



**ЭНЕРГЕТИКА  
ХИМИЧЕСКИХ  
РЕАКЦИЙ.**

**ЭЛЕМЕНТЫ  
ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕРМОДИНАМИКИ**

**Солнечная энергия** – основной источник жизни.

**Фотосинтез** идет в автотрофных клетках.



Для живых организмов – **химическая энергия** играет основную роль.

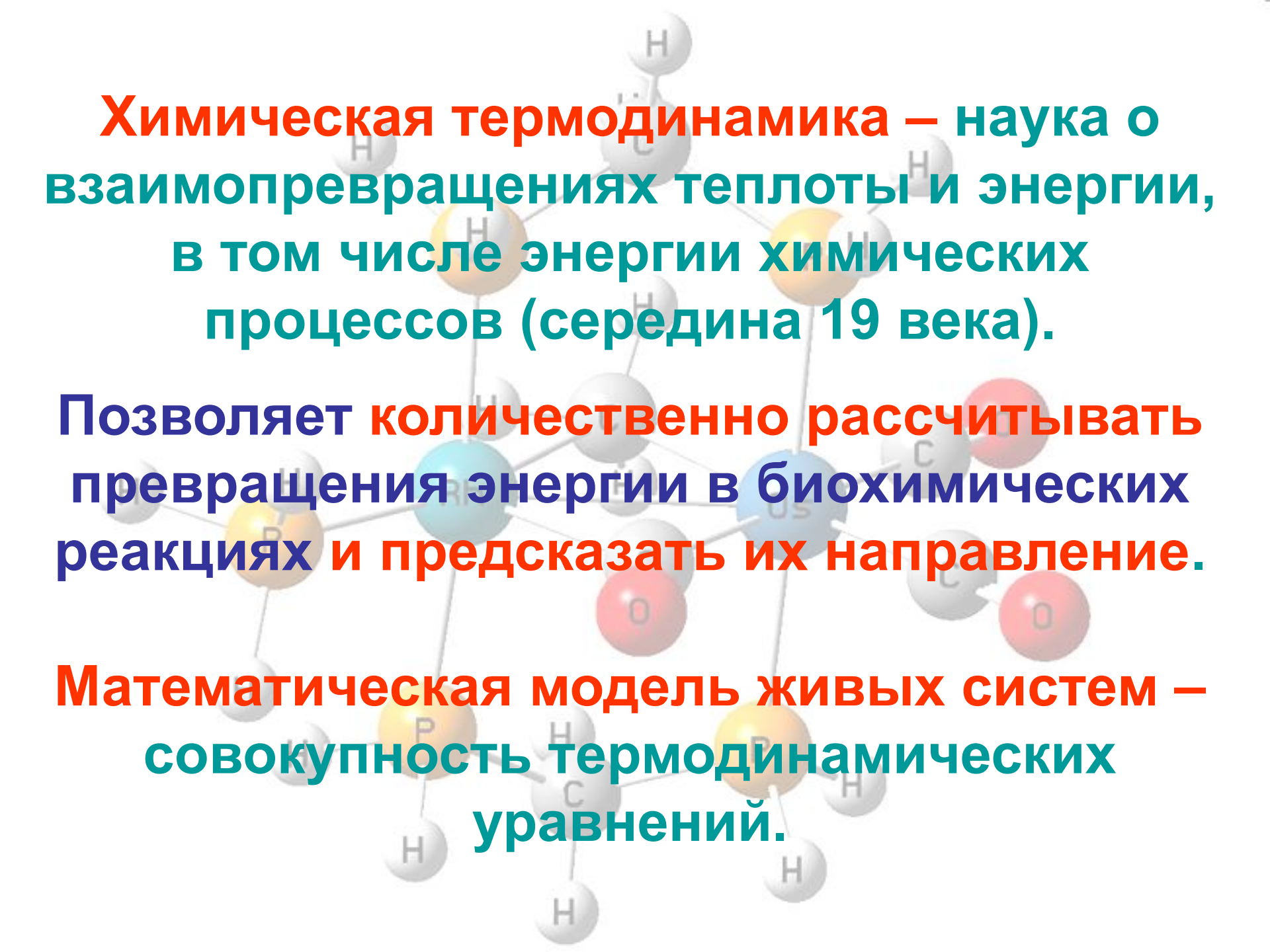


**В гетеротрофных клетках** идут процессы  
**диссимиляции**



**Макроэргические соединения** –  
**соединения богатые энергией.**

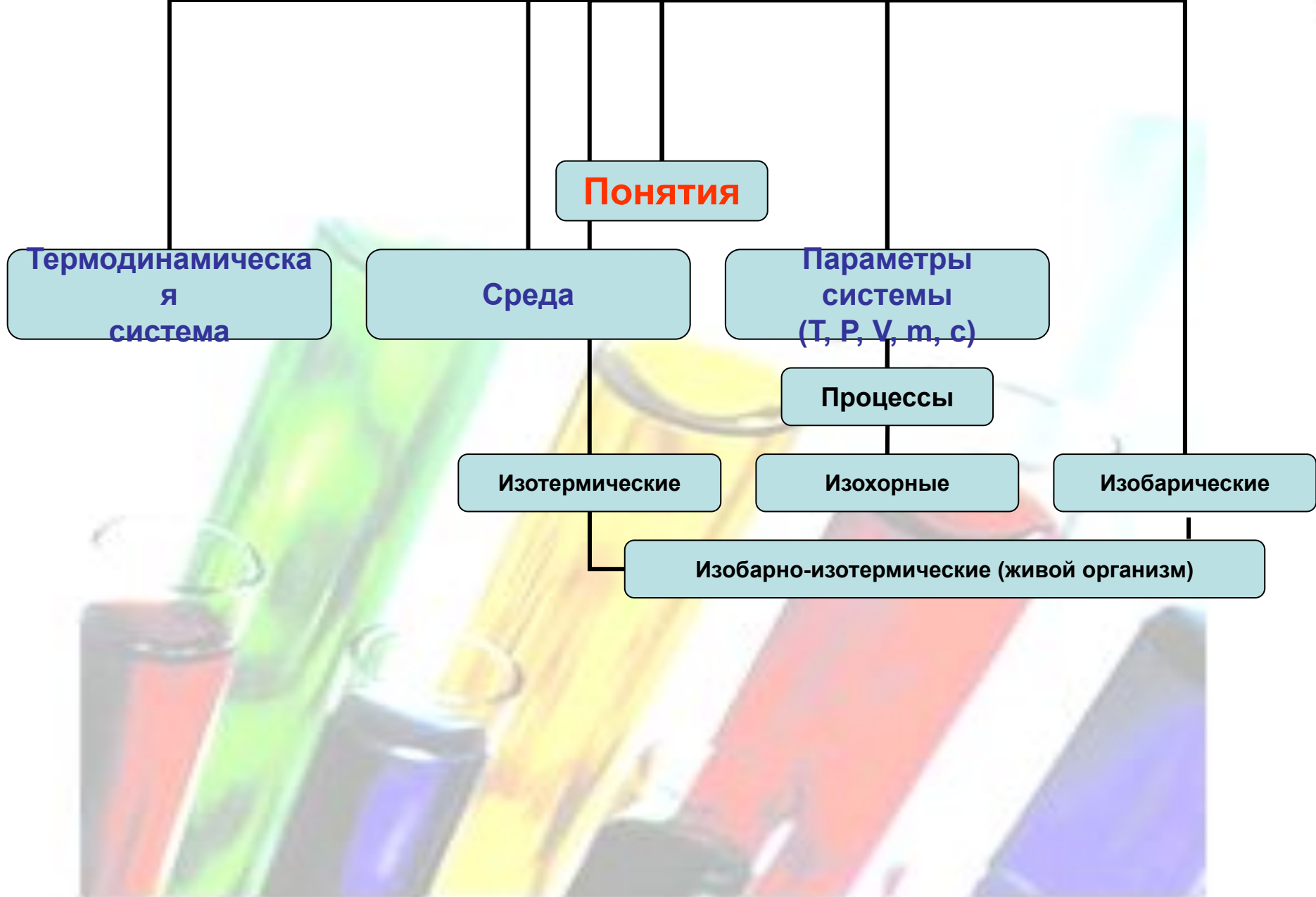
**Биоэнергетика** – наука, изучающая  
превращение энергии в организме.



**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.



# СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ

характеризуется параметрами системы

равновесное

стационарное  
(организм)

переходное

стандартное  
( $P=101,3\text{кПа}$ ,  
 $T=298\text{°K}$ )

## Типы систем

Изолированная  
 $\Delta E=0, \Delta m=0$

Гомогенная

Закрытая  
 $\Delta E \neq 0, \Delta m=0$

Гетерогенная

Открытая  
 $\Delta E \neq 0, \Delta m \neq 0$   
(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 ( $F$ )

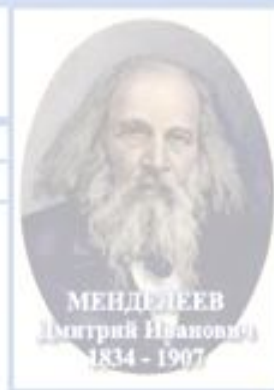
# I начало (закон) термодинамики

(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)

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА



МЕНДЕЛЕЕВ  
Дмитрий Иванович  
1834 - 1907

Периодический закон открыт в 1869 году

$$Q = \Delta U + W$$

Для изобарного процесса  $W = p\Delta V$

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

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

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

$\Delta H^\circ$  – стандартная теплота реакции (n=1 моль, T=298° K, p=101,3 кПа)

