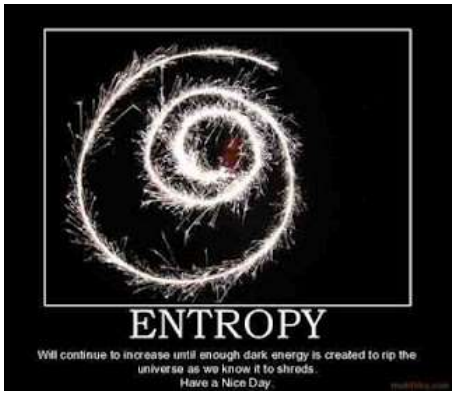
Тема: *Рівноважна термодинаміка*

План

1. Предмет термодинаміки
2. Функції стану термодинамічної системи
3. Нульове начало термодинаміки
4. Перший закон термодинаміки
5. Другий закон термодинаміки
6. Третій закон термодинаміки



Термодинамічні системи

- Відкриті ($\Delta m \neq 0$, $\Delta E \neq 0$)
- Закриті ($\Delta m = 0$, $\Delta E \neq 0$)
- Ізольовані ($\Delta m = 0$, $\Delta E = 0$)

Внутрішня енергія системи: сума кінетичних і потенційних енергій…

$$\mathbf{U = f(m, p, V, t) = const}$$

де - m – маса, p – тиск, V – об’єм, t - температура

Функції стану - мова, якою розмовляє термодинаміка

- **температура**
- **тиск**
- **внутрішня енергія**

Основні поняття функцій термодинамічного стану:

робота і теплота

$$dW = F \times dh$$

$$dW = ps\,dh = p\,dV,$$

де dV - зміна об’єу газу в циліндрі при переміщенні поршня на відстань dh, сила (F), що діє з боку газу на поршень з перетином s, F = ps, де p - тиск газу.

Сумарна робота, здійснена системою при зміні обсягу від одного значення до іншого, дорівнює сумі всіх елементарних робіт на цьому шляху.

Температура як функція стану (нульовий закон)

- Рівність температур у всіх точках є умовою рівноваги двох систем
- Якщо системи А і В та В і С знаходяться в тепловій рівновазі, то системи А і С також знаходяться в тепловій рівновазі (**закон транзитивності теплової рівноваги**)
- Для трьох систем в рівновазі існують три функціональних співвідношення
- Як шкалу температури вибирають абсолютну термодинамічну шкалу, або шкалу Кельвіна. Температура виступає як міра середньої енергії теплового руху молекул.

Перший закон термодинаміки (закон збереження енергії)

- Кількість тепла, поглинутого системою ззовні іде на збільшення її внутрішньої енергії і виконаної роботи, яка містить зусилля проти сил зовнішнього тиску по зміні об’єму системи і максимально корисну роботу, яка супроводжує хімічне перетворення:
  - $\delta Q = dU + \delta W$
  - $\delta W = pdV + \delta W_{max}$
  - $\delta Q = dU + pdV + \delta W_{max,}$

