

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
на тему “Основи хімічної термодинаміки і
біоенергетики”
з курсу “Біофізична і біоорганічна хімія”
для студентів спеціальності 7.110101
денної форми навчання

Суми Вид-во СумДУ 2001

У ході хімічних перетворень відбуваються якісні зміни, за яких одні речовини перетворюються в інші, руйнуються хімічні зв'язки у вихідних речовинах і утворюються нові в кінцевих продуктах перетворення. При цьому відбувається виділення чи поглинання енергії, змінюється порядок розміщення частинок (атомів, молекул, іонів). Тісний взаємозв'язок між перетвореннями та енергетичними ефектами, які їх супроводжують, характерний для всіх процесів, що відбуваються в природі.

Під час обміну речовин (метаболізму), який відбувається в живому організмі, безперервно протікає величезна кількість пов'язаних між собою хімічних реакцій, які супроводжуються процесами обміну енергії й речовин. У результаті цього організм отримує енергію для життя, зростання та відтворення. Цей процес є найбільш характерною ознакою життя і з його закінченням припиняється і життя.

Метаболізм поєднує два безперервно пов'язані між собою напрямки – катаболізм та анаболізм. До катаболізму (дисиміляція) належать реакції розпаду складних хімічних речовин, які надходять до організму переважно з їжею, на прості речовини – H_2O , CO_2 та ін. з виділенням енергії. Анаболізм (асиміляція) – це синтез з простих молекул складних, необхідних для утворення та оновлення структурних елементів живого організму. Ці реакції потребують витрат енергії.

Ранній період розвитку організму людини характеризується більш інтенсивними процесами анаболізму, в похилому віці домінують процеси катаболізму, і тому виникає поступове зменшення потенційної енергії в організмі.

Термодинаміка – наука про взаємоперетворення енергії, яка вивчає закони цих перетворень, а також можливість і спрямованість спонтанного протікання різних процесів. Хімічна термодинаміка вивчає хімічні реакції та фізико-хімічні процеси за допомогою термодинамічних

методів, а також залежності термодинамічних речовин від їх складу, агрегатного стану і зовнішніх параметрів – температури, тиску та ін.

1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ, ЯКІ ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ У ХІМІЧНІЙ ТЕРМОДИНАМІЦІ

Системою називають будь-яку сукупність речовин, відділених від зовнішнього середовища певною поверхнею поділу – реальною (наприклад, стінки судин, мембрани та ін.) чи уявною, умовною. Якщо система обмінюється з навколишнім середовищем речовиною та енергією, то вона називається відкритою (наприклад, людський організм). Якщо система не взаємодіє з навколишнім середовищем, тобто не обмінюється ні енергією, ні речовиною, її називають ізольованою. Важливо відзначити, що реальні системи можуть наближатися до понять цих систем, але повністю не збігаються з їх означеннями.

Термодинамічні процеси, які протікають в системі, можуть бути і оборотними і необоротними. Система, в якій протікають довільні процеси (не зазнає дії ззовні) і яка з часом не змінюється, називається **рівноважною системою**, а параметри, за яких спостерігається цей стан, – **рівноважними**. Фізичні параметри : T , P , V , концентрація, які характеризують стан системи, називають термодинамічними.

Якщо система однорідна і не має поверхонь розділу між частинами системи, які відрізняються фізико-хімічними властивостями, то вона називається **гомогенною**. Система, що складається з окремих частин (фаз), які різняться властивостями і мають поверхню поділу, називається **гетерогенною**. Таким чином, гомогенна система складається з однієї фази, гетерогенна - з двох та більше. Наприклад: двофазна система – вода-пар, трифазна лід-вода-пар.

2 ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ РЕАКЦІЙ

Енергетичний ефект хімічної реакції виникає як наслідок змін у системі внутрішньої енергії, яка складається з енергії руху та взаємодії складових частин системи (молекул, атомів, електронів та ін.) Так, під час переходу якоїсь системи з стану 1 в стан 2 за рахунок поглинання тепла Q поглинута теплота використовується на заміну внутрішньої енергії системи ΔU та виконання роботи A проти зовнішніх сил (перший закон термодинаміки).

$$Q \rightarrow 1 \rightarrow 2$$

$$\begin{array}{ccc} V_1 & V_2 & \Delta V = V_2 - V_1 \\ U_1 & U_2 & \Delta U = U_2 - U_1 \end{array}$$

$$Q = (U_2 - U_1) + A = \Delta U + A.$$

Це рівняння справедливе також і для закону збереження енергії: сума змін внутрішньої енергії та роботи досконалої системи (чи надсистеми) дорівнює поглинутій (чи виділеній) нею теплоті.

