

ТЕМА 4. Химическая термодинамика и биоэнергетика. Термохимия. Направление биохимических процессов

Цель занятия:

Формирование и систематизация знаний основных термодинамических функций (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) и умения их практического применения для энергетической характеристики физических и химических процессов, протекающих в организме, а также прогнозирования возможности, направления и глубины протекания биоэнергетических процессов в зависимости от условий. Приобретение навыков калориметрического определения теплот химических реакций.

Задачи занятия:

- 1) Сформировать и закрепить:
 - знания основных понятий термодинамики (первое и второе начала, энтальпия, энтропия, внутренняя энергия, энергия Гиббса);
 - знание сущности закона Гесса и умение применять его для термохимических расчетов теплот образования, сгорания, гидратации, нейтрализации (с использованием справочных данных);
 - навыки качественной и количественной оценки энтальпийного и энтропийного факторов при протекании химических реакций;
 - навыки расчета изменения энергии Гиббса по изменению энтальпии и энтропии и определения: а) возможности, б) направления протекания химического процесса;
 - представления о применимости основных закономерностей термодинамики к живым организмам.
- 2) Научить:
 - экспериментальному определению тепловых эффектов химических реакций.
- 3) Развить практические умения обращаться с лабораторным оборудованием, измерительными приборами, работать с кислотами и щелочами, проводить химический эксперимент, соблюдая правила техники безопасности.
- 4) Воспитать ценностное отношение к химическим объектам.

Мотивационная характеристика необходимости изучения темы:

Термодинамика является теоретической базой современной биоэнергетики - науки, изучающей закономерности накопления, хранения и использования энергии живыми системами.

Поскольку изменение энергии не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния системы, поэтому нет необходимости знать всегда истинный механизм реакций, происходящих в живых организмах (клетках). Можно их моделировать вне организма. Так, на модельных опытах, с помощью термодинамических расчетов удалось установить, что при многостадийном процессе окисления питательных веществ в организме выделяется такое же количество энергии, как и при их непосредственном

сжигании вне организма. Это позволяет установить связь между калорийностью пищи и работоспособностью организма, что лежит в основе научной диетологии. Моделирование различных биохимических процессов можно осуществлять и при температурах, отличающихся от той, при которой они протекают в организме, и используя соответствующие уравнения термодинамики можно пересчитать изменение энергии в реальных условиях.

Термохимические исследования процессов окисления различных продуктов в живых организмах необходимы не только для изучения механизмов преобразования различных веществ в энергию. Сравнение энергетики здоровых и больных клеток позволяет разработать раннюю диагностику различных заболеваний и контроль за их течением. Заболевания человека всегда сопровождаются изменением значений термодинамических параметров, характеризующих данный организм в норме. Так, возникновение и протекание заболеваний сопровождается увеличением энтропии системы. Увеличение энтропии отмечено также при развитии процессов регенерации и эмбриогенеза.

Применение основных законов термодинамики позволяет установить специфические особенности живой природы, прогнозировать направление самопроизвольного протекания процессов в организме и их глубину в зависимости от условий, предсказать возможность участия того или иного лекарственного вещества в нужной реакции, протекающей в биологической среде, и соответствующих биоэнергетических изменениях.

Знание термодинамических закономерностей и умение их применять для решения конкретных практических вопросов необходимо для изучения последующих разделов данного курса (химическая кинетика и равновесие, теория растворов, электрохимия, физико-химия поверхностных явлений), а также для изучения биохимии, физиологии и других медико-биологических и клинических дисциплин.

