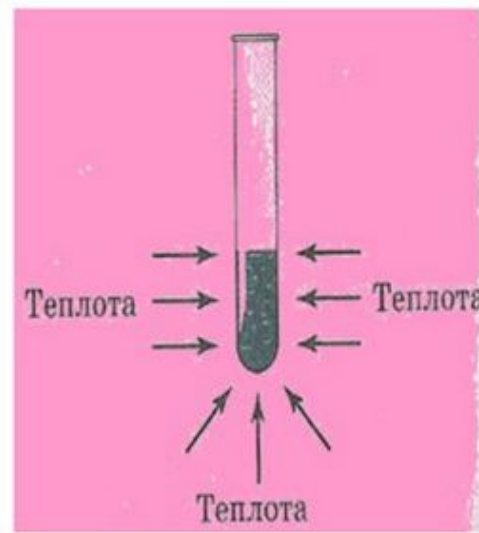
реакции

$$\Delta H > 0$$

$$Q < 0$$

$$\Delta U > 0$$

Эндотермическая реакция



Закон Лавуазье-Лапласа

- **Энтальпия разложения хим. соединения равна, но противоположна по знаку энтальпии его образования при одинаковых условиях**

$$\Delta H_{\text{обр}} = | -\Delta H_{\text{разл}} |$$

Закон Гесса.

- 1840 г. Г.И. Гесс

Тепловой эффект химической реакции (энтальпия реакции) не зависит от пути её протекания, а определяется только начальным и конечным состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Следствия из закона Гесса:

- ▶ **Следствие 1.** Стандартная энтальпия химической реакции (тепловой эффект химической реакции) равен разности стандартных энтальпий (теплот) образования продуктов реакции и исходных реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta H_T^o = \sum n_{\text{пр}} \Delta H_{f\text{пр}}^o - \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{f\text{исх}}^o$$

Теплоты образования простых веществ считаются равными нулю

- ▶ **Следствие 2.** Стандартная энтальпия химической реакции (тепловой эффект химической реакции) равна разности стандартных энтальпий (теплот) сгорания исходных реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta H_T^o = \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{c\text{исх}}^o - \sum n_{\text{пр}} \Delta H_{c\text{пр}}^o$$

Применяется для расчета тепловых эффектов органических реакций.

Следствия из закона Гесса

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}$) –

$$1. \Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.прод.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.исх.в-в.}}$$



$$\Delta H^{\circ}_{\text{р-ции}} = (6\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} \text{CO}_2 + 6\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}) - (\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} \text{O}_2)$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} = -2800 \text{ кДж}$$

Энтропия – функция
состояния, характеризующая
меру неупорядоченности
системы, неоднородности
расположения и движения ее
частиц



Закономерности изменения энтропии

1. Энтропия возрастает при переходе вещества из твёрдого состояния в жидкое и далее в газообразное.

Вещество	H ₂ O (к)	H ₂ O (ж)	H ₂ O (г)
S°, Дж/К·моль	39,0	70,8	188,7

1. Энтропия тем больше, чем сложнее химический состав вещества.

Вещество	WCl ₂	WCl ₄	WCl ₆
S°, Дж/К·моль	130	207	254

1. Энтропия уменьшается с увеличением твердости вещества.

Вещество	С (алмаз)	С (графит)	
S°, Дж/К·моль	2,44	5,7	

Второй закон термодинамики

В изолированных системах самопроизвольно протекают только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии: $\Delta S > 0$.

Для изолированной системы:

$$\Delta H = 0$$

движущая сила процесса- рост энтропии:

$\Delta S > 0$ процесс протекает самопроизвольно;

$\Delta S < 0$ процесс не протекает самопроизвольно

$\Delta S = 0$ – самопроизвольное протекание процесса возможно только при убыли энтальпии
 $\Delta H < 0$

В каком направлении должна самопроизвольно протекать химическая реакция?