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																		
	A	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VI	V	IV	III	II	I	A	VIII	B	
1	H 1 1.00794 Водород								(H)	He 2 4.002602 Гелий									
2	Li 3 6.941 Литий	Be 4 9.012182 Бериллий	B 5 10.811 Бор	C 6 12.011 Углерод	N 7 14.007 Азот	O 8 15.999 Кислород	F 9 18.998 Фтор	Ne 10 20.179 Неон											
3	Na 11 22.99 Натрий	Mg 12 24.305 Магний	Al 13 26.9815 Алюминий	Si 14 28.086 Кремний	P 15 30.974 Фосфор	S 16 32.066 Сера	Cl 17 35.453 Хлор	Ar 18 39.948 Аргон											
4	K 19 39.098 Калий	Ca 20 40.08 Кальций	Sc 21 44.955 Скандий	Ti 22 47.88 Титан	V 23 50.94 Ванадий	Cr 24 51.996 Хром	Mn 25 54.938 Марганец	Fe 26 55.847 Железо	Co 27 58.933 Кобальт	Ni 28 58.70 Никель									
5	Rb 37 85.468 Рубидий	Sr 38 87.62 Стронций	Y 39 88.906 Иттрий	Zr 40 91.22 Цирконий	Nb 41 92.906 Ниобий	Mo 42 95.94 Молибден	Tc 43 97.91 Технеций	Ru 44 101.07 Рутений	Rh 45 102.906 Родий	Pd 46 106.4 Палладий									
6	Cs 55 132.905 Цезий	Ba 56 137.33 Барий	La* 57 138.9055 Лантан	Hf 72 178.49 Гафний	Ta 73 180.9479 Тантал	W 74 183.85 Вольфрам	Re 75 186.207 Рений	Os 76 190.2 Осмий	Ir 77 192.22 Иридий	Pt 78 195.08 Платина									
7	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 [226] Радий	Ac** 89 [227] Актиний	Rf 104 [261] Рифмий	Db 105 [262] Дубний	Sg 106 [263] Сгандий	Bh 107 [262] Бергвий	Hs 108 [265] Хассий	Mt 109 [266] Миттермайерий	Ds 110 [272] Дэбнерий									
8	Ce 58 140.12 Церий	Pr 59 140.9076 Прометий	Nd 60 144.24 Неодим	Pm 61 [147] Прометий	Sm 62 150.36 Самарий	Eu 63 151.964 Европий	Gd 64 157.25 Гадолиний	Tb 65 158.925 Тербий	Dy 66 162.50 Диспрозий	Ho 67 164.930 Гольмий	Er 68 167.26 Ербий	Tm 69 168.930 Туллий	Yb 70 173.054 Иттербий	Lu 71 174.967 Лютеций					
9	Th 90 232.0377 Торий	Pa 91 [231] Протактиний	U 92 238.02891 Уран	Np 93 [237] Нептуний	Pu 94 [244] Плутоний	Am 95 [243] Америций	Cm 96 [247] Кюрий	Bk 97 [247] Берклий	Cf 98 [251] Калифорний	Es 99 [252] Эйнштейний	Fm 100 [257] Фермий	Md 101 [288] Менделеев	No 102 [289] Нобелий	Lr 103 [260] Лоренций					

Неметаллы      Металлы, образующие основные оксиды и основания  
 Металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды

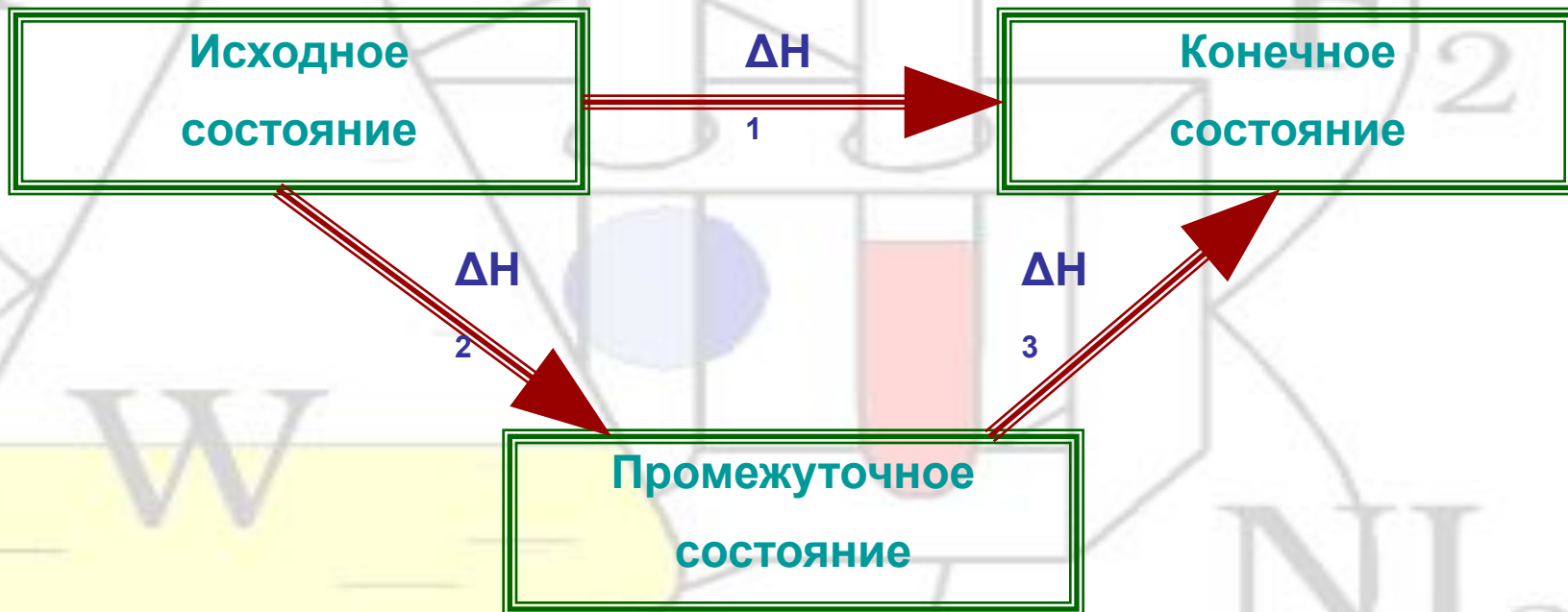
☁ - газ при комнатной температуре

💧 - жидкость при комнатной температуре

☼ - радиоактивный элемент

# 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)

$$1. \Delta H^{\circ}_{\text{р-ии}} = \sum m \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр. (прод.)}} - \sum n \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр. (исх. в-в)}}$$

$$2. \Delta H^{\circ}_{\text{р-ии}} = \sum m \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{сгор. (исх. в-в)}} - \sum n \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{сгор. (прод.)}}$$

**Понятия:**

а) стандартная теплота образования.

б) стандартная теплота сгорания.

в) стандартная теплота химической реакции.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{образования простых веществ}} = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{сгорания конечных продуктов}} = 0$$

# Процесс – переход системы из одного состояния в другое

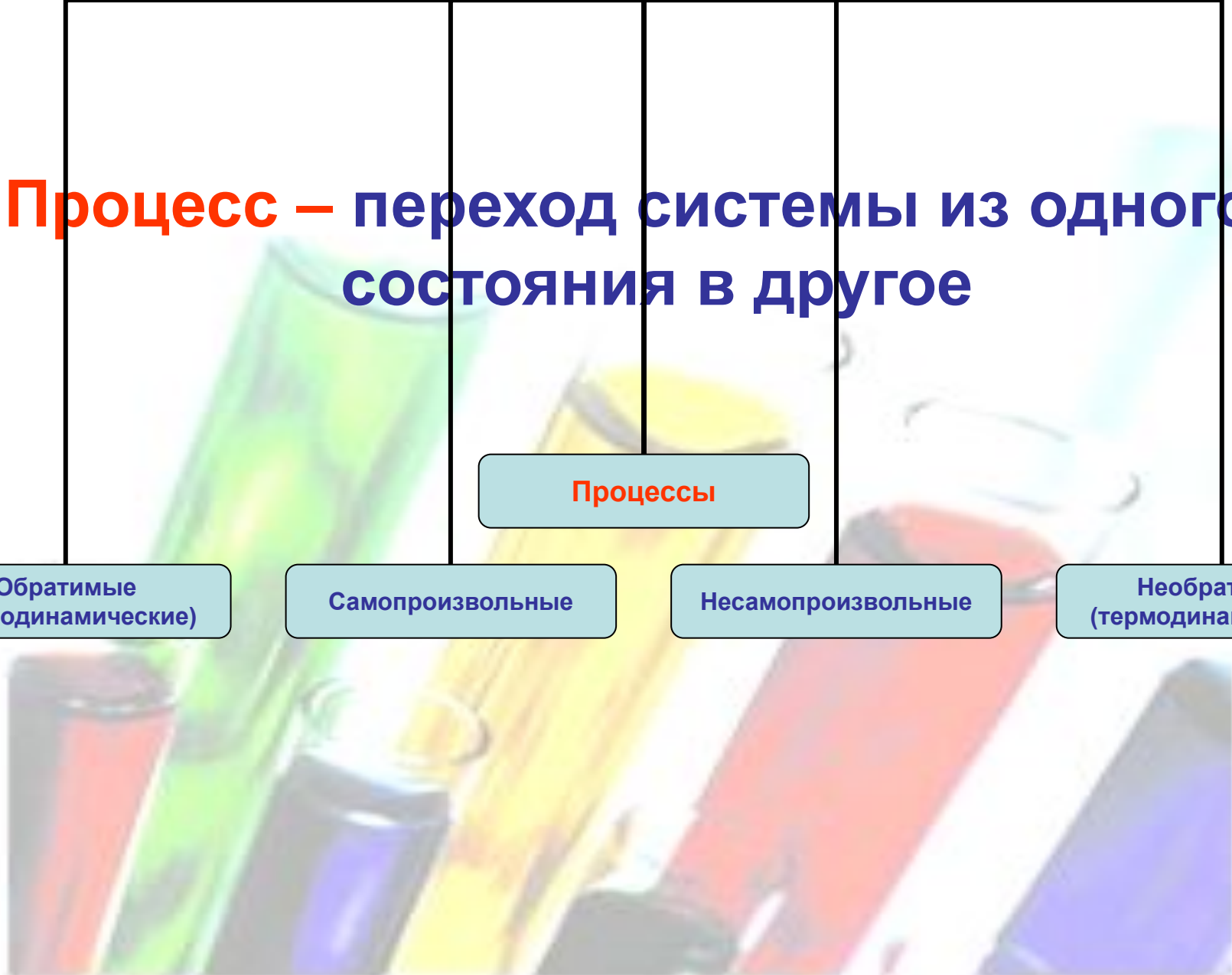
Процессы

Обратимые  
(термодинамические)

Самопроизвольные

Несамостоявольные

Необратимые  
(термодинамические)