Q - тепло, W – робота, U - внутрішня енергія,

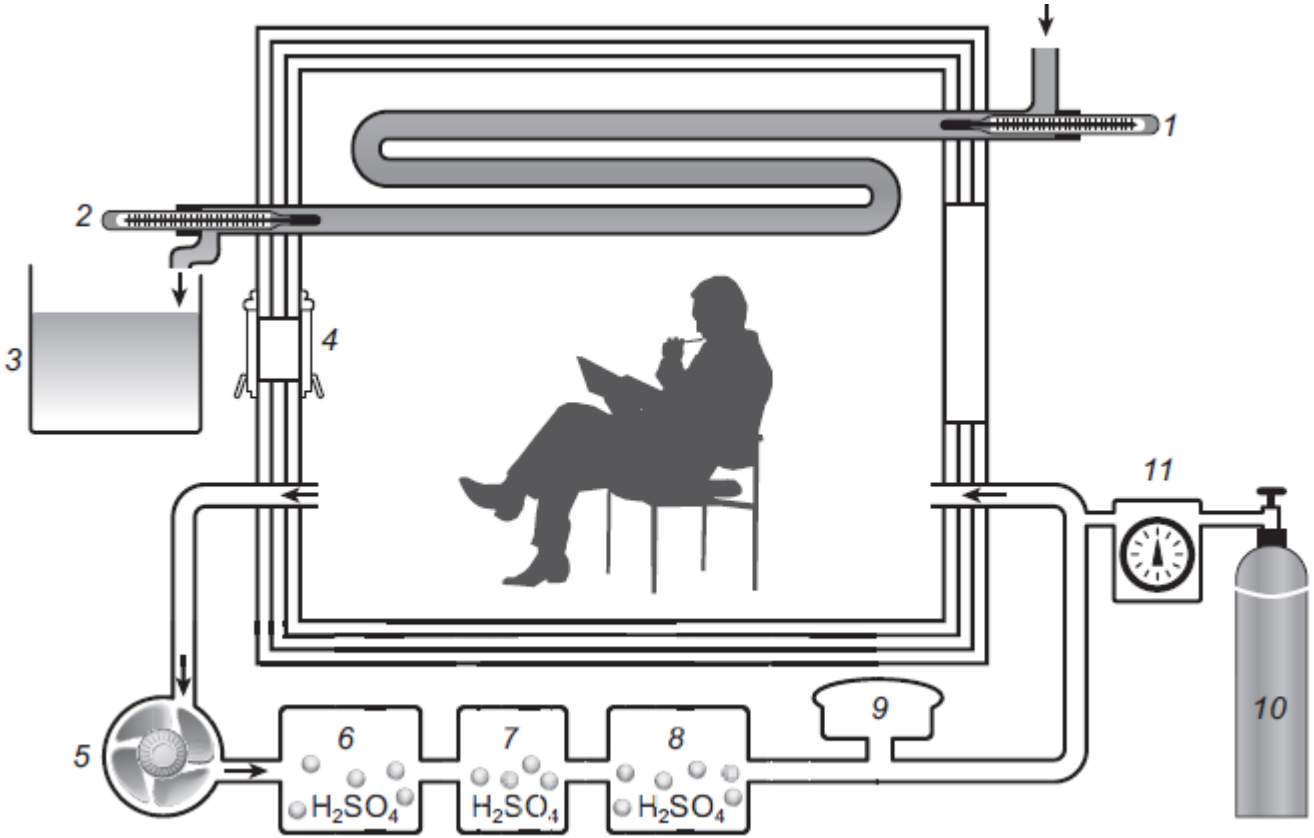
p – тиск, V – об’єм

Г. Гельмгольц,
1821 - 1894

Інші визначення Першого закону термодинаміки

- *загальна кількість енергії у Всесвіті залишається постійною за будь-якого фізичного чи хімічного перетворення;*
- *енергія може переходити з однієї форми у іншу, або передаватись з однієї ділянки у іншу, але вона не може виникнути або зникнути ;*
- *енергія не створюється і не зникає, а перетворюється з одного виду в інший.*