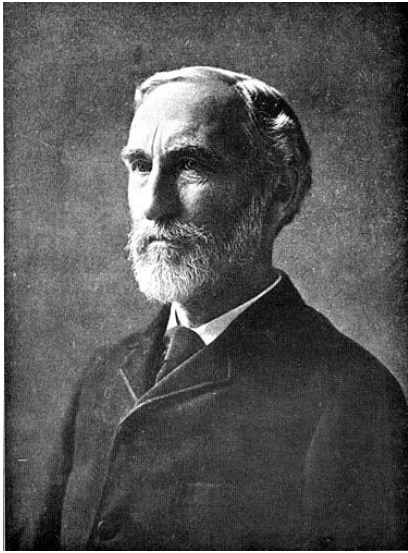
Самопроизвольный процесс- это термодинамический процесс, который осуществляется без каких-либо внешних воздействий

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики.

$$\text{I. } Q = \Delta U + A \quad \text{II. } \Delta S = \frac{Q}{T} \quad Q = T \cdot \Delta S$$

$$T \cdot \Delta S = \Delta U + A$$

Свободная энергия Гиббса



Дж. Гиббс
(1839-1903)

В качестве критерия самопроизвольности процессов целесообразно ввести новую функцию состояния, которая учитывает влияние **обоих факторов**.

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

Свободная энергия Гиббса (G) функция состояния термодинамической системы, равная по абсолютной величине и обратная по знаку максимальной полезной работе, которую система может совершить в данном процессе

$$\Delta G = -A_{\max}$$

Критерий возможности самопроизвольного протекания процесса:

- Процесс идет самопроизвольно $dG < 0$ ($dH < 0$, $dS > 0$)
- Процесс не идет самопроизвольно $dG > 0$ ($dH > 0$, $dS < 0$)
- Система находится в состоянии равновесия $dG = 0$

Биохимические процессы

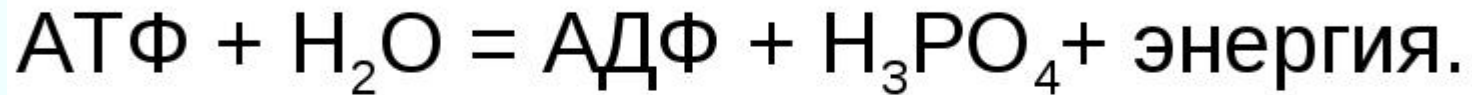
Экзэргонические $\Delta G < 0$

Эндэргонические $\Delta G > 0$

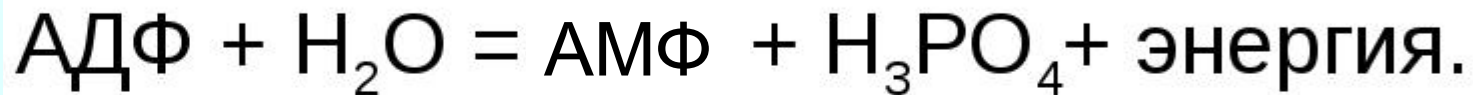
Живая клетка

- *Нуждается в энергии для своего существования*
- *Получает энергию за счет окисления продуктов питания или использует солнечную энергию*
- *Полученную энергию переводит в химическую за счет синтеза АТФ*
- *АТФ выполняет функцию аккумулятора энергии*

Макроэнергетическая связь



$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = -30,5 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = -61,0 \text{ кДж/моль}$$

Принцип И. Пригожина:

в открытой системе в стационарном состоянии скорость производства энтропии, обусловленного протеканием в ней необратимых процессов, принимает минимальное положительное значение для данных условий