# Новая термодинамическая функция состояния – энтропия ( $S$ ).

Она характеризует степень неупорядоченности материи.

$$S = k \cdot \ln W \text{ (Больцман)}$$

$W$  – вероятность состояния

$$k = R/N_A$$

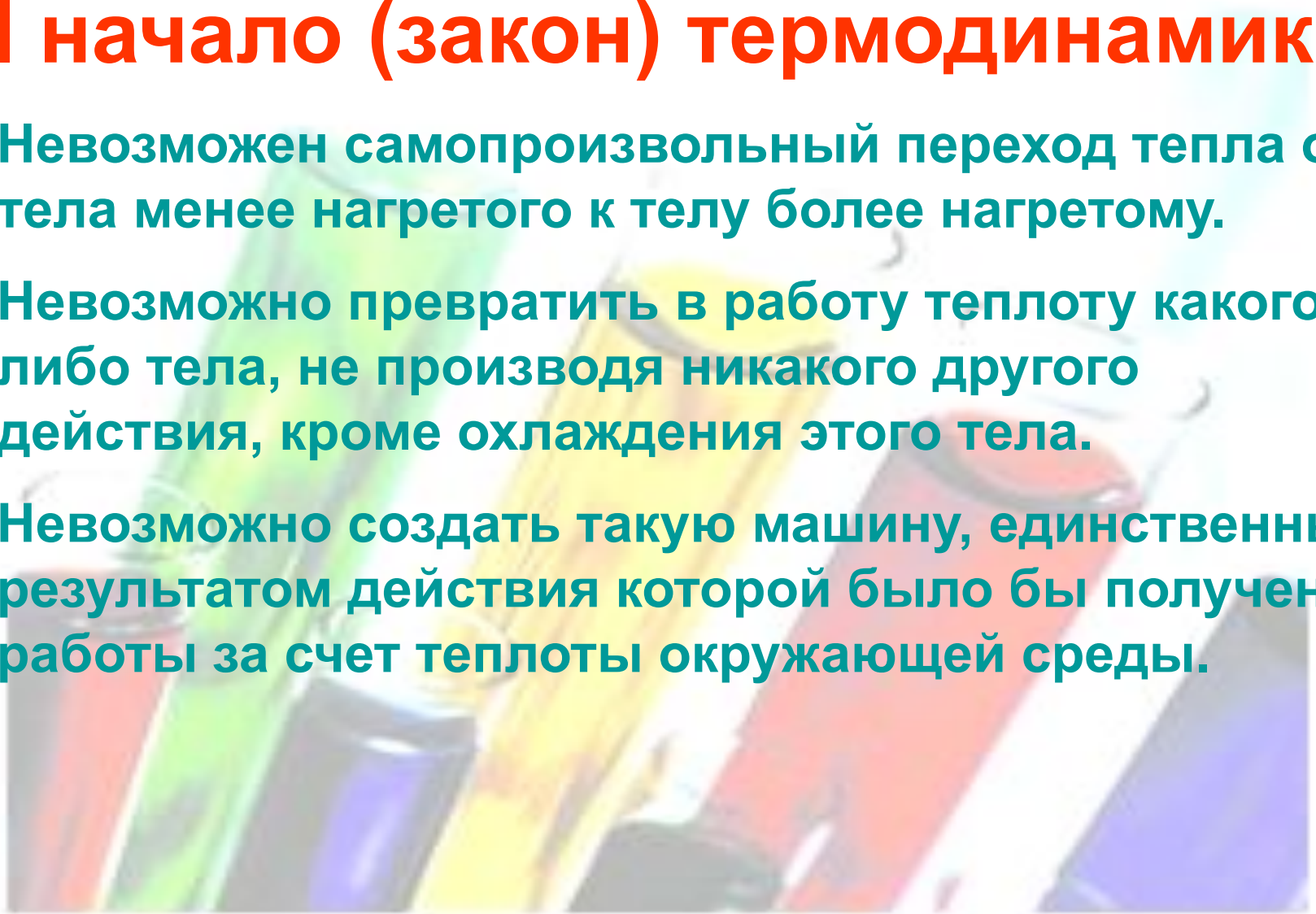
$S$  – определяется согласно постулату М. Планка

( $S$  при  $0^\circ \text{K} = 0$ )

$$\Delta S^\circ_{\text{р-ции}} = \sum m \cdot S^\circ_{\text{прод.}} - \sum n \cdot S^\circ_{\text{исх.в-в}}$$

# II начало (закон) термодинамики

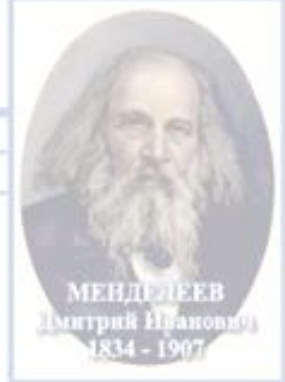
1. Невозможен самопроизвольный переход тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому.
2. Невозможно превратить в работу теплоту какого-либо тела, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела.
3. Невозможно создать такую машину, единственным результатом действия которой было бы получение работы за счет теплоты окружающей среды.





ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

$\Delta S_{\text{обр}} = Q_{\text{обр}} / T$



МЕНДЕЛЕЕВ  
Дмитрий Иванович  
1834 - 1907

Периодический закон открыл в 1869 году

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!

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																							
	A	I	II	III	IV	V	VI	VII	A	VIII	B													
1	H 1.00794 Водород								(H)		He 4.002602 Гелий													
2	Li 6.941 Литий	Be 9.0122 Бериллий	B 10.811 Бор	C 12.011 Углерод	N 14.007 Азот	O 15.999 Кислород	F 18.998 Фтор	Ne 20.179 Неон																
3	Na 22.99 Натрий	Mg 24.305 Магний	Al 26.9815 Алюминий	Si 28.086 Кремний	P 30.974 Фосфор	S 32.066 Сера	Cl 35.453 Хлор	Ar 39.948 Аргон																
4	K 39.098 Калий	Ca 40.08 Кальций	Sc 44.955 Скандий	Ti 47.88 Титан	V 50.94 Ванадий	Cr 51.996 Хром	Mn 54.938 Марганец	Fe 55.847 Железо	Co 58.933 Кобальт	Ni 58.70 Никель														
5	Rb 85.468 Рубидий	Sr 87.62 Стронций	Zn 65.39 Цинк	Ga 69.72 Галлий	Ge 72.59 Германий	As 74.992 Мышьяк	Se 78.96 Селен	Br 79.904 Бром	Kr 83.80 Криpton															
6	Cs 132.905 Цезий	Ba 137.33 Барий	Cd 112.41 Кадмий	In 114.82 Индий	Sn 118.71 Олово	Sb 121.75 Сурьма	Te 127.60 Теллур	I 126.9045 Иод	Xe 131.29 Ксенон															
7	Fr 223 Франций	Ra 226 Радий	Hg 200.59 Ртуть	Tl 204.38 Таллий	Pb 207.19 Свинец	Bi 208.980 Висмут	Po 209 Полоний	At 209 Астат	Rn [222] Радон															
											<p>Оксиды: R<sub>2</sub>O, RO, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RO<sub>2</sub>, RO<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, RO<sub>4</sub></p>													
ЛАНТАНОИДЫ*											Ce 140.12 Церий	Pr 140.90765 Прометий	Nd 144.242 Неодим	Pm [145] Прометий	Sm 150.36 Самарий	Eu 151.964 Европий	Gd 157.25 Гадолиний	Tb 158.92535 Тербий	Dy 162.50033 Диспрозий	Ho 164.93033 Гольмий	Er 167.259 Ербий	Tm 168.93288 Термий	Yb 173.05469 Иттербий	Lu 174.967 Лютеций
АКТИНОИДЫ**											Th 232.0377 Торий	Pa 231.03688 Протактиний	U 238.02891 Уран	Np [237] Нептуний	Pu [244] Плутоний	Am [243] Америций	Cm [247] Курчиум	Bk [247] Берклий	Cf [251] Калифорний	Es [252] Эйнштейний	Fm [257] Фермиум	Md [288] Мейтнерий	No [289] Нобелий	Lr [260] Лоренций

Неметаллы    Металлы, образующие основные оксиды и основания  
 Металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды

☁ - газ при комнатной температуре    ♁ - жидкость при комнатной температуре    ☼ - радиоактивный элемент

**Д.У. Гиббс – новая функция состояния (G)**  
**– энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)**

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

**Объединенное уравнение I и II началов термодинамики**

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

**$\Delta G = 0$  – обратимые процессы**

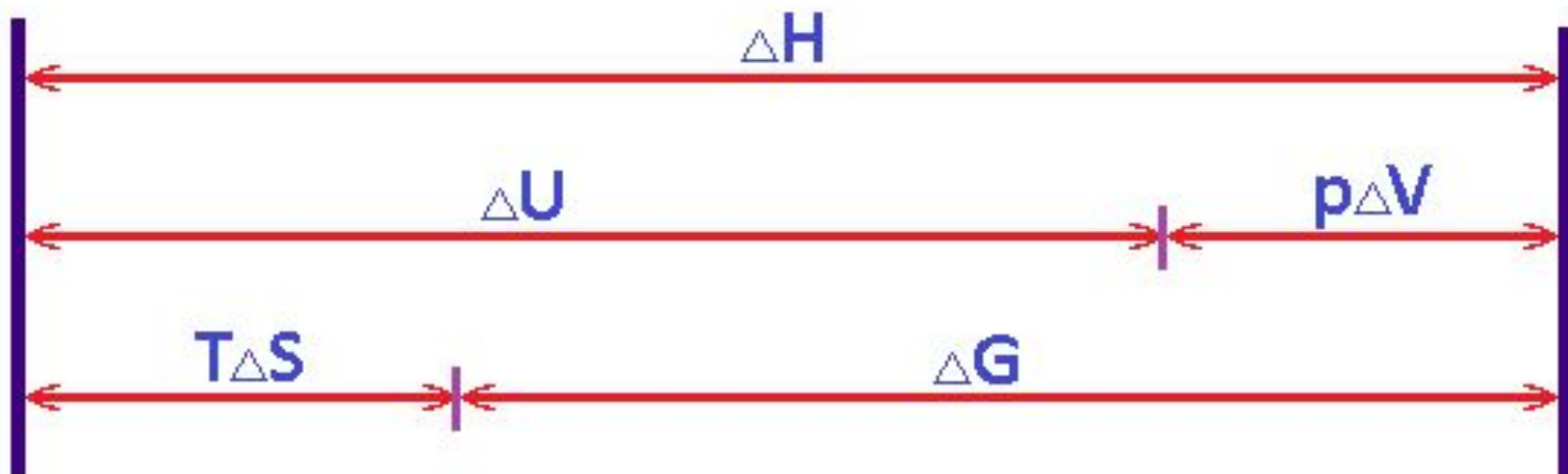
**Для неизолиторованных  
систем самопроизвольное  
протекание процессов  
характеризуется:**

- 1.Энтальпийным фактором ( $\Delta H$ )**
- 2.Энтропийным фактором ( $\Delta S$ )**

# Направленность протекания процессов

Знак изменения функции			Возможность самопроизвольного протекания реакции
$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
-	+	-	Возможна при любых $t^{\circ}$
+	-	+	Невозможна при любых $t^{\circ}$
-	-	$\pm$	Возможна при низких $t^{\circ}$
+	+	$\pm$	Возможна при высоких $t^{\circ}$

# Соотношение важнейших термодинамических функций



A background image showing various pieces of laboratory glassware, including a large Erlenmeyer flask on the left, a round-bottom flask in the center, and a graduated cylinder on the right. The glassware is slightly out of focus, creating a soft, scientific atmosphere.