Вопросы для самоподготовки:

- а) Рассчитайте $\Delta H^\circ_{\text{р-я}}$ реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$, если стандартные теплоты образования (ΔH°_{298}) для NO и NO_2 соответственно равны 90 и 34 кДж/моль.
- б) Рассчитайте $\Delta H^\circ_{\text{р-я}}$ гидратации кальция хлорида до гексагидрата, если известно, что стандартные теплоты растворения в воде ($\Delta H^\circ_{\text{раств.}}$) для CaCl_2 и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляют: -75,3 и 19,1 кДж/моль соответственно.
- в) Вычислите количество теплоты, которая выделяется при полном окислении в организме 90 г глюкозы. ($\Delta H^\circ_{298} \text{ сгор.} = -2810$ кДж/моль).
- г) Вычислите стандартную энергию Гиббса процесса гидратации сывороточного альбумина при 25°C $\Delta H^\circ = -6,08$ кДж/моль; $S^\circ = -5,85$ кДж/моль. Оцените вклад энтальпийного и энтропийного фактора.
- д) Проверить, нет ли угрозы, что оксид азота (I), применяемый в медицине в качестве наркотического средства, будет окисляться кислородом воздуха до весьма токсичного оксида азота (II): $2\text{N}_2\text{O}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г})$, если

стандартное изменение энергии Гиббса образования сложных веществ из простых (ΔG°_{298}) для N_2O и $NO(g)$ соответственно равны 87 и 104 кДж/моль.

Ознакомиться с решением типовых задач (см. Н.Л.Глинка «Задачи и упражнения по общей химии» гл. V, примеры 1 – 9).

Вопросы для аудиторного контроля знаний:

Предмет и задачи химической термодинамики. Химическая термодинамика как основа биоэнергетики и медицинской химии. Системы: изолированные, закрытые, открытые. Понятие о фазе: гомогенные и гетерогенные системы. Процессы: изохорные, изобарные, изотермические, адиабатные.

Внутренняя энергия. Теплота и работа — две формы передачи энергии. Первый закон термодинамики. Изобарный и изохорный тепловые эффекты. Энтальпия.

Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Стандартные теплоты образования и сгорания. Термохимические расчеты и их использование для энергетической характеристики биохимических процессов.

Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии. Калорийность основных составных частей пищи и некоторых пищевых продуктов. Расход энергии при различных режимах двигательной активности.

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Термодинамически обратимые и необратимые процессы. Статистическое и термодинамическое толкование энтропии. Второй закон термодинамики. Расчёт стандартной энтропии на основании экспериментальных данных о зависимости теплоёмкости вещества от температуры. Критерии самопроизвольного протекания процессов и равновесного состояния изолированных систем.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики. Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Энтальпийный и энтропийный факторы. Критерии самопроизвольного протекания процессов и равновесного состояния неизолированных систем. Экзо- и эндоэргонические процессы в организме. Принцип энергетического сопряжения.

Понятие о химическом равновесии. Константа химического равновесия. Смещение химического равновесия при изменении температуры, давления и концентрации. Принцип Ле-Шателье. Уравнения изотермы и изобары химической реакции. Использование термодинамических расчётов согласно закону Гесса, второму закону термодинамики и объединённому уравнению первого и второго законов термодинамики в молекулярном и макромолекулярном докинге. Основы дизайна лекарственных соединений в рамках установления характера лиганд-рецепторных взаимоотношений согласно принципу минимума свободной энергии. Расчёт константы ингибирования. Понятие о квантовохимических расчётах, позволяющих создавать реалистические модели лигандов и рецепторов для использования в молекулярном и макромолекулярном докинге.

Тесты для проверки уровня знаний:

1. Для какого вещества теплота образования равна нулю?
А) $\text{CO}_2(\text{г})$ б) $\text{O}_2(\text{г})$ в) $\text{NH}_3(\text{г})$
2. Вычислить тепловой эффект реакции (кДж): $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{г}) + Q_x$, если известны теплоты сгорания (кДж/моль) $Q_{\text{сгор. C}_6\text{H}_6} = 3200$; $Q_{\text{сгор. C}_2\text{H}_2} = 1300$.
а) 700 б) -700 в) -1900
3. Вычислить теплоту гидратации (кДж/моль) при переходе CuSO_4 в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, если теплоты растворения CuSO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны 66,5 кДж/моль и -11,7 кДж/моль:
а) 54,8 б) 78,2 в) -78,2
4. В каком случае возможно самопроизвольное протекание реакции в обратном направлении?
а) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$ б) $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$; в) $\Delta H < 0$; $\Delta S = 0$.
5. Вычислить изменение энергии Гиббса ΔG° в кДж в реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, если даны ΔG°_{298} образования веществ в кДж/моль: $\Delta G^\circ_{\text{NO}} = 86,5$ и $\Delta G^\circ_{\text{NO}_2} = 51,8$.
а) -69,4 б) 69,4 в) -34,7