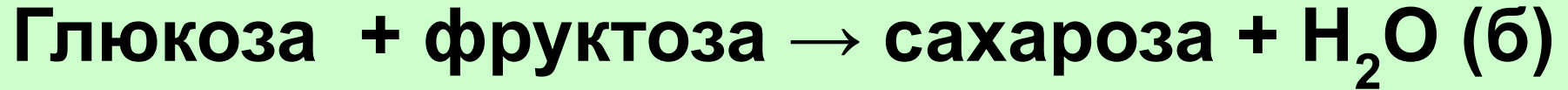
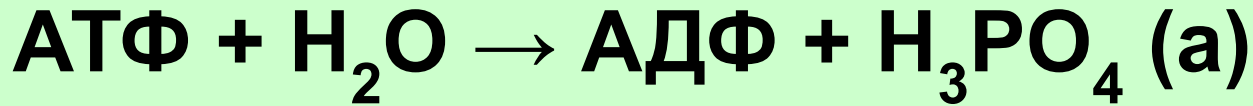
$$\Delta S_i / \Delta z \rightarrow 0$$

Энтропия – мера рассеяния энергии

При стационарном состоянии рассеяние энергии

Гиббса – минимально !

Принцип энергетического сопряжения:



ΔG° -ции (а) = -30,5 кДж/моль

ΔG° -ции (б) = +20,9 кДж/моль

$\Sigma \Delta G$ сопряж.реакций < 0



Необходимое условие:



наличие общего промежуточного соединения

Глюкозо-1-фосфат

Химическая кинетика

Кинетика – наука о механизмах, скоростях химических реакций и факторах, влияющих на скорость реакций

Исходные вещества



Продукты реакции

Скорость химической реакции

Скорость реакции определяется изменением концентрации одного из реагирующих веществ или одного из продуктов реакции в единицу времени.

$$W_{\text{ср}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$W_{\text{истин}} = \pm \frac{dc}{dt}$$

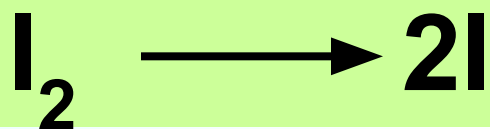


моль/л · се

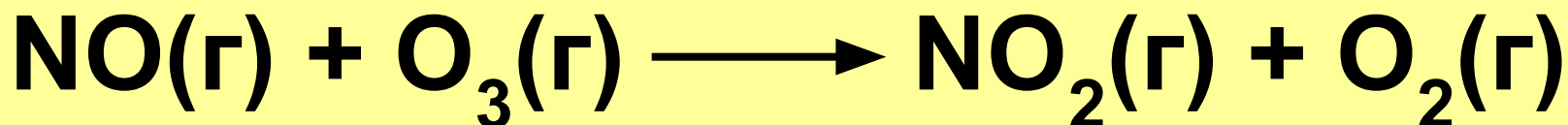
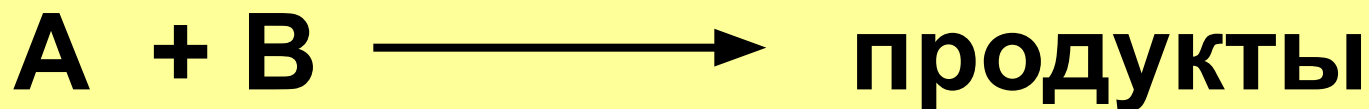
к