**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**



$$\Delta G^\circ = -29,2 \text{ кДж/моль}$$

**Экзергоническая реакция**



$$\Delta G^\circ = +13,1 \text{ кДж/моль}$$

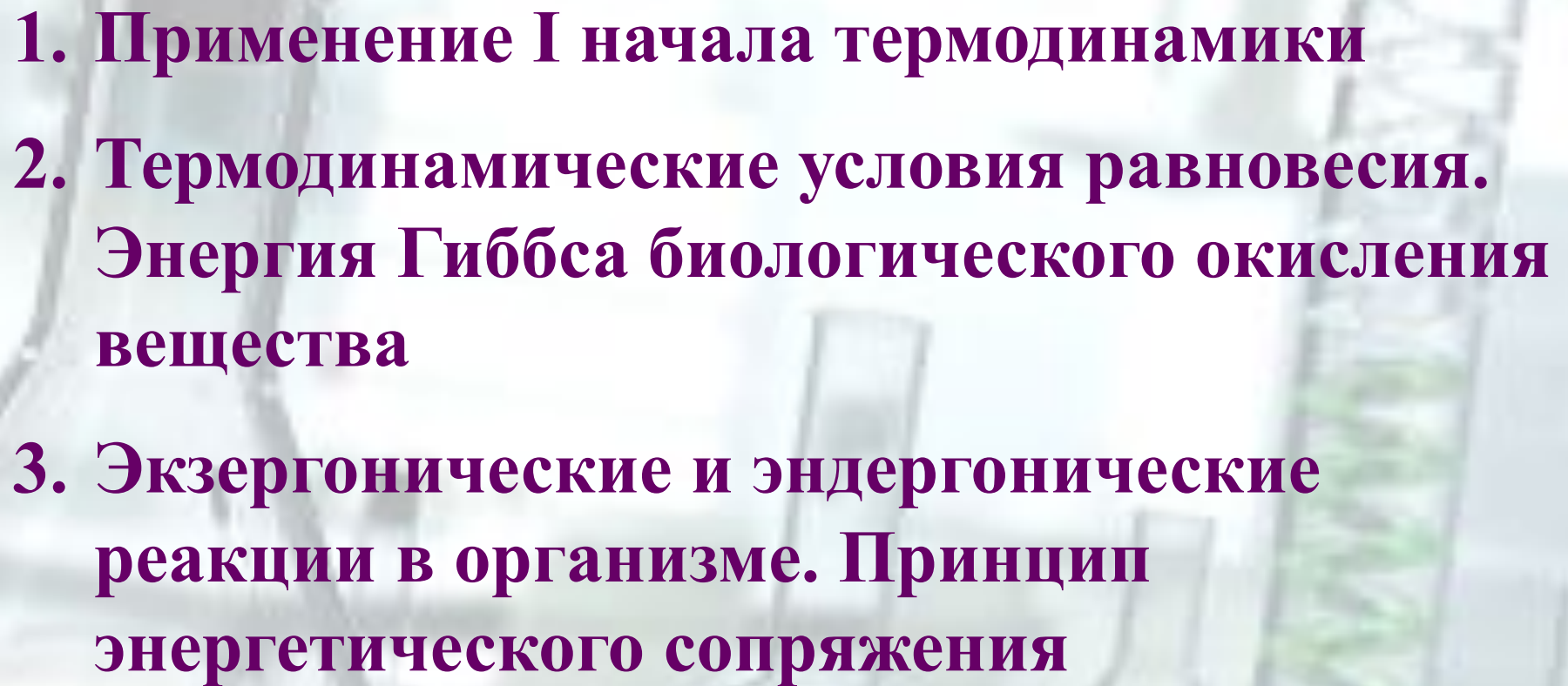
**Эндергоническая реакция**

*$\text{H}_3\text{PO}_4$  - 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**

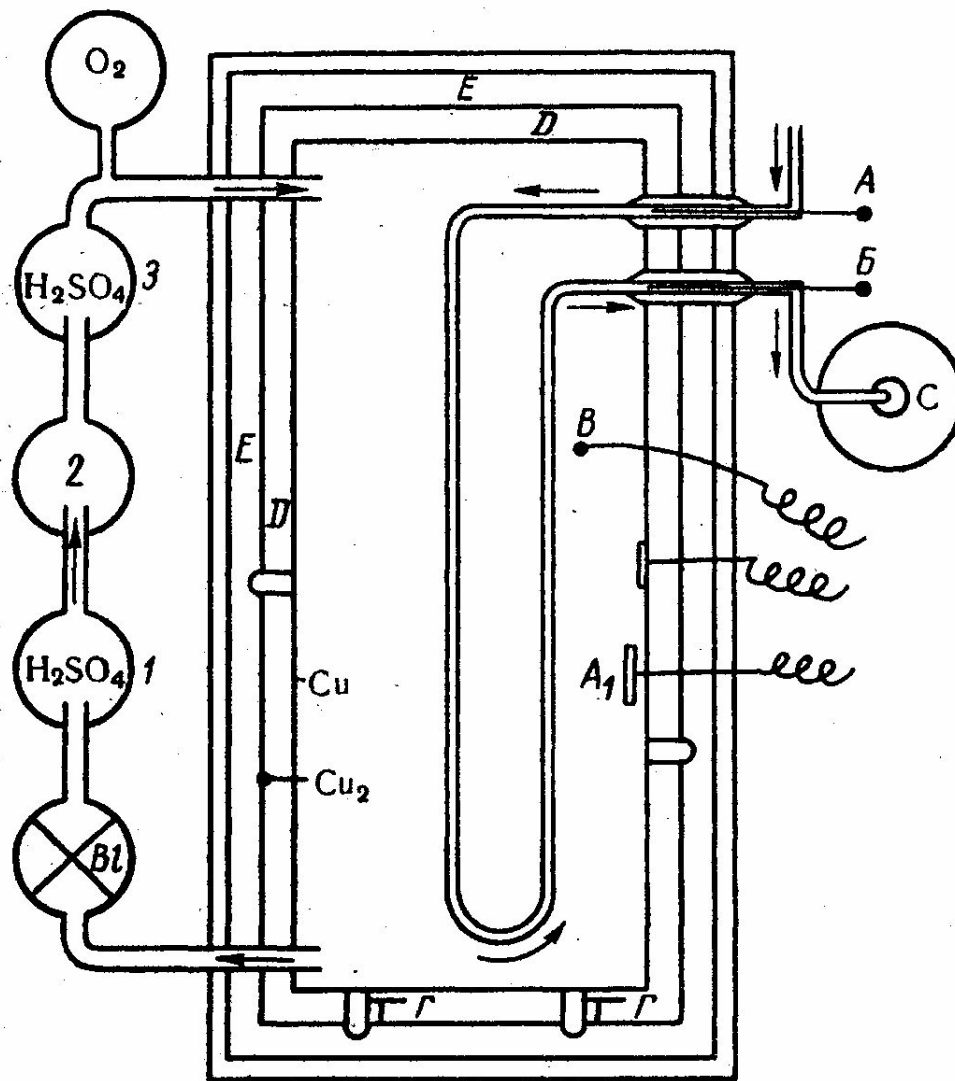


Рис. 1. Схема прибора Этуотера:

1, 3 —  $H_2SO_4$  для поглощения выдыхаемой влаги; 2 — натронная известь для поглощения выдыхаемой  $CO_2$ ;  $O_2$  — источник кислорода; С — источник воды, циркулирующей в приборе; Bl — насос; А, А<sub>1</sub>, Б, В, Г — термометры; Cu и Cu<sub>2</sub> — двойная медная стенка; Е, Д — изолирующие прослойки воздуха

### Тепловой баланс человека (за сутки)

<i>Приход</i>	<i>Расход</i>
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:

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{и} \quad \Delta G \leq 0$$

Состояние равновесия:

$$\Delta S = 0 \quad \text{и} \quad \Delta G = 0$$

## Химический потенциал (Гиббс):

$$\mu = \frac{\Delta G^0}{n} \quad (\text{на 1 моль вещества})$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C$$

**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 сопряжены с другими процессами**

**Организм – единое целое 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  $\Delta S$  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.**

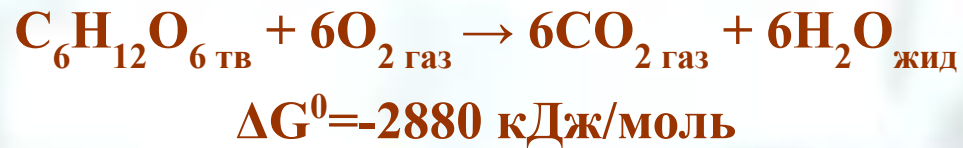
# **Итак, ответ на все вопросы отрицательный.**