Хімічні процеси, що протікають в живих організмах, а також більшість хімічних реакцій у рідкій фазі проходять при сталому тиску (p -const), тобто є ізобарними процесами. У таких хімічних реакціях під роботою розуміють роботу зовнішнього (атмосферного) тиску, і вона дорівнює добутку тиску P на зміну об'єму системи ΔV при переході системи із стану 1 в стан 2 :

$$Q_p = \Delta U + A = \Delta U + P(V_2 - V_1) = \Delta U + p\Delta V.$$

Таким чином, тепловий ефект при ізобарно-ізотермічному процесі (T, P -const) буде дорівнювати

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Позначимо $U + pV = H$, тоді $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$. Величину H називають ентальпією, інколи її називають теплоємністю.

Таким чином, і тепловий ефект реакції, що відбувається в ізобарно-ізотермних умовах, дорівнює змінам ентальпії системи. В екзотермічних реакціях $\Delta H < 0$, в ендотермічних $\Delta H > 0$.

Для порівняння енергетичних ефектів різних процесів розрахунки звичайно відносять до 1 моль речовини в стандартних умовах: тиск 101,325 кПа, температура 25⁰С (298,15К). Стандартні теплові ефекти позначаються ΔH_{298} і виражаються в кДж.

Хімічні реакції, в яких зазначені тепловий ефект реакції і фазовий стан речовини (г - газовий, р - рідкий, т - твердий, к - кристалічний, р - розчинний), називають **термохімічними**.

Термохімічні розрахунки проводять, використовуючи стандартні ентальпії утворення речовин. Ентальпія утворення – це тепловий ефект реакції утворення речовини із простих речовин у стандартних умовах позначається $\Delta H^0_{\text{утв}298}$. Стандартні ентальпії утворення простих речовин (H_2 , O_2 , C та ін.) дорівнюють нулю.

Стандартні ентальпії складних речовин беремо з довідкової літератури.

В основі термохімічних розрахунків лежить закон Гесса (основний закон термохімії): “Тепловий ефект реакції залежить тільки від природи і стану початкових речовин та кінцевих продуктів і не залежить від умов протікання реакції”.

Закон Гесса дозволяє, з одного боку, розраховувати теплові ефекти процесів, для яких не існують експериментальні дані або які неможливо здійснити, з іншого боку, виконувати математичні дії з термохімічними рівняннями: додавати, віднімати, множити і т.д.

Із закону Гесса випливають положення, які широко використовуються при обчисленні теплових ефектів реакції та дозволяють розв'язувати практичні завдання :

а) тепловий ефект хімічної реакції $\Delta H_{x.p}$ дорівнює сумі ентальпії утворення продуктів реакції $\Sigma \Delta H^{кін}$ з відніманням суми ентальпій утворення початкових речовин $\Sigma \Delta H^{поч}$ з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції

$$\Delta H_{x.p} = \Sigma \Delta H^{кін}_{утв} - \Sigma \Delta H^{поч}_{утв} ;$$

б) теплота (стандартна ентальпія) утворення органічної речовини дорівнює різниці між теплою горіння простих речовин, з яких вона може бути одержана (-С-графіт, $H_2(g)$, $CO_2(g)$, $N_2(g)$ і т.п.), та теплоти згорання самої речовини.

Отже, знаючи, що кінцевими продуктами згорання для органічних речовин є H_2O , $CO_2(g)$, $SO_2(g)$, $N_2(g)$ і т.п., а також їх теплоти утворення, можна розрахувати теплоту утворення даної сполуки. При цьому необхідно пам'ятати, що теплоти згорання С(графіт), $H_2(g)$ та S дорівнюють теплотам утворення $CO_2(g)$, $H_2O(p)$ та $SO_2(g)$, а теплоти утворення $N_2(g)$, галогенів (Cl_2 , Br_2 і т.д.) дорівнюють нулю.