Учебно-исследовательская работа (УИРС):

"Определение теплоты реакции нейтрализации"

Цель: освоить калориметрический метод определения теплоты реакции нейтрализации, научиться оформлять результаты лабораторной работы и делать выводы.

Теплота процесса будет определяться в калориметре. Калориметр состоит из 2-х стаканов различного объема, вставленных один в другой, пробки с отверстиями для термометра, мешалки и воронки.

1. Подготовьте для работы калориметр: проведите внешний осмотр его, чтобы убедиться в исправности всех деталей; ополосните дистиллированной водой внутренний стакан.

2. Запишите в лабораторном журнале исходные данные:

Исходные данные

Масса внутреннего стакана калориметра m_1 , г
Объемы растворов реагирующих веществ V , мл
Концентрация растворов c , моль/л
Плотность растворов ρ , г/мл
Удельная теплоемкость растворов (воды) $C_m(\text{H}_2\text{O}) = 4,184 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$
Удельная теплоемкость стекла $C_m(\text{ст}) = 0,753 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$

1. Мерными цилиндрами отмерьте по 30 мл растворов сильной кислоты и сильного основания.
2. Измерьте температуру одного из растворов, например основания, непосредственно в цилиндре термометром. После этого термометр ополосните дистиллированной водой и снова вставьте в калориметр.
3. Раствор кислоты перелейте через воронку во внутренний стакан калориметра и также запишите его температуру.
4. Раствор щелочи **быстро** прилейте в калориметр к раствору кислоты и перемешайте.
5. В течение нескольких секунд наблюдайте за столбиком ртути термометра и запишите **самое высокое** показание.
6. Полученные экспериментальные данные запишите в таблицу по форме:

Измеренные и вычисленные величины	Реагирующие вещества	
	+.....	
Температура раствора кислоты T_k		
Температура раствора основания T_o		
Начальная температура опыта $T_1 = 0,5(T_k + T_o)$		
Наивысшая температура после смешения T_2		
$\Delta T = T_2 - T_1$		
Q , кДж		
ΔH_k , кДж/моль		

Обработка результатов эксперимента

Для вычисления по экспериментальным данным теплоты реакции нейтрализации рассчитайте:

- 1) общую теплоемкость калориметра C_m , учитывая теплоемкость раствора и теплоемкость внутреннего стакана:

$$C_m = C_m(\text{ст}) \cdot m(\text{ст}) + C_m(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{р-р}),$$

где $m(\text{р-р})$ – масса раствора в калориметре, вычисляемая по объему раствора и плотности (Плотность может быть принята равной 1 г/мл).

- 2) Вычислите выделившуюся в калориметре теплоту:

$$Q = C_m \Delta T.$$

Эта теплота постепенно по мере выравнивания температуры передается в окружающую среду и может быть принята равной по абсолютному значению изменению энтальпии системы (калориметра) - ΔH_k :

$$\Delta H_k = -Q.$$

- 3) Для расчета теплоты реакции ($\Delta H_{\text{р-я}}$) найденное значение теплоты пересчитайте **на 1 моль** реагирующей кислоты или основания, что соответствует 1 моль образующейся воды:

$$\Delta H_{\text{р-я}} = \frac{\Delta H_k}{n} = \frac{\Delta H_k}{cV},$$

где n – химическое количество **одного** из веществ, участвующих в реакции.