Простые(одностадийные) реакции

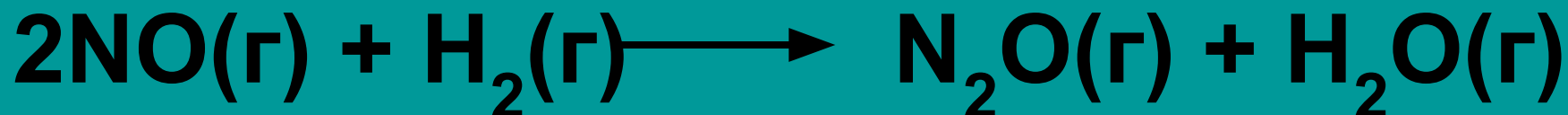
Мономолекулярные



Бимолекулярные



Тримолекулярные



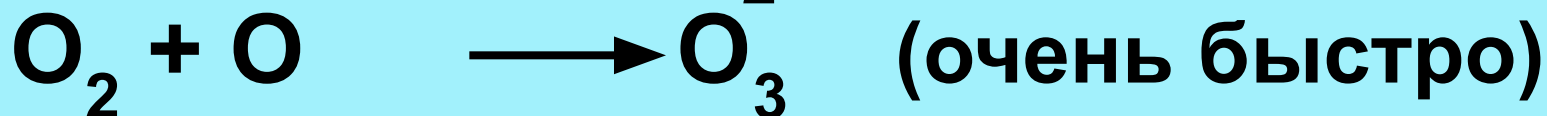
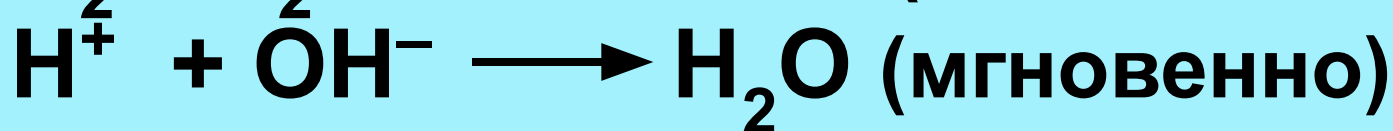
Факторы, влияющие на скорость реакции

- Природа реагирующих веществ
- Концентрация
- Температура
- Катализаторы



Факторы, влияющие на скорость реакции

**Природа реагирующих
веществ
(молекулы, ионы, атомы,
радикалы)**



Влияние концентрации на скорость реакции

Концентрация:

С повышением концентрации реагирующих веществ увеличивается скорость реакции.

Закон действующих масс

Скорость химической реакции ($v_{\text{х.р.}}$) прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их коэффициентам в уравнении реакции.



$$W = k \cdot c(A)^a \cdot c(B)^b$$

Закон действующих масс



$$W = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_D^d$$

$n = a + b + d$ - **общий порядок реакции**

Влияние температуры

Уравнение Вант-Гоффа

$$w_{T_2} = w_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$t_{T_1} = t_{T_2} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

При увеличении температуры на 10^0 скорость реакции возрастает в 2-4 раза





Для биореакций может не выполняться

$$\gamma = 7 - 9$$

КАТАЛИЗ

Положительный Отрицательный

Основные принципы катализа

1. **Kat** ускоряет только ТД возможные реакции
2. Снижение E_a  U 
3. **Kat**, как правило, значительно меньше, чем реагентов
4. Действие **Kat** можно усилить (промоторы) или ослабить (каталитич. яды)

Ферментативный катализ

Соблюдаются общие принципы катализа!

Особенности ферментов
как катализаторов

- **очень высокая каталитическая активность**
- **высокая специфичность действия**
- **высокая чувствительность к изменениям pH среды и температуры**
- **возможность инактивации фермента**

Условия проявления ферментами каталитической активности

- *невысокие температуры;*
- *узкий интервал значений pH, (обычно близкий к нейтральному);*
- *постоянное давление*