3 НАПРЯМОК ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Одні процеси протікають самі по собі, для протікання інших необхідні деякі умови. Наприклад, гаряче тіло спонтанно охолоджується, але спонтанно не нагрівається, залізо спонтанно руйнується, зазнає корозії, але спонтанно з іржі не відновлюється. Всі процеси, що протікають спонтанно, реалізуються під впливом двох одночасно діючих основних чинників:

- а) прагнення системи до досягнення мінімуму енергії, до передачі енергії, зменшення H ;
- б) прагнення системи до максимального безладу, хаосу в результаті зміни упорядкованості розміщення частин відносно одна одної. Тенденція до безладу, хаосу оцінюється змінами енергії ΔS (розмірність – Дж/моль ·К). Другий принцип термодинаміки – ентропія ізольованої системи зростає в необоротному процесі.

$$\Delta S > 0.$$

Ентропія – функція, що характеризує неупорядкованість стану системи:

$$S = \frac{R}{N_0} \ln W,$$

де: S – ентропія; R – універсальна газова стала; N_0 – число Авогадро; W - термодинамічна імовірність стану (число мікростанів, що відповідають даному макростану).

Враховуючи, що ентропія - міра безладу, вона збільшується із збільшенням рухів частинок при нагріванні, випарюванні, при розриві зв'язків між атомами, молекулами і т. ін.; процеси, пов'язані з упорядкуванням системи (конденсація, кристалізація, полімеризація і т.ін.), ведуть до зменшення ентропії.

На рис.1 показано зміну ентропії речовини при нагріванні. Різке зростання ентропії відповідає процесам плавлення, кипіння та переходу речовини в газоподібний стан, оскільки при цьому відбувається різка зміна упорядкованості системи.

При переході системи з більш упорядкованого стану в менш упорядкований: ентропія збільшується ($\Delta S > 0$). І навпаки, при переході системи з менш упорядкованого

стану в більш упорядкований ентродія системи зменшується ($\Delta S < 0$).

Оскільки ентродія зростає із підвищенням температури, то міру стану “безладу” можна якісно виразити добутком $T \cdot \Delta S$.

Ентродія є функцією стану, тобто зміна ентродії ΔS залежить тільки від початкового S_1 і кінцевого S_2 станів системи і не залежить від шляху процесу.

S

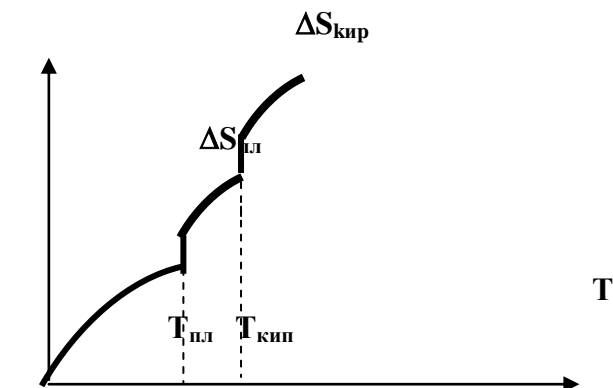


Рисунок 1 – Зміна ентродії речовини при її нагріванні

$$\Delta S_{x,p} = \Sigma S^0_{\text{кін}} - \Sigma S^0_{\text{поч}}$$

Отже рушійна сила хімічних процесів складається з двох прямо протилежних чинників:

- 1) прагнення до зменшення енергії ΔH (ентальпійний чинник);
 - 2) прагнення до безладу $T\Delta S$ (ентропійний чинник).
- Сумарний ефект цих двох протилежних чинників, тобто загальну рушійну силу процесів при T -const і P -const, відображає енергія Гібса ΔG (чи ізобарно-ізотермічний потенціал):

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

Енергія Гібса залежить від природи речовини, її кількості і температури і є функцією стану, тому

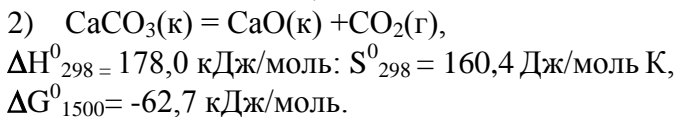
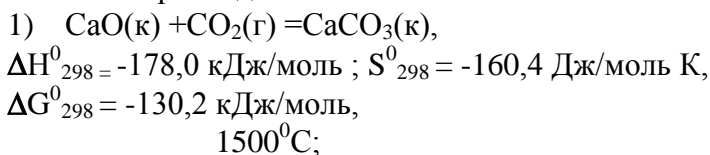
$$\Delta G_{x,p} = \sum \Delta G_{\text{утв}}^{\text{кін}} - \sum \Delta G_{\text{утв}}^{\text{поч}} .$$

Характер зміни енергії Гібса ΔG дозволяє зробити висновки про принципову можливість чи неможливість здійснення процесу.

Критерієм принципової можливості спонтанного протікання реакції є нерівність: $\Delta G < 0$. Якщо енергія Гібса $\Delta G > 0$, то процес мимовільно протікати за даних умов не буде. Якщо ж енергія Гібса $\Delta G = 0$, то система перебуває у стані хімічної рівноваги.