- 1) По **стандартным** теплотам образования (ΔH°_{298}) H_{ag}^+ , OH_{ag}^- и H_2O (см. практикум по общей химии с.240) рассчитайте стандартную энтальпию изученной реакции и сравните с полученным **экспериментальным** значением. Объясните вероятные причины отклонений.

Задания для самостоятельной работы:

1. Чем объясняется постоянство теплот реакций нейтрализации для разных сильных кислот и оснований и почему отличаются теплоты нейтрализации слабых кислот и слабых оснований?
2. Покажите на конкретном примере медико-биологического профиля применимость I начала термодинамики.
3. Приведите примеры реакций, при которых внутренняя энергия вещества переходит в механическую, электрическую, световую, тепловую энергию.
4. Известно, что конечными продуктами превращения белков в организме являются вода, углерода (IV) оксид и мочевины. Отличается ли теплота превращения белка в организме от теплоты сгорания белка?

5. Рассчитайте $\Delta H^\circ_{\text{р-я}}$ биохимического брожения глюкозы
$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{к}) = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж}) + 2\text{CO}_2 (\text{г})$$

используя табличные данные по теплотам сгорания вещества.

6. Оцените качественно (< 0 , > 0 , $= 0$) изменение энтропии в реакциях:
 - 1) $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{р})}$
 - 2) $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{р})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$
 - 3) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{т})} = 3\text{Ca}^{2+}_{(\text{р})} + 2\text{PO}_4^{3-}_{(\text{р})}$
7. Почему безводная соль растворяется с выделением теплоты, а кристаллогидрат - с поглощением?
8. Дайте определение понятиям: система, теплота образования, сгорания, экзо- и эндоэргонические процессы.
9. Сформулируйте закон Гесса. При каких условиях он выполняется и почему?
10. Приведите формулировки I и II начал термодинамики и их математическое выражение.
11. Могут ли самопроизвольно протекать в организме следующие биохимические процессы:
 - 1) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{глюкозо-6-фосфат} + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta G = 19,4 \text{ кДж/моль};$
 - 2) $\text{АТФ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{АДФ} + \text{неорг. фосфат} \quad \Delta G = -30,5 \text{ кДж/моль};$
 - 3) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{АТФ} \rightarrow \text{глюкозо-6-фосфат} + \text{АДФ} \quad \Delta G = -17,2 \text{ кДж/моль}$

Назовите критерии направления и предела протекания самопроизвольных процессов. Какие из приведенных в задании процессов являются эндоэргоническими? Благодаря чему эндоэргонические процессы протекают в организме?

Список литературы:

Основная:

1. Общая химия: учебное пособие / С.В.Ткачёв, В.В.Хрусталёв. – Минск: Вышэйшая школа, 2020. – гл.4 (4.1- 4.4), гл.13 (13.3).

2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для студентов мед., биол., агроп., ветеринар., экол. вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под ред. Ю. А. Ершова. – 10-е изд., перераб. и доп. - Москва: Юрайт, 2014. - глава 1, 1.1-1.5;

3. Общая и бионеорганическая химия : пособие для студентов учреждений высш. образования, обучающихся по специальностям: 1-79 01 01 «Лечебное дело», 1-79 01 02 «Педиатрия», 1-79 01 07 «Стоматология», 1-79 01 08 «Фармация» / В. П. Хейдоров [и др.] ; М-во здравоохранения Республики Беларусь, УО «Витебский гос. ордена Дружбы народов мед. ун-т» ; под ред. В. П. Хейдорова. - Витебск : [ВГМУ], 2023. – глава 1.

Дополнительная:

1. Болтromeюк, В.В. Общая химия: пособие для студентов обучающихся по специальностям 1-79 01 01 «Лечебное дело», 1-79 01 02 «Педиатрия», 1-79 01 04 «Медико-диагностическое дело», 1-79 01 05 «Медико-психологическое дело», 1-79 01 06 «Сестринское дело» / В.В. Болтromeюк. – Гродно: ГрГМУ, 2020. – 576 с.