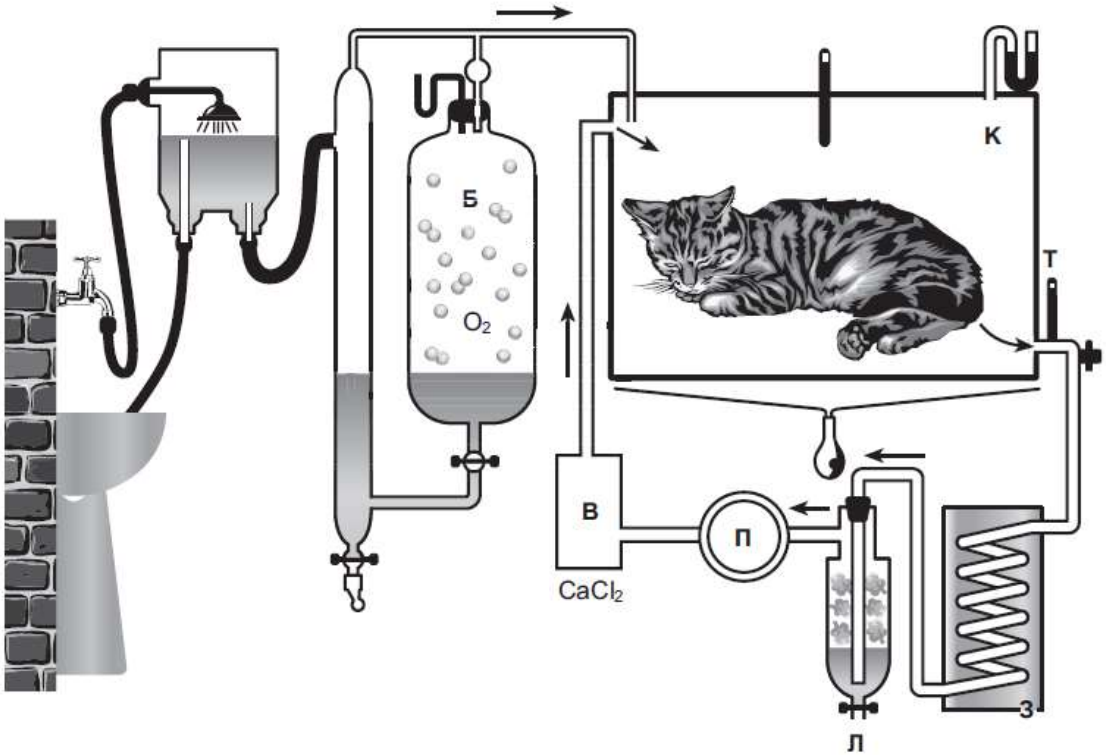
Схема калориметра Етуотера - Бенедикта



- Утворене людиною тепло вимірюється за допомогою термометрів (1, 2) по нагріванню води, яка протікає по трубках у камері. Кількість води вимірюють у баку (3). За допомогою помпи (5) повітря відкачують з камери і проганяють через баки з сірчаною кислотою (6 і 8) – для поглинання води і з натронним вапном (7) – для поглинання CO_2. Кисень подають з балона (10). Тиск у камері підтримують сталим за допомогою пристрою з гумовою мембраною (9).

Респіраторні апарати Шатерникова (А) і Дугласа (Б)

А



Б

- П – помпа, що викачує повітря з камери; З – змієвик, що охолоджує повітря; Л – колонка із лугом для поглинання CO_2; В – балон для поглинання водяного пару хлоридом кальцію. Зліва – пристрій для автоматичного подання кисню в камеру; Т – термометри.

- В горизонтальній трубці, що з’єднана із загубником, знаходяться клапани, що дозволяє вдихати атмосферне повітря і видихати повітря у мішок. На носі – зажим, що запобігає носовому диханню.

Ентальпія (H)

- Вміст тепла у реакційній системі. Цей показник відображає кількість та природу хімічних зв'язків у вихідних сполуках та продуктах реакції.
- *Екзотермічними* називають хімічні реакції, які супроводжуються вивільненням тепла. Вміст тепла у продуктах є нижчим, ніж у вихідних сполуках, а ΔH має негативне значення.
- *Ендотермічними* називають реакції, які поглинають тепло з навколишнього середовища і характеризуються позитивним значенням ΔH.

$$Q = \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV) = \Delta H$$

$$H = U + pV$$

Закон Гесса

Г.І. Гесс
(1802-1850)

- Тепловий ефект Q хімічної реакції не залежить від шляху перетворень, а визначається різницею ентальпій субстратів і продуктів реакції:
  - $Q = \Delta H = \Sigma H_i - \Sigma H_j$,

де ΣH_i – сума ентальпій продуктів, а ΣH_j – сума ентальпій субстратів.

- Якщо система переходить зі стану 1 у 2, змінюючи свій об'єм при p = const, то при цьому виконується корисна робота (наприклад, за м'язового скорочення чи активного транспорту крізь мембрану)
  - $\Delta H = Q - W_0$

Рудольф Клаузіус, 1822 - 1888

"Now, in the *second* law of thermodynamics..."