**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 тах.**

**Состояние термодинамического равновесия несовместимо с жизнью и может реализоваться лишь после смерти организма**

**Окисление углеводов (аэробный распад) имеет большое значение в энергетическом балансе организма**



**Эта энергия затрачивается на синтез 38 молей АТФ (аденозин-5'-трифосфата)**



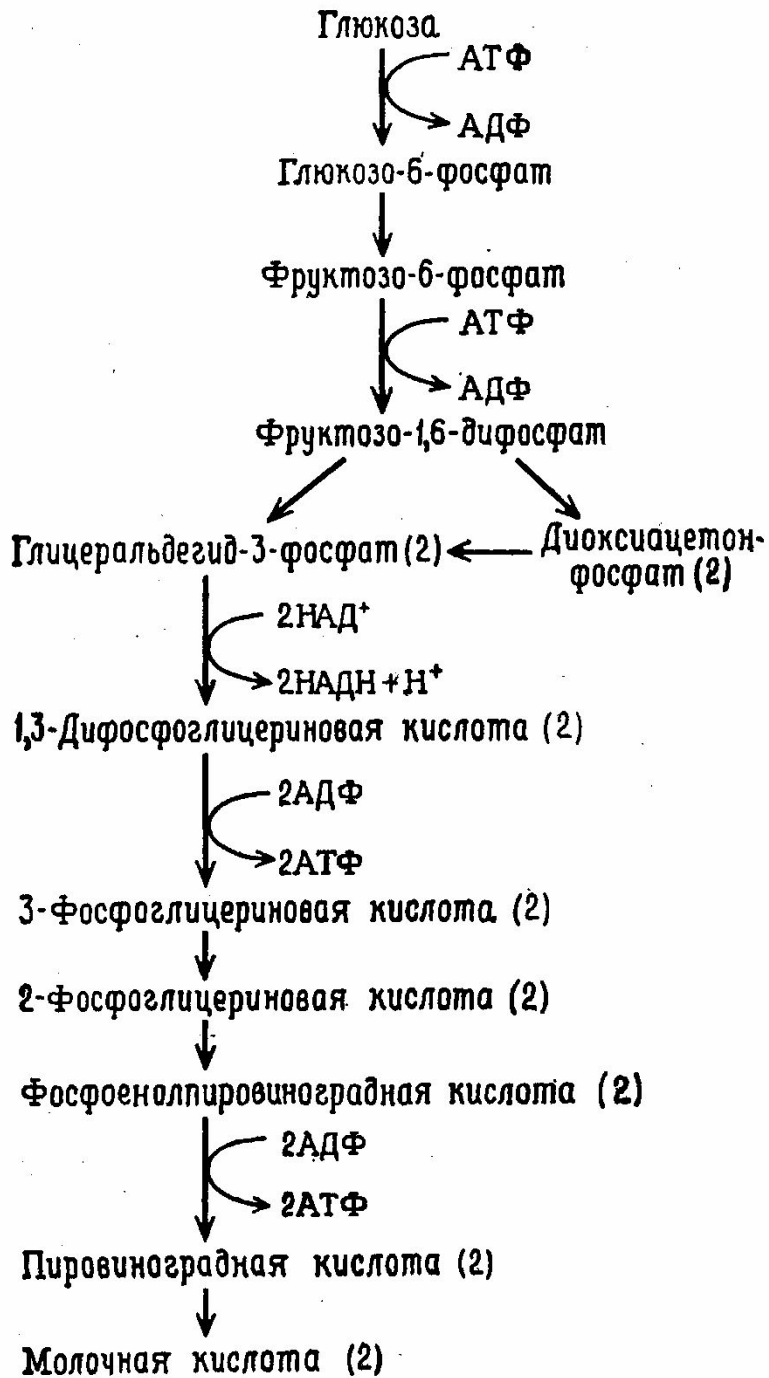
$$\Delta G^0 = 31,4 \text{ кДж/моль}$$

**КПД биологического окисления глюкозы равен:**

$$\frac{38 \cdot 31,4 \cdot 100}{2880} = 42\%$$

**С учетом физиологических составляющих КПД  $\approx 60\%$**

**Окисление глюкозы – экзергоническая реакция. Синтез АТФ – эндергоническая реакция. Энергетически они сопряжены**



## Гликолитический путь обмена

# Стандартные свободные энергии гидролиза некоторых фосфатов при pH 7<sup>a</sup>

Фосфаты	$\Delta G^{\circ'}$ , 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

<sup>a</sup> 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 тканевых ферментов липаз.**

Схема реакции	$\Delta G^0$ , ккал/моль
$\text{CoASH,}$ $\text{ATP} \rightarrow \text{RCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	
$\downarrow (1)$ $\text{RCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-SKoA}$	-0,2
$\downarrow (2)$ $\text{RCH}_2\text{-CH=CH-CO-SKoA}$	-4,2
$\downarrow (3)$ $\text{RCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CO-SKoA}$	-0,3
$\downarrow (4)$ $\text{RCH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CO-SKoA}$	-3,7
$\text{CoASH} \rightarrow \downarrow (5)$ $\text{RCH}_2\text{CO-SKoA} + \text{CH}_3\text{CO-SKoA}$	-3,0

Всего .....

-11,4

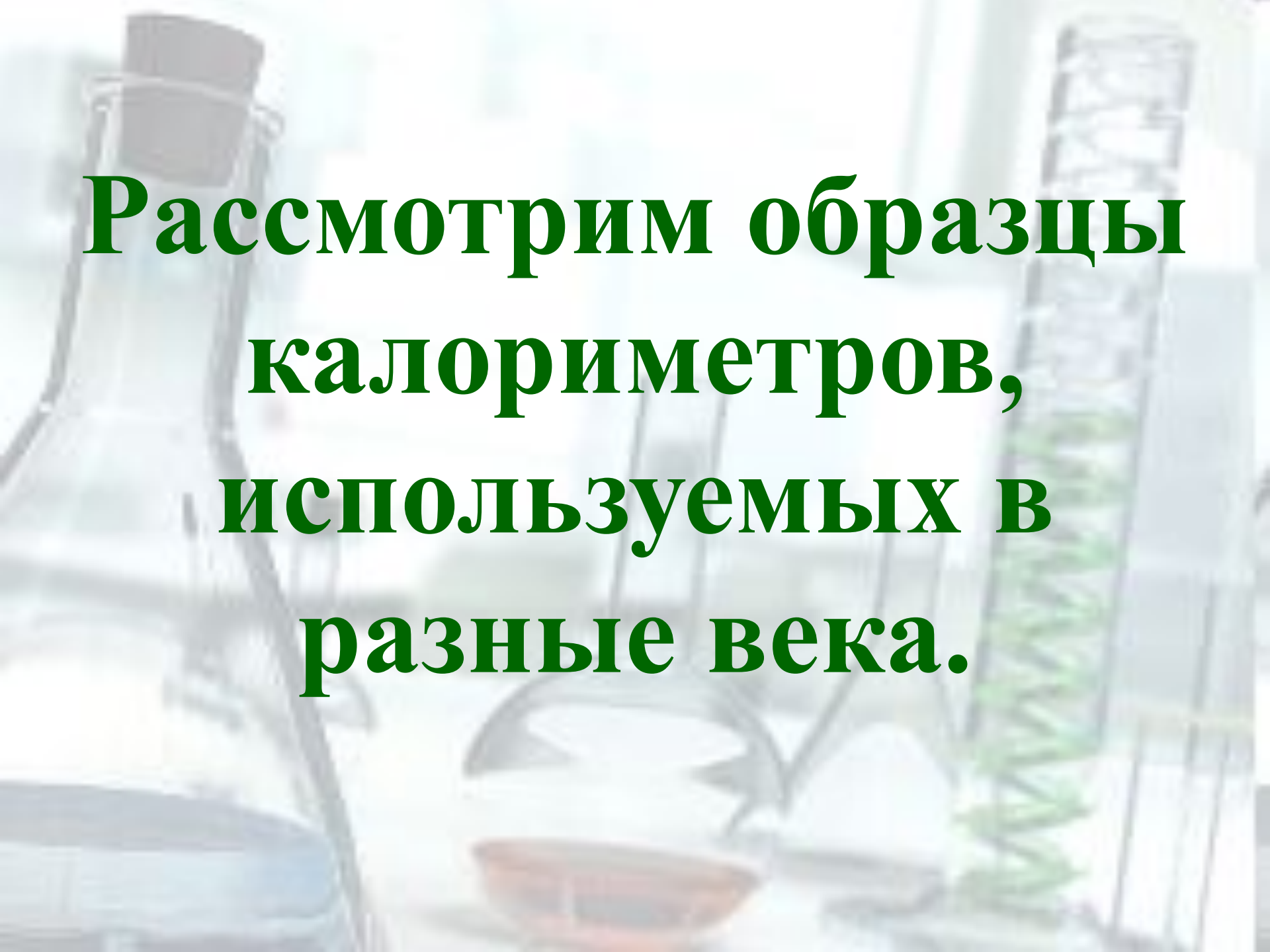
**В заключительной стадии под влиянием фермента кетотиолазы образуются ацетилкоэнзим и, новая молекула коэнзима А, вновь активированная жирной кислотой, но укороченная на 2 атома углерода.**