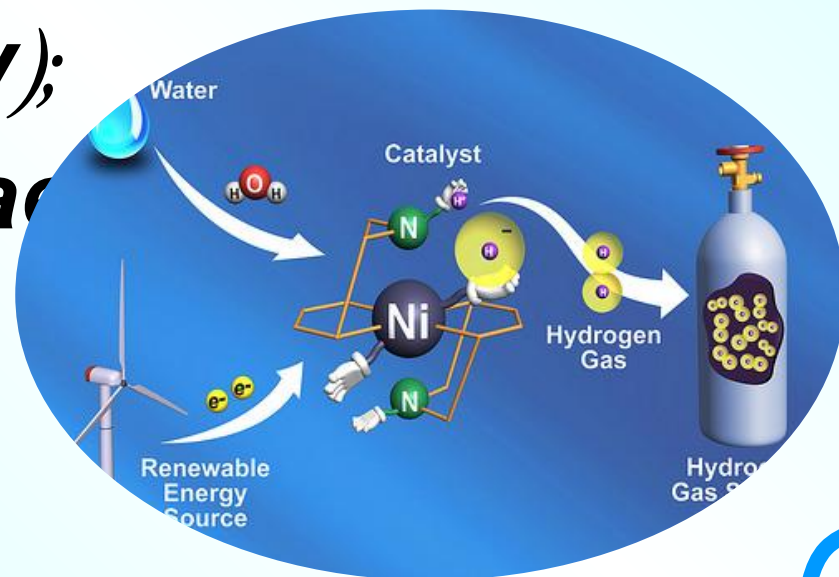
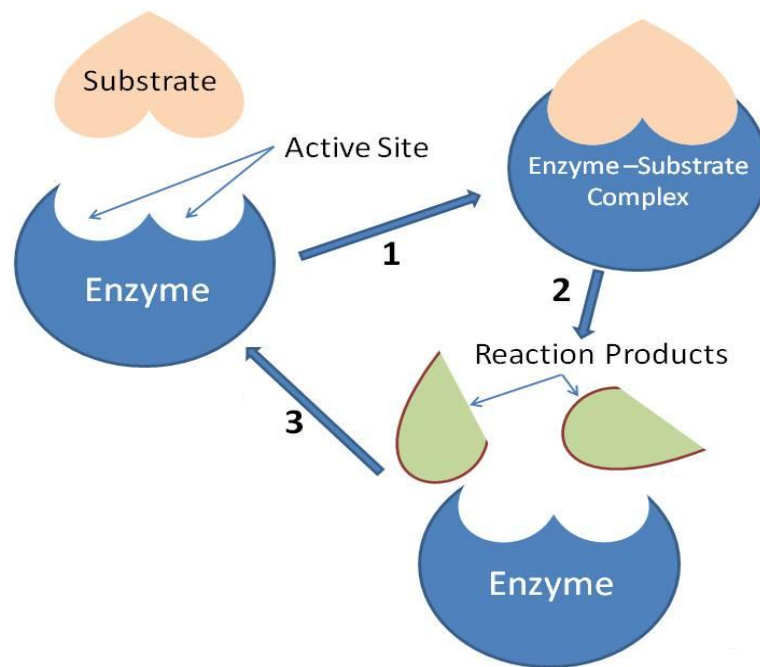


Схема ферментативной реакции

$$E + S \leftrightarrow ES \rightarrow P + E$$


Уравнение Михаэлиса-Ментен

$$w = w_{\max} \frac{[S]}{k_m + [S]}$$

Смещение химического равновесия

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывается внешнее взаимодействие (изменяется C , P или t°), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая противодействует этому воздействию.

Увеличение t° сдвигает равновесие в сторону эндотермической реакции.

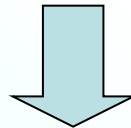
Увеличение P – в сторону реакции, идущей с уменьшением общего числа молекул газа.

Увеличение C исходного вещества – в сторону прямой реакции.

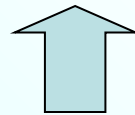
Увеличение C продуктов – способствует обратной реакции.

Принцип адаптивных перестроек

Любая живая система при
воздействии на нее внешних
факторов перестраивается так,
чтобы уменьшить это
воздействие