Саді Карно, 1796 - 1832

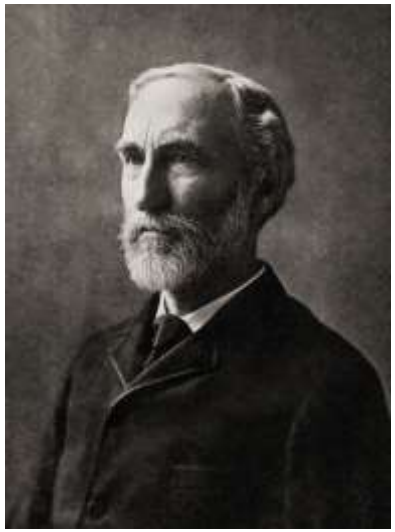
Ентропія (S)

- Кількісний показник ступеню невпорядкованості або хаотичності системи.
- Запропонований Клаузіусом (1865).
- Якщо продукти реакції менш складні за будовою і більшою мірою невпорядковані, ніж вихідні сполуки, то така реакція супроводжується зростанням ентропії.
- Визначається сумарною величиною поглинутою системою теплоти: $\mathbf{dS \geq \delta Q / T}$
- В ізольованих системах $\delta Q = 0$ і $dS \geq 0$
- Якщо підставити ентропію в вираз для першого закону термодинаміки отримаєм **співвідношення Гіббса**, яке поєднує перший і другий закон термодинаміки:

$$\mathbf{dU = T\,dS - dW}$$

Вільна енергія Гіббса (G)

- Виражає кількість енергії, необхідної для виконання роботи у ході реакції при постійних значеннях температури і тиску.
- *Екзергонічна реакція* супроводжується вивільненням енергії, а величина зміни вільної енергії ΔG має від'ємне значення.
- *Ендергонічна реакція* супроводжується зростанням вільної енергії, а величина ΔG є позитивною.



Josiah Willard Gibbs, 1839-1903

Три кількісні термодинамічні показники, які дозволяють описати зміни енергії за перебігу хімічної реакції...

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

ΔG - вільна енергія Гіббса ,
ΔH - зміна ентальпії системи,
T - абсолютна температура,
ΔS - зміна ентропії системи.

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

Третій закон термодинаміки (теплова теорема В. Нернста)

Вальтер Нернст, 1864 – 1941

- Визначає можливість визначення абсолютного значення ентропії.
- **При абсолютному нулі температури ентропія приймає значення S_0,** яке залежить від тиску, агрегатного стану і інших характеристик речовини. Цю величину можна покласти рівною нулю.
- Отже, ентропія прямує до константи при абсолютному нулі температури
- Теорема Нернста не вводить в термодинаміку нової функції стану, однак саме вона чисельно описує функції стану і є практично корисною.

Деякі фізичні константи та одиниці, що використовуються у термодинаміці

- ***Константа Больцмана***, *K = 1,382 × 10^{-23} Дж/К*
- ***Число Авогадро***, *N = 6,022 × 10^{23} $моль^{-1}$*
- ***Константа Фарадея***, *F = 96,480 Дж/В моль*
- ***Газова константа***, *R = 8,315 Дж/моль К (1,98 кал/моль х К)*
- ***ΔG*** *та* ***ΔH,*** *Дж/моль (кал /моль)*
- ***ΔS,*** *Дж/моль х К (кал/моль х К)*
- *1 кал = 4,184 Дж*
- *Абсолютна температура,* ***T*** *- Кельвін, К*
- *25° = 298К*
- *При 25^oC,* ***RT*** *= 2,479 кДж/моль (0,592 ккал/моль)*

Зміна стандартної вільної енергії реакції залежить від константи рівноваги

$$aA + bB = cC + dD,$$

де a, b, c, d – це кількість молекул A, B, C, D

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

де [A],[B],[C],[D] – це молярні концентрації вихідних сполук та продуктів реакції у точці рівноваги

Зміна стандартної вільної енергії реакції залежить від константи рівноваги

$$\Delta G = \Delta G'^{0} + RT\ ln\frac{[C][D]}{[A][B]}$$

де [A],[B],[C]і[D] – це молярні концентрації реагентів, R – універсальна газова константа, T – абсолютна температура, $\Delta G'^{0}$ – зміна стандартної вільної енергії.