**На 5 стадий  $\Delta G^0 = -11,4$  ккал.**

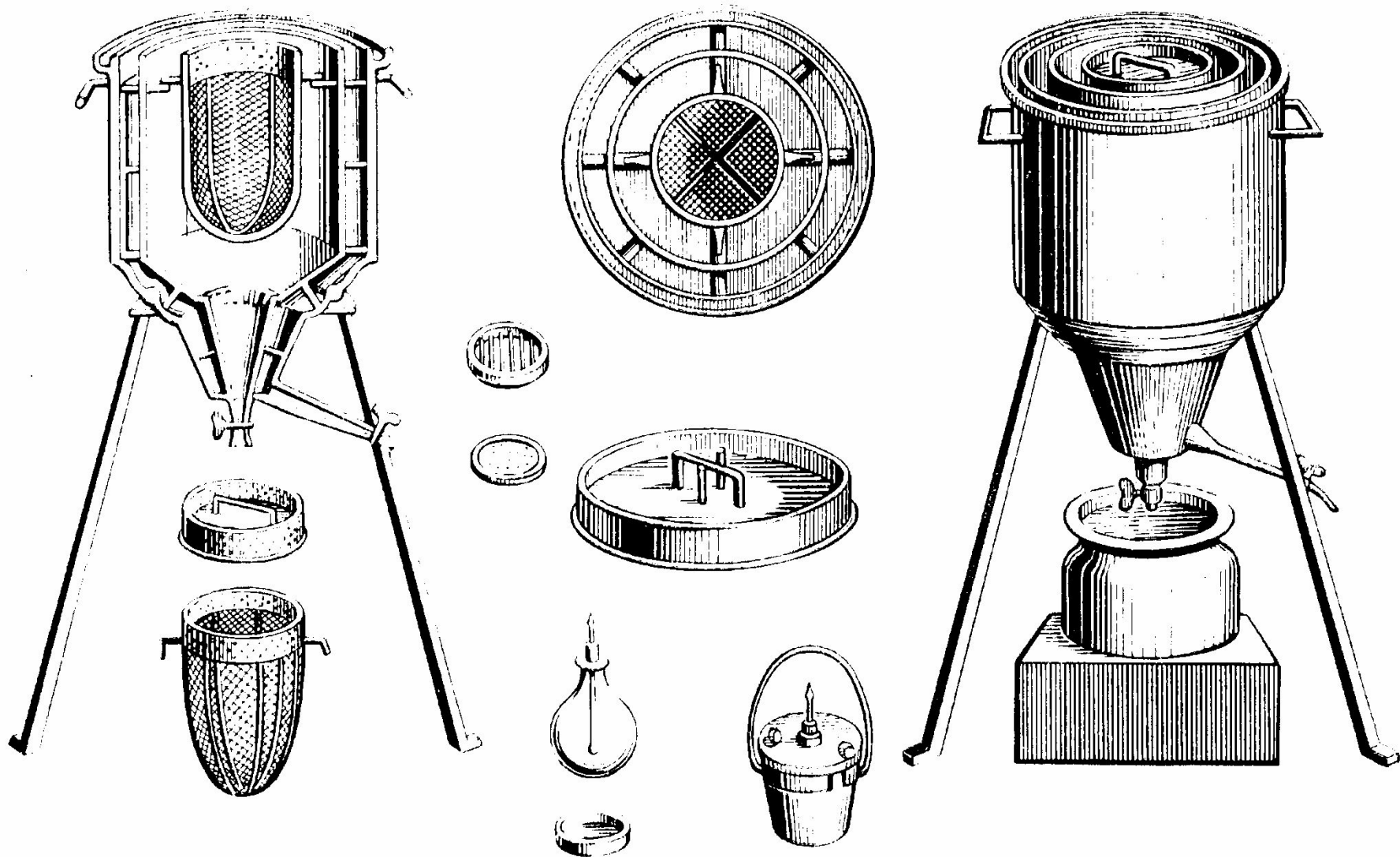
**При биосинтезе жиров – обратное направление.**

**Взаимосвязь этих 2-х основных процессов обмена имеет важное значение для баланса энергетических затрат организма**

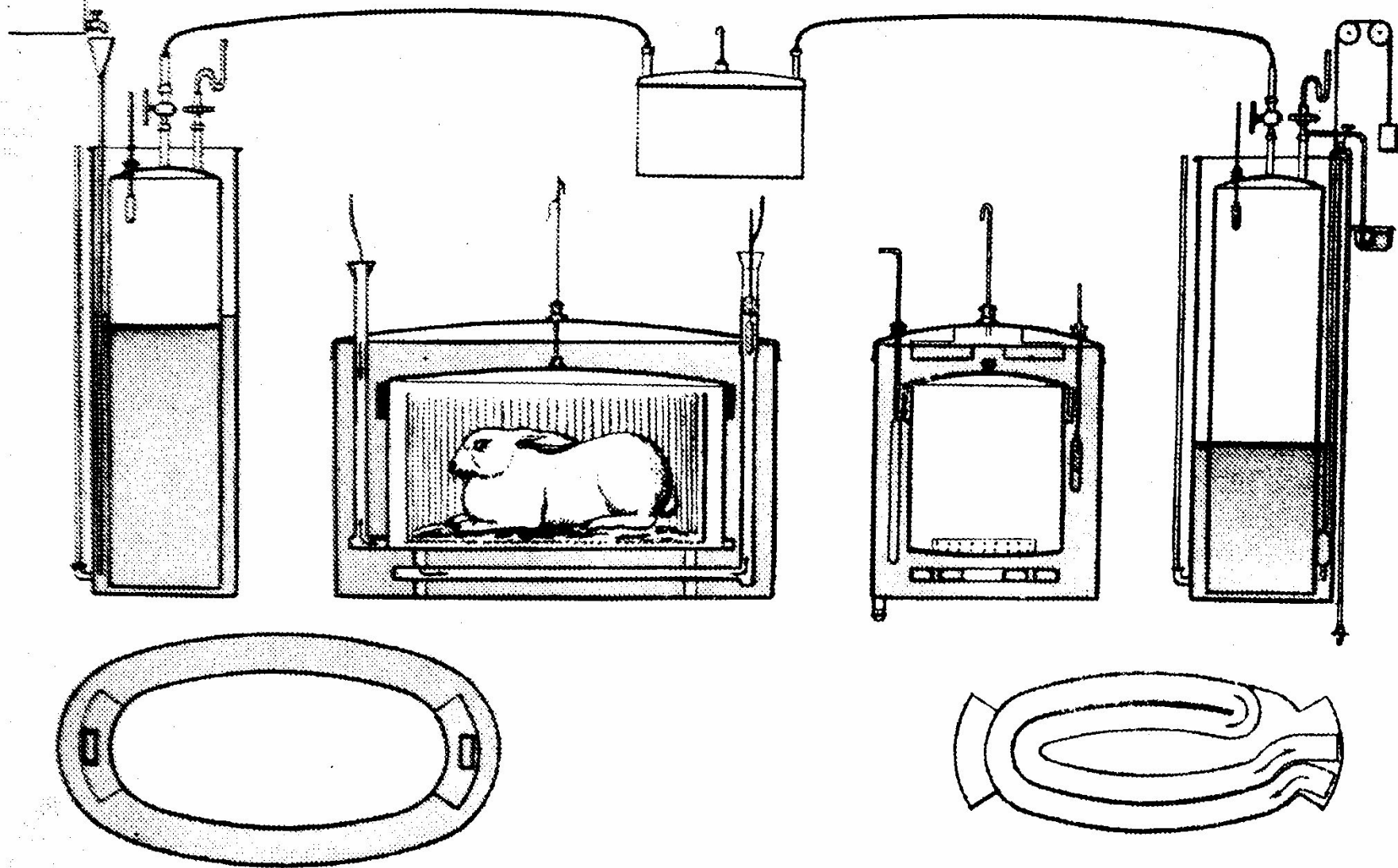




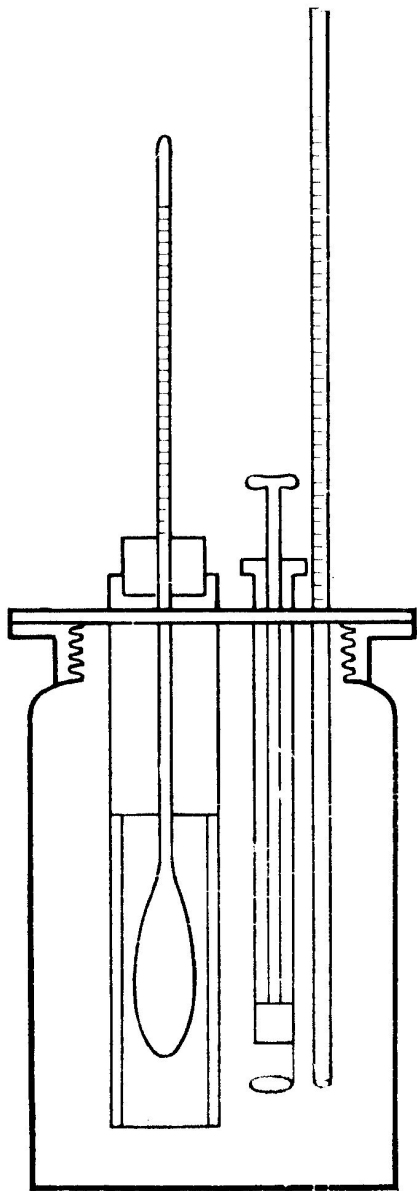
**Рассмотрим образцы  
калориметров,  
используемых в  
разные века.**