Співвідношення $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ показує, що спонтанні процеси будуть протікати при зменшенні ентальпії $\Delta H < 0$ і збільшенні ентропії $\Delta S > 0$. При інших співвідношеннях змін ентальпії ΔH і ентропії ΔS можливість процесу визначається або ентальпійним, або ентропійним чинником.

Наприклад:



Перша реакція екзотермічна, протікає зі зменшенням об'єму, і можливість здійснення цієї реакції ($\Delta G < 0$) визначається дією ентальпійного чинника, який перебиває протидію ентропійного чинника (за абсолютним значенням $(\Delta H) > (T \Delta S)$).

Друга реакція ендотермічна, протікає із збільшенням об'єму, і можливість проходження цієї реакції

($\Delta G < 0$) визначається ентропійним чинником. При високій температурі ($T=1500^{\circ}\text{C}$) ентропійний чинник перебиває ентальпійний, тобто (ΔH) < ($T\Delta S$), і реакція протікає мимовільно в цих умовах.

Таким чином, із співвідношення $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ випливає, що спонтанно можуть протікати ендотермічні реакції ($\Delta H > 0$) в тому випадку, якщо $\Delta S > 0$, але абсолютне значення ($T\Delta S$) > (ΔH) і тоді $\Delta G < 0$. З іншого боку екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) спонтанно протікати не будуть, якщо при $\Delta S < 0$ значення $\Delta G > 0$.

Таким чином, ентальпійний і ентропійний чинники по-різному діють на величину ΔG (табл.1).

Таблиця 1 - Вплив ентальпійного і ентропійного чинників на напрямок процесу

ΔH	ΔS	Напрямок і умови протікання процесу
+	+	Реакція може проходити спонтанно тільки при високих температурах
+	-	Реакція не проходить ні при яких температурах
-	-	Реакція може проходити спонтанно при низьких температурах
-	+	Реакція проходить спонтанно при будь-якій температурі

4 БІОЛОГІЧНІ СИСТЕМИ і ΔG

Знаючи, що більша частина біохімічних процесів протікає у розчині за участю іонів водню, а фізіологічне значення рН близьке до 7, стандартні стани в біохімії враховують, крім зазначених раніше умов, і концентрацію іонів водню, що дорівнює 10^{-7} моль ($\text{pH} = 7$), і температуру.

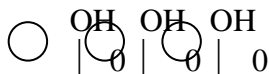
У зв'язку з цим стандартна вільна енергія Гібса в біохімії позначається ΔG^{01} , а різниця між ΔG^0 і ΔG^{01} складає 39,95 кДж/моль: $\Delta G^{01} = \Delta G^0 \pm 39,95$ кДж/моль.

У біохімії процеси, для яких $\Delta G^{01} < 0$, називаються екзергічними, а якщо $\Delta G^{01} > 0$ – ендергічними. Ці терміни показують, що реакція супроводжується зменшенням вільної енергії Гібса чи її збільшенням незалежно від форми, в якій передається енергія.

Енергія, необхідна для різних біохімічних реакцій, виділяється при розщепленні макроергічних (високоенергетичних) зв'язків. Макроергічний зв'язок - хімічний зв'язок в сполуках, що входять до складу живих організмів і при розщепленні яких виділяється значна кількість вільної енергії – від 14 до 62 кДж/моль. Позначається позначкою \sim , наприклад,



До сполук, що мають макроергічні зв'язки належать:

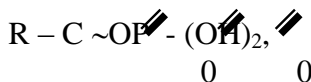


а) поліфосфати $\mathbf{R - 0 - P \sim P \sim P - OH}$,

наприклад,

аденозинтрифосфат АТФ, $\Delta G^{01} = -30,5$ кДж/моль;

б) ацилофосфати $\quad \text{O} \quad \quad \text{O}$



наприклад, ацетилфосфат



$\Delta G^{01} = -43,1$ кДж/моль ;