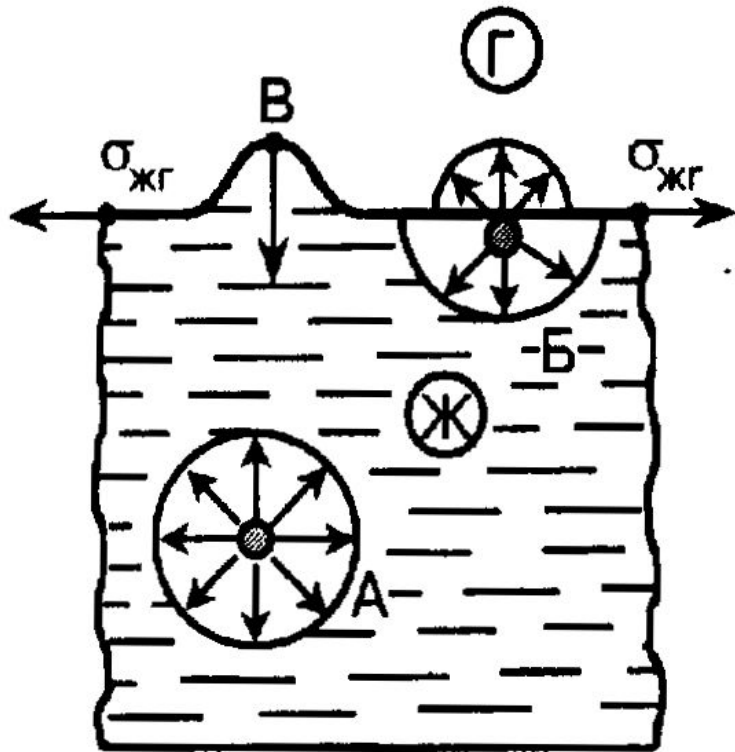


Гомеостаз



Стационарное состояние

Поверхностные явления



А - молекула в объеме

Б - молекула на поверхности

Любая поверхность имеет избыточную свободную поверхностную энергию (**СПЭ**)

**Поверхностное натяжение,
адсорбция, адгезия и
другие процессы,
протекающие на границе
раздела двух фаз,
называются
поверхностными
явлениями.**

Живые организмы

В любом живом организме содержится огромное количество гетерогенных систем, на поверхности раздела которых происходят важнейшие биохимические процессы.

- кожные покровы;**
- поверхность стенок кровеносных сосудов;**
- слизистые оболочки;**
- мембраны ядер, митохондрий и т.д.)**

Поверхностные явления играют важную роль в

- **дыхании,**
- **пищеварении,**
- **экскреции.**

Они протекают **in vivo** на развитых
поверхностях раздела:

- **поверхность кожи** – 1,5 м²
- **эритроцитов** – 3000 м²
- **альвеол** – 1000 м²

Поверхностное натяжение – это
поверхностная энергия единицы
площади поверхности раздела фаз.

**Поверхностное натяжение –
важная характеристика
биологических жидкостей.**

**В норме σ крови равно $45,4 \times 10^{-3}$
н/м.**

**Изменения σ сыворотки
крови свидетельствует о
наличии онкологических
заболеваний,**

анафилактическом шоке и

других заболеваниях. Кроме

того, поверхностное

натяжение уменьшается с

возрастом.

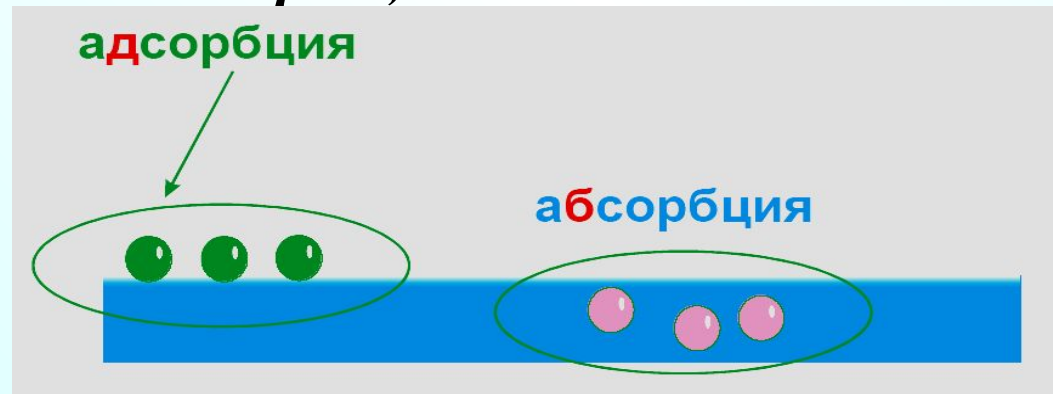
Адсорбция – самопроизвольный процесс накопления вещества на поверхности раздела фаз