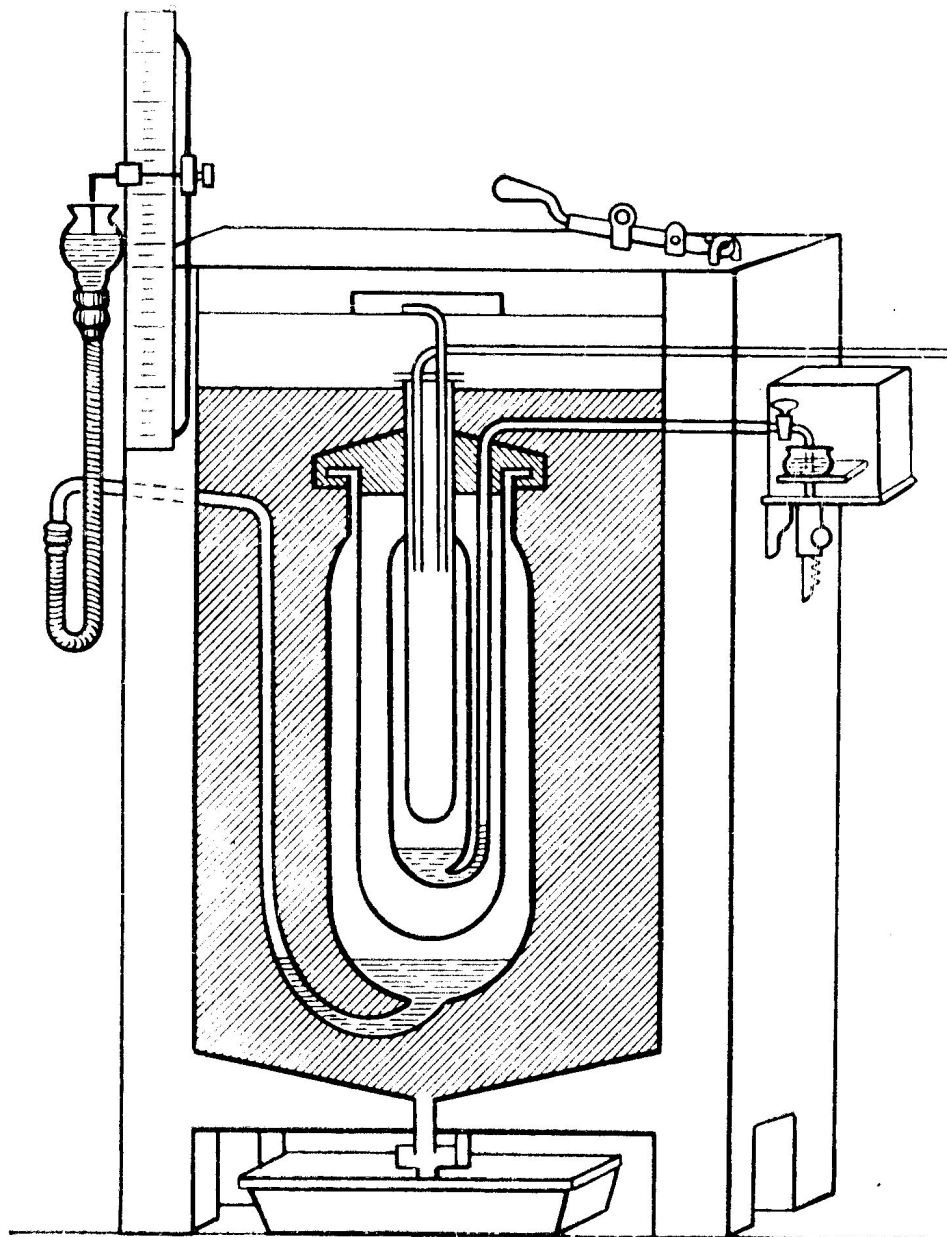
*Калориметр Лавуазье*



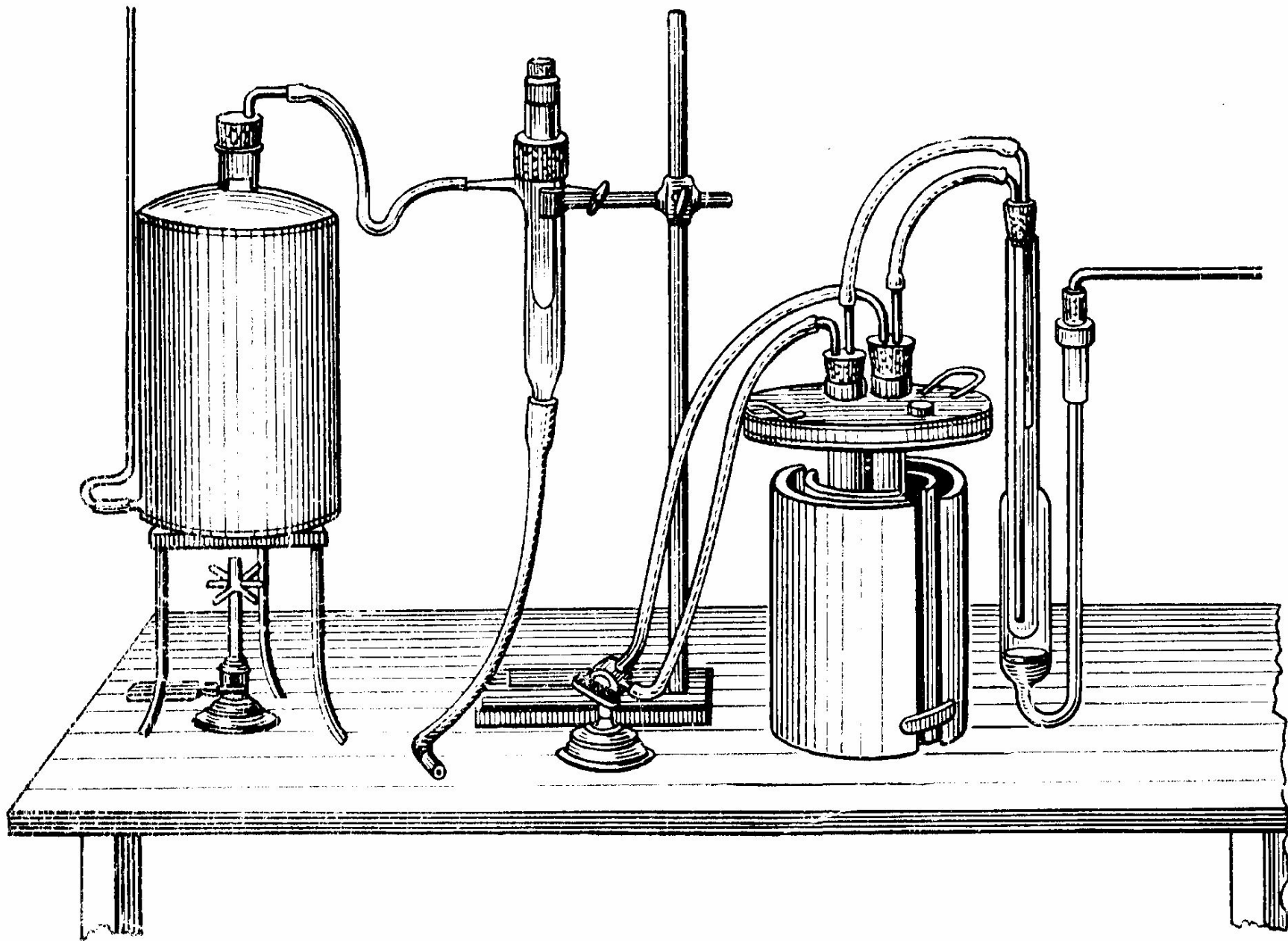
*Калориметр Дюлонга*



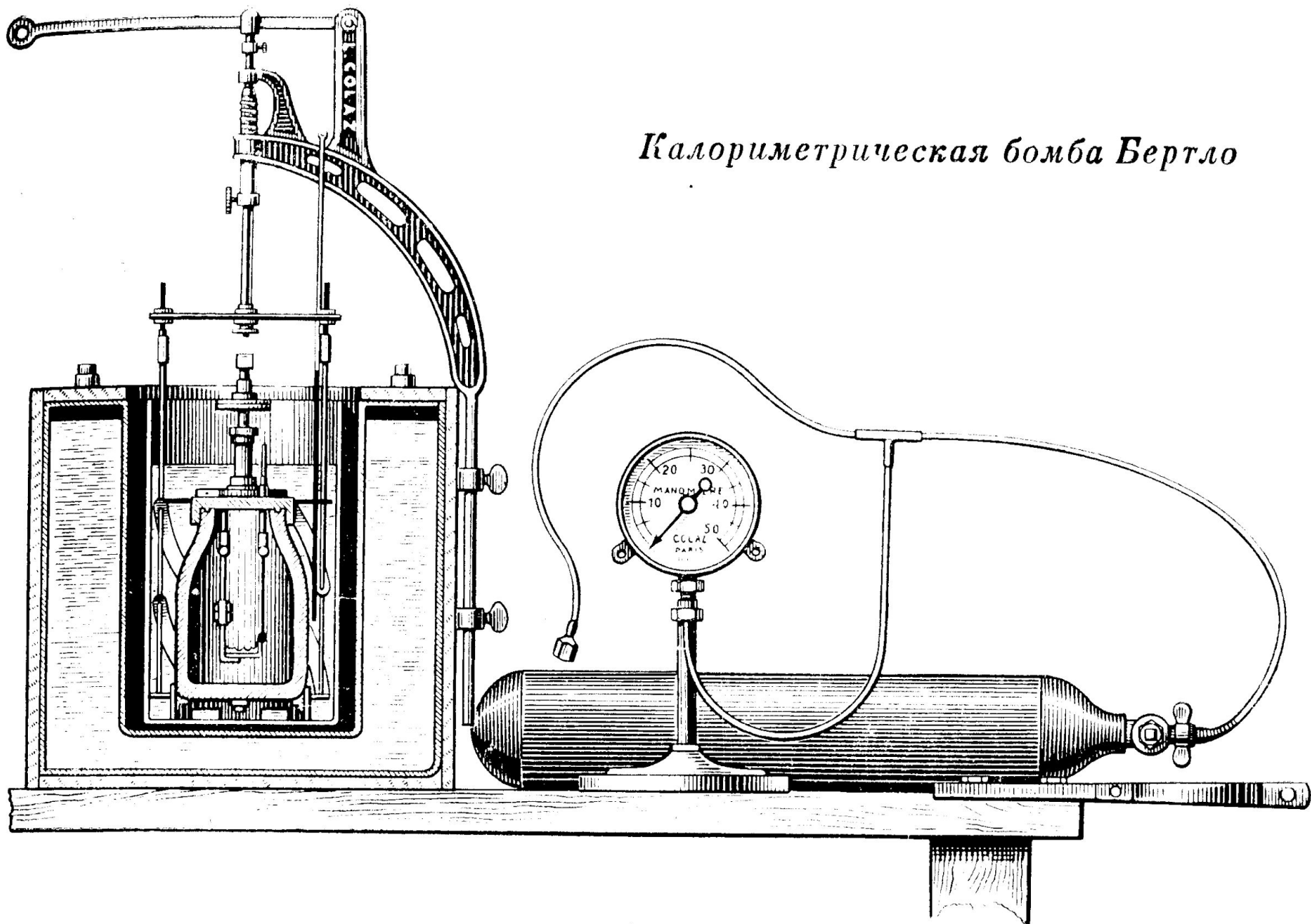
*Ледяной калориметр Германа*



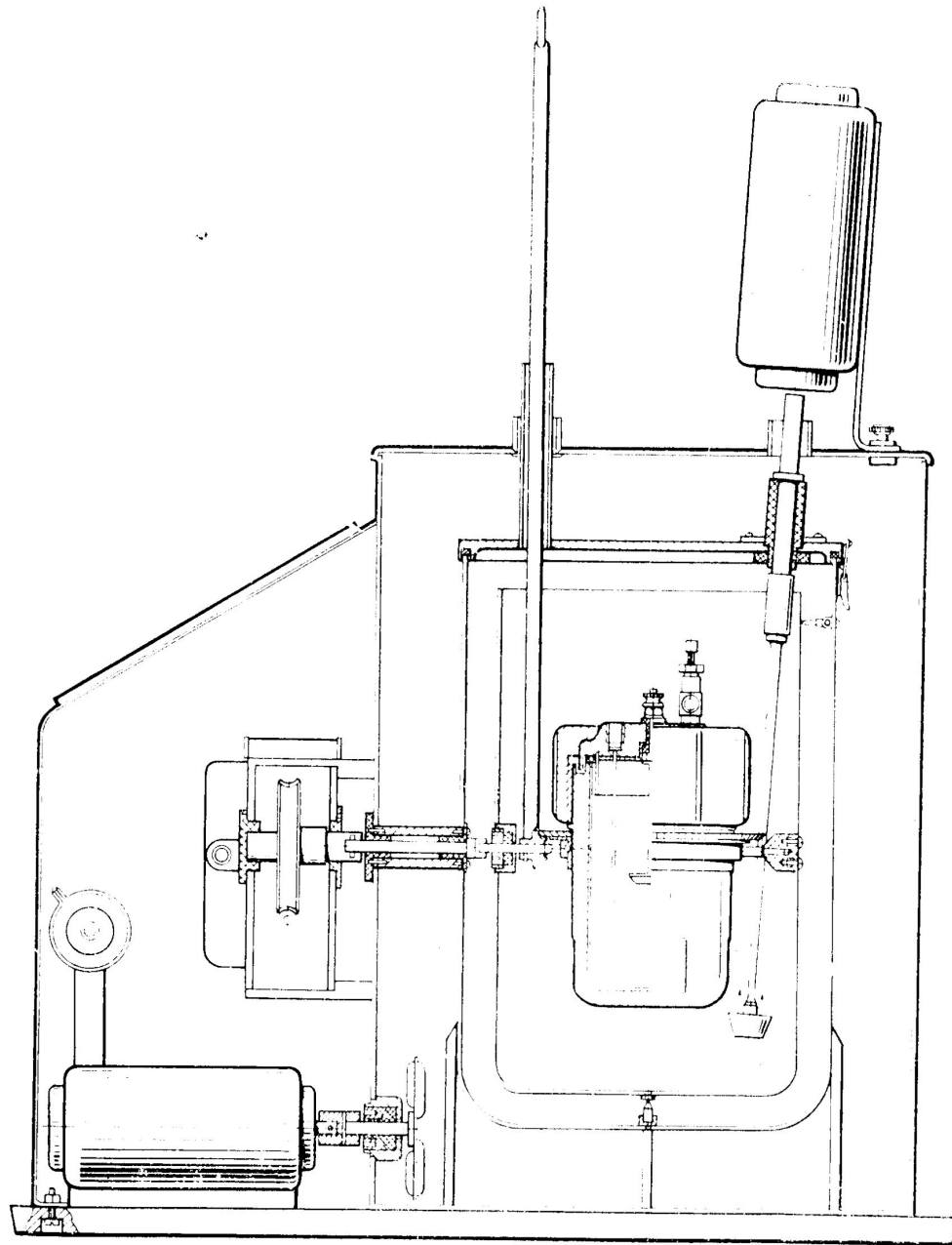
*Ледяной калориметр Тана*



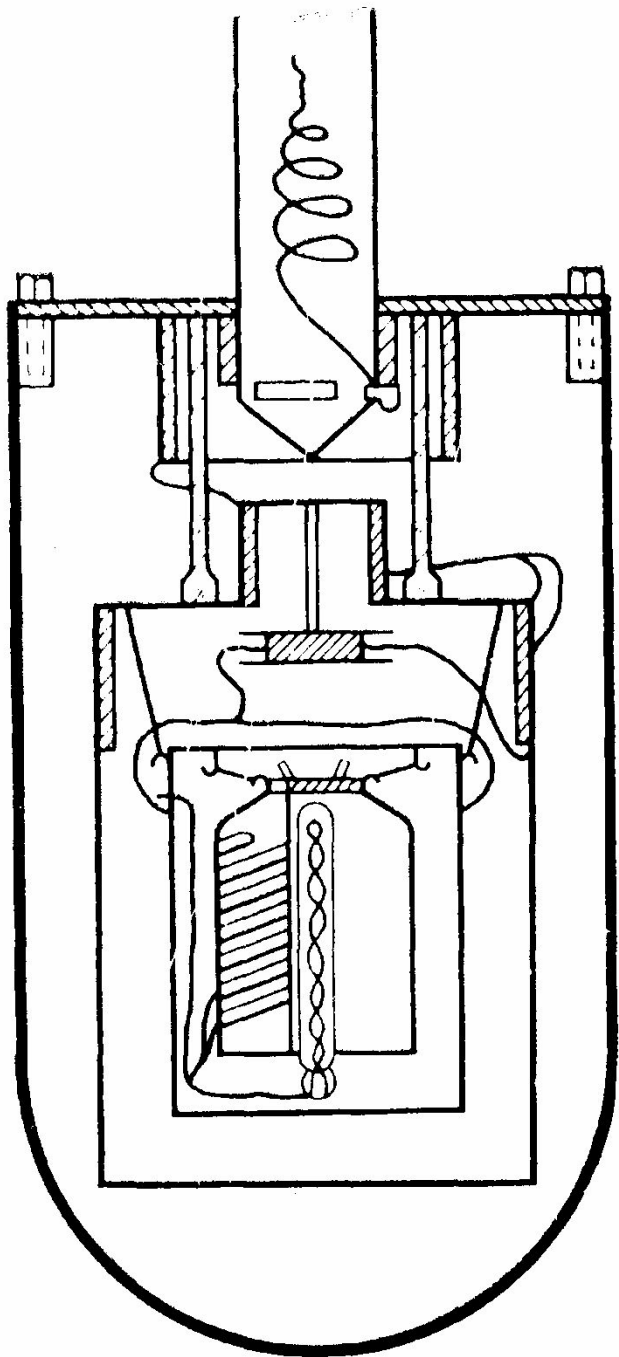
*Прибор Бунзена*



