

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ЗАНЯТИЕ N5

ТЕМА: ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И БИОЭНЕРГЕТИКИ.

Медико-биологическое значение:

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 направ-

ление 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.

Цель занятия: Формирование и систематизация знаний основных термодинамических (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.

К занятию необходимо:

1. ИЗУЧИТЬ следующие программные вопросы:

Предмет и задачи химической термодинамики. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии в организме. Химическая термодинамика как теоретическая основа биоэнергетики. 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.

Стандартная энтальпия образования, стандартная энтальпия сгорания. 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. Применение первого закона термодинамики к биосистемам. Калорийность основных составных частей пищи и некоторых пищевых продуктов. Расход энергии при различных режимах двигательной активности.

Самопроизвольные и не самопроизвольные процессы. Термодинамически обратимые и необратимые процессы. Статическое и термодинамическое толкование энтропии. Второй закон термодинамики. Стандартная энтропия. 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 неизолрированных систем. Экзо- и эндозго-нические процессы в организме.

2. РЕШИТЬ задачи (см. «Задачи и упражнения» Н.Л. Глинка N298, 300, 303).

3. ПОДГОТОВИТЬСЯ к выполнению лабораторной работы (УИРС).

Литература:

/2/, гл. 1, 1.1 - 1.5; /3/, гл. 2, 2.1 - 2.2.

/4/ гл. 1, гл. 2. /5/ часть 1, глава 1.1 - 1.6.

Учебно-исследовательская работа (УИРС):

"Определение теплоты реакции нейтрализации".

Цель. Приобрести навыки калориметрического определения теплот химических реакций и обработки данных эксперимента. Проверить зависимость теплот реакций нейтрализации от природы реагирующих кислот и оснований.

Оборудование. Калориметр, состоящий из двух стаканов различного объема (например, 0,1 и 0,25 л), вставленных один в другой, пробки с отверстиями для термометра, мешалки и воронки, мерные цилиндры – 2 шт., термометр с ценой деления 0,1°, воронка, мешалка с мотором.

Реактивы. Растворы соляной кислоты, азотной кислоты, уксусной кислоты, калия гидроксида, натрия гидроксида, аммиака с концентрацией в пределах 0,5-1 моль/л.

Выполнение эксперимента. Получите у преподавателя и запишите в лабораторный журнал задание для выполнения лабораторной работы – конкретные пары реагентов кислота – основание.

Например, определите теплоту реакций нейтрализации соляной кислоты растворами калия и натрия гидроксидов и раствором аммиака или для следующих пар кислота – основание: соляная кислота – натрий гидроксид, азотная кислота – калий гидроксид, уксусная кислота – калий гидроксид.

Подготовьте для работы калориметр: проведите внешний осмотр его, чтобы убедиться в исправности всех деталей; ополосните дистиллированной водой внутренний стакан; проверьте работу мешалки и настройте её на небольшую скорость вращения.

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) $C_m(\text{H}_2\text{O}) - 4,184 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{K})$

Удельная теплоемкость стекла $C_m(\text{ст}) - 0,753 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{K})$

Мерными цилиндрами отмерьте равные объемы растворов кислоты и основания (0,03-0,10 л, по указанию преподавателя). Температуру одного из растворов, например, основания, измерьте непосредственно в цилиндре термометром, вынутым из калориметра. После этого термометр ополосните дистиллированной водой и снова вставьте в калориметр. Раствор кислоты перелейте через воронку во внутренний стакан калориметра и также запишите его температуру. Раствор щелочи быстро прилейте в калориметр к раствору кислоты, перемешайте в течение нескольких секунд и наблюдайте за столбиком ртути термометра. Запишите самое высокое показание. Повторите опыт с этой же парой кислоты и основания. Затем проведите по два параллельных опыта с другими парами кислот и оснований. Полученные экспериментальные данные запишите в таблицу по форме:

Измеренные и вычисленные величины	Реагирующие вещества		
	HCl + NaOH	HNO ₃ + KOH	CH ₃ COOH + KOH
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_r , кДж/моль			

Обработка результатов эксперимента. Для вычисления по экспериментальным данным теплоты реакций нейтрализации сначала рассчитайте общую теплоемкость калориметра C_m , учитывая теплоемкость раствора и теплоемкость внутреннего стакана:

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

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

Затем 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):

$$\Delta H_x = -Q.$$

Для расчета теплоты реакции ΔH_{p-x} найденное значение теплоты необходимо пересчитать на 1 моль реагирующей кислоты или основания, что соответствует 1 моль образующейся воды:

$$\Delta H_{p-x} = \frac{\Delta H_x}{n} = \frac{\Delta H_x}{cV}$$

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

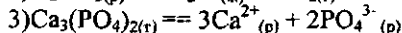
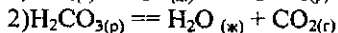
Рассчитайте стандартные энтальпии изученных реакций, используя термодинамические свойства веществ (см. [3] приложение, табл. 5), и сравните с полученными значениями. Найдите отклонения найденных значений из расчетных. Объясните вероятные причины отклонений. Укажите зависимость теплоты реакции от природы реагирующих кислот и оснований.