За умов рівноваги коли ΔG = 0:

$$\Delta G'^{0} = -RT\ ln\frac{[C][D]}{[A][B]}$$

або

$$\Delta G'^{0} = -RT\ ln\ K'_{eq}$$

Стандартні умови для енергетичних перетворень

- pH = 7,0 (концентрація H^+ 10^{-7}M) , const
- концентрація води 55,5 M, const
- концентрація Mg^{2+} 1 мМ
- стала температура 25°C (289 K)
- сталий тиск

Співвідношення коефіцієнту рівноваги, стандартної вільної енергії та напрямку реакції за стандартних умов

When K'_{eq} is . . .	$\Delta G'°$ is . . .	Starting with all components at 1 M, the reaction . . .
>1.0	negative	proceeds forward
1.0	zero	is at equilibrium
<1.0	positive	proceeds in reverse

- Якщо $K'_{eq} = 1$, то $\Delta G'^{o} = 0$ (натуральний логарифм 1 = 0).
- Якщо $K'_{eq} > 1$, то величина зміни стандартної вільної енергії $\Delta G'^{0}$ має від'ємне значення.
- Якщо $K'_{eq} < 1$, то величина $\Delta G'^{0}$ матє позитивне значення.
- Оскільки співвідношення між $\Delta G'^{0}$ та K'_{eq} є експоненційним, навіть незначні зміни величини $\Delta G'^{0}$ будуть супроводжуватись значною зміною K'_{eq}.

Відношення між константами рівноваги та величиною зміни стандарної вільної енергії у хімічних реакцій

K'_{eq}	$\Delta G'^0$	
	кДж/моль	**ккал/моль***
10^3	-17,1	-4,1
10^2	-11,4	-2,7
10^1	-5,7	-1,4
1	0,0	0,0
10^{-1}	5,7	1,4
10^{-2}	11,4	2,7
10^{-3}	17,1	4,1
10^{-4}	22,8	5,5
10^{-5}	28,5	6,8
10^{-6}	34,2	8,2

* 1 ккал = 4,184 кДж

Розрахунок зміни стандартної вільної енергії

- Глюкозо-1-фосфат (Г-1-Ф)→глюкозо-6-фосфат (Г-6-Ф)
- Фосфоглюкомутаза
- Склад кінцевої суміші у стані рівноваги за 25°С і pH 7,0 завжди буде однаковим: 1 мМ Г-1-Ф і 19 мМ Г-6-Ф
- $K'_{eq} = \frac{[\text{Г}-\mathbf{6}-\text{Ф}]}{[\text{Г}-\mathbf{1}-\text{Ф}]} = \frac{\mathbf{19}\ \text{мМ}}{\mathbf{1}\ \text{мМ}} = 19$
- $\Delta G'^{0} = -RT\ ln\ K'_{eq}$ = - (8315 Дж / моль × К)(298 К)(ln 19) =

= - 7296 Дж / моль = - 7,3 кДж / моль

Зміни стандартної вільної енергії деяких реакцій при pH 7,0 і 25°C (298 K)