Адсорбент – вещество, на котором происходит адсорбция

Вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, называется **адсорбтивом**, а уже адсорбированные молекулы – **адсорбатом**

Абсорбция – процесс поглощения одного вещества всем объемом другого, а не только его поверхностью.

Сорбция – любой процесс поглощения вещества (как адсорбция, так и абсорбция)

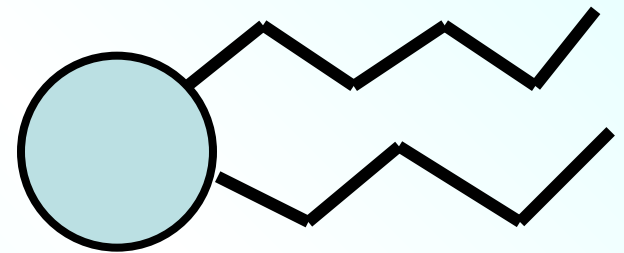


При растворении в воде какого-либо вещества может наблюдаться:

понижение ее поверхностного натяжения. Такие вещества называются **поверхностно-активными (ПАВ)**

Поверхностно-активными являются многие биоактивные соединения:

- Жиры,
- Фосфолипиды
- Желчные кислоты



Применение ПАВ

1) Как моющие средства:

молекулы ПАВ адсорбируются
на поверхности жирного
пятна, образуя гидрофильную
систему, хорошо растворимую
в воде.

2) Как антисептики в хирургии:

антимикробная активность
ионогенных ПАВ значительно
выше (до 300 раз) активности
традиционно используемого
фенола.

Обеззараживающее действие
ПАВ объясняют их влиянием на
проницаемость клеточных
мембран микроорганизмов, а
также ингибирующим
действием на ферментативные
системы бактерий.

Хроматография

Метод разделения, анализа и физико-химического исследования веществ, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами.



**Первооткрыватель:
М.С. Цвет (1903)**

Преимущества хроматографии

- **Быстрота выполнения анализа**
- **Высокая чувствительность (до 10^{-8} %)**
- **Отсутствие химических превращений анализируемого вещества**

Иногда хроматография – единственный метод разделения смеси и выделения чистого вещества

Классификация методов хроматографии

По агрегатному
состоянию фаз

Газовая
хроматография

Жидкостная
хроматография

По механизму
взаимодействия
сорбент-сорбат

Адсорбционная
хроматография

Распределительная
хроматография

Осадочная
хроматография

Ионообменная
хроматография

Эксклюзионная
хроматография

Аффинная
хроматография

По способу
перемещения фаз

Проявительная
хроматография

Фронтальная
хроматография

Вытеснительная
хроматография

По цели
применения

Аналитическая
хроматография
(качественный и
количественный
анализ)

Препаративная
хроматография

Промышленная
хроматография

Применение хроматографических методов в биологии и в медицине

- *Определение микрокомпонентов, появляющихся в биологических жидкостях при некоторых патологиях;*
- *Проведение допинг-контроля;*
- *Анализ крови на присутствие алкоголя, наркотиков, летучих веществ;*
- *Разделение, очистка и количественное определение белков, аминокислот, нуклеиновых кислот, гормонов и других биополимеров;*
- *Выделение природных или синтетических продуктов в чистом виде при производстве лекарственных препаратов;*
- *Анализ лекарственных препаратов;*
- *Деминерализация воды*

***Благодарю за
внимание!***