Вопросы для самоконтроля подготовленности к занятию **и защиты 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. Оцените качественно (< 0 , > 0 , $= 0$) изменение энтропии в реакциях:



4. Почему безводная соль растворяется с выделением теплоты, а кристаллогидрат - с поглощением?

5. Вычислите количество теплоты, которая выделяется при полном окислении в организме 90 г глюкозы.

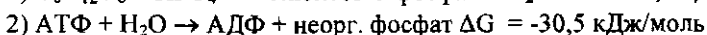
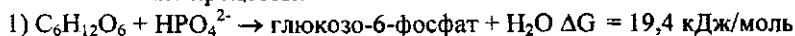
6. Вычислите стандартную энергию Гиббса процесса гидратации сывороточного альбумина при 25°C $\Delta H^0 = -6,08$ кДж/моль; $S^0 = -5,85$ кДж/моль. Оцените вклад энтальпийного и энтропийного фактора.

7. Дайте определение понятиям: система, теплота образования, сгорания, экзо- и эндоэргонические процессы.

8. Сформулируйте закон Гесса. При каких условиях он выполняется?

9. Приведите формулировки I и II начал термодинамики и их математическое выражение.

10. Могут ли самопроизвольно протекать в организме следующие биохимические процессы:



3) $C_6H_{12}O_6 + АТФ \rightarrow \text{глюкозо-6-фосфат} + АДФ \Delta G = -17,2 \text{ кДж/моль}$

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

природе, при повышении температуры человеческого тела в результате какого-либо заболевания скорость биохимических превращений в нем сильно возрастает.

Особый интерес для медиков представляет изучение кинетики ферментативных реакций, поскольку практически все реакции в организме протекают с участием биологических катализаторов-ферментов; кроме того, ферментные препараты используются в терапии многих заболеваний. Ферменты, содержащиеся в слюне (около 50), оказывают влияние на проницаемость эмали для различных веществ, в том числе и лекарственных препаратов. Например, фосфатазы, катализирующие расщепление органических эфиров фосфорной кислоты, играют важную роль в минерализации тканей зуба, а также в течении физиологических процессов в тканях полости рта.

Скоростью реакций, проходящих в организме, в значительной степени обусловлено действие различных лекарственных веществ. При хранении лекарственных препаратов протекают химические реакции, скорость которых определяет срок годности лекарств. Медицинская дисциплина "фармакокинетика" изучает закономерности всасывания лекарственных веществ в кровь, распределения их по органам и тканям, метаболизма и выведения из организма. С этой целью через определенные интервалы времени определяют содержание лекарственных препаратов и их метаболитов в различных биологических жидкостях и органах организма. На основании таких данных определяются доза и режим назначения, а также токсическое действие лекарственных веществ и других биологически активных веществ.

Изучение темы необходимо будущему врачу для успешного усвоения многих вопросов биохимии, фармакологии, физиологии, терапии.

Цель занятия: Развитие знаний и системного подхода к рассмотрению равновесных процессов, имеющих медико-биологическое значение; формирование навыков определения направления и глубины протекания химических и биохимических процессов при различных воздействиях на систему и экспериментального изучения смещения химического равновесия.

Развитие и закрепление знаний законов и основных понятий химической кинетики (скорость, константа скорости, энергия активации, порядок и молекулярность реакций); оценки влияния различных факторов на скорость протекания реакций; приобретение экспериментальных навыков изучения зависимости скорости реакции от концентрации.

К занятию необходимо:

1. ИЗУЧИТЬ следующие программные вопросы: Химическое равновесие. Обратимые и необратимые по направлению реакции. Константа химического равновесия и способы ее выражения: K_p , K_c , K_a . Предмет и основные понятия химической кинетики. Смещение химического равновесия при изменении температуры, давления и концентрации. Принцип Ле-Шателье. Уравнения изотермы и изобары химической реакции.