	$\Delta G'^0$	
Тип реакції	**кДж/моль**	**ккал/моль**
Реакції гідролізу		
Ангідриди кислот		
Оцтовий ангідрид + $H_2O \rightarrow$ 2 ацетат	-91,1	-21,8
АТФ + $H_2O \rightarrow$ АДФ + $Ф_н$	-30,5	-7,3
АТФ + $H_2O \rightarrow$ АМФ + $ФФ_н$	-45,6	-10,9
$ФФ_н + H_2O \rightarrow 2Ф_н$	-19,2	-4,6
УДФ-глюкоза + $H_2O \rightarrow$ УМФ + глюкоза –1-фосфат	-43,0	-10,3
Ефіри		
Етилацетат + $H_2O \rightarrow$ АМФ + $ФФ_н$	-19,6	-4,7
Глюкозо-6-фосфат + $H_2O \rightarrow$ глюкоза + $Ф_н$	-13,8	-3,3
Аміди і пептиди		
Глутамін + $H_2O \rightarrow$ глутамат + NH_4^+	-14,2	-3,4
Гліцилгліцин + $H_2O \rightarrow$ 2 гліцин	-9,2	-2,2
Глікозиди		
Мальтоза + $H_2O \rightarrow$ 2 глюкоза	-15,5	-3,7
Лактоза + $H_2O \rightarrow$ глюкоза + галактоза	-15,9	-3,8
Перегрупування		
Глюкозо-1-фосфат $\rightarrow$ глюкозо-6-фосфат	-7,3	-1,7
Фруктозо-6-фосфат $\rightarrow$ глюкоза –6-фосфат	-1,7	-0,4
Відщеплення води		
Малат $\rightarrow$ фумарат + H_2O	3,1	0,8
Окиснення молекулярним киснем		
Глюкоза + $6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	-2840	-686
Пальмітат + $23O_2 \rightarrow 16\ CO_2 + 16\ H_2O$	-9770	-2338

(c) Babsky

Зміни стандартної вільної енергії є адитивними

$$\Delta G'^{0}_{сум} = \Delta G'^{0}_{1} + \Delta G'^{0}_{2}$$

1. Фруктозо-1-фосфат (Фр-1-Ф) + $Ф_н$ →
→ фруктозо-1,6-дифосфат (Фр-1,6-Ф) + H_2O
($\Delta G'^{0}_{1}$ = 16,3 кДж / моль)
2. АТФ + H_2O → АДФ + $Ф_н$ ($\Delta G'^{0}_{2}$ = - 30,5 кДж / моль)
3. Фр-1-Ф + АТФ → Фр-1,6-Ф + АДФ
($\Delta G'^{0}_{сум}$ = - 14,2 кДж / моль)

Константу рівноваги сумарної реакції розраховують як добуток величин K'_{eq} кожної реакції

- $K'_{eq_1} = \frac{[\text{Фр}-\mathbf{1,6}-\text{Ф}]}{[\text{Фр}-\mathbf{6}-\text{Ф}][\text{Ф}_\text{н}]}$ = 1,27 × 10^{-3} M
- $K'_{eq_2} = \frac{[\text{АДФ}][\text{Ф}_\text{н}]}{[\text{АТФ}]}$ = 2 × 10^{5} M
- $K'_{eq_{\text{сум}}} = \frac{[\text{Фр}-\mathbf{1,6}-\text{Ф}][\text{АДФ}][\text{Ф}_\text{н}]}{[\text{Фр}-\mathbf{6}-\text{Ф}][\text{АТФ}]}$ = $(K'_{eq_1}) \times (K'_{eq_2})$ = **2,54 × 10^{2} M**

Рекомендована література по темі “Рівноважна термодинаміка”

1. **Atkins, P.W.** (1984) The second Law, Scientific American Books, Inc., New York. *Добре ілюстроване і просте пояснення основ другого закону термодинаміки та його застосування.*
2. **Bergethon, P.R.** (1988) The Physical Basis of Biochemistry, Springer Verlag, New York. *Загальний підручник з фізичної біохімії, у якому детально розглянуто прикладні аспекти застосування законів термодинаміки у біохімії.*
3. **Harold, F.M.** (1986) The Vital Force: A study of Bioenergetics, W.H. Freeman and Company, New York. *Зрозумілий аналіз термодинаміки біологічних процесів.*
4. **Harris, D.A.** (1995) Bioenergetics at a Glance, Blackwell Science, Oxford. *Короткий виклад клітинної енергетики зі вступним розділом, присвяченим термодинаміці.*
5. **Morovitz, H.J.** (1978) Foundations of Bioenergetics, Academic Press, Inc., New York. *Стисле роз’яснення термодинаміки біологічних процесів.*