*Калориметрическая бомба Бертело*

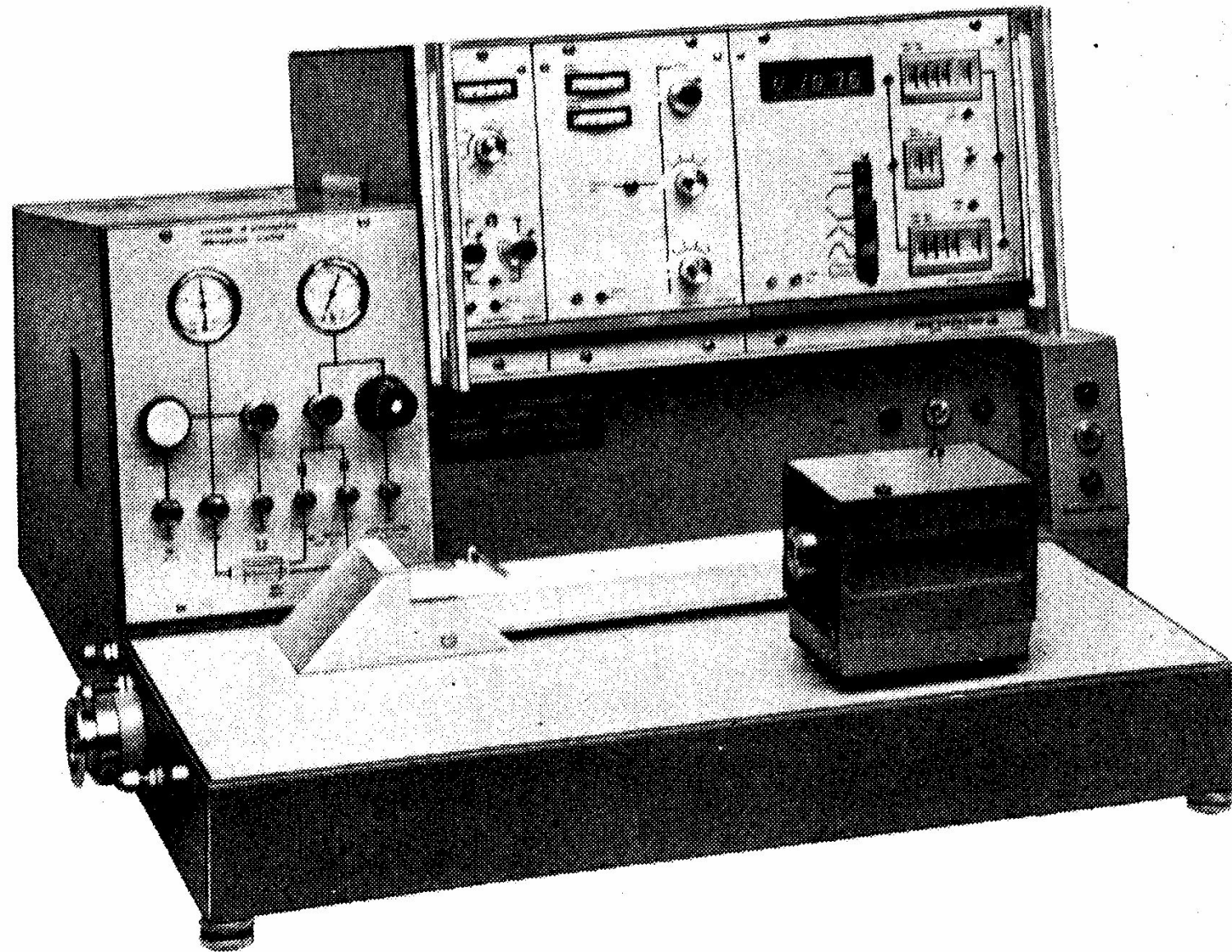


*Калориметр с вращающейся бомбой конструкции термохимической  
лаборатории МГУ*



Вакуумный адиабатический  
калориметр





**Дифференциальный сканирующий калориметр с программным управлением фирмы «СЕТАРАМ»**

**Благодарю за  
внимание**