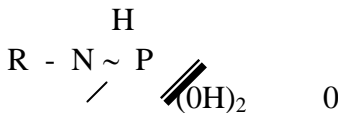


в) фосфати енолів, наприклад, фосфоенол –
пірвіно-
градна кислота



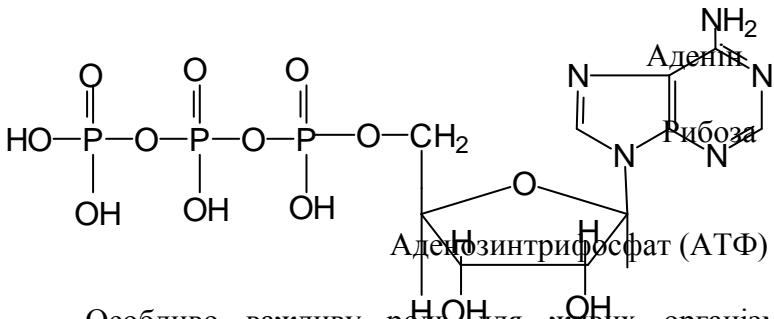
$$\Delta G^{01} = -61,9 \text{ кДж/моль ;}$$

г) амінофосфати 0



д) S –ацетилмеркантани - C - S ~ та інші.

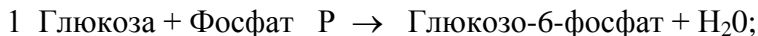
Ці речовини відрізняються складною структурою, низьким значенням ентропії і значними запасами енергії Гібса.



Особливо важливу роль для живих організмів відіграє аденозинтрифосфат-АТФ і аденозиндифосфат-АДФ. АТФ є універсальним акумулятором хімічної енергії в живих організмах, тому що вся енергія окислювального розщеплення поживних речовин у процесі фосфорилу-

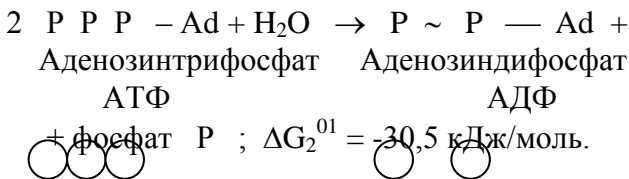
вання переходить в енергію макроергічних зв'язків. У цей самий час АТФ є джерелом енергії для здійснення біосинтезу, механічної роботи, переносу речовин і всіх ендергічних біохімічних реакцій.

Так, у живій клітині, крім реакцій, що проходять із зменшенням енергії Гібса ($\Delta G^{01} < 0$), протікає більшість реакцій, що супроводжуються збільшенням енергії Гібса ($\Delta G > 0$). Наприклад, перша стадія гліколітичного обміну полягає в перетворенні глюкози в глюкозо-6-фосфат:

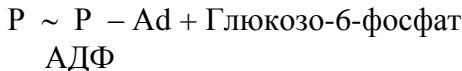
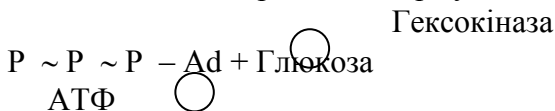


$$\Delta G_1^{01} = 13,8 \text{ кДж/моль.}$$

Цей ендергічний процес спонтанно протікати не може, але здійснюється в спряженні з іншою екзергічною реакцією, для якої $\Delta G^{01} < 0$ - гідролізом АТФ з відщепленням кінцевого фосфату.



Об'єднавши ці дві реакції, одержуємо:



$$\Delta G^{01} - \Delta G_1^{01} + \Delta G_2^{01} = 13,8 - 30,5 = -16,7 \text{ кДж/моль.}$$

Отже, необхідна для метаболізму, але енергетично нераціональна реакція реалізується за рахунок спряження з іншою реакцією, в ході якої виділяється енергія. В

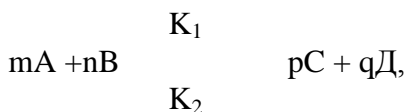
організмі спряження цих двох реакцій можливе завдяки наявності спеціального ферменту, що об'єднує два процеси в один. Розпад молекул АТФ на одних стадіях компенсується їх утворенням на інших, найчастіше в процесі фосфорилування, спряженого з диханням чи гліколізом. Так, повне окислення 1 моль глюкози дає в цілому 38 моль АТФ із АДФ.

5 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Більшість хімічних реакцій протікають одночасно як в прямому, так і в зворотному напрямку, тобто є зворотними.

Можливість протікання реакцій в тому чи іншому напрямку залежить від співвідношення ентальпійного і ентропійного чинників. Коли дія цих протилежно направлених чинників зрівноважується, тобто $\Delta H = T\Delta S$ і $\Delta G = 0$, настає хімічна рівновага. Хімічна рівновага – процес динамічний, протікає як пряма, так і зворотна реакція, але швидкості їх однакові, і внаслідок цього змін у системі не спостерігається. При настанні рівноваги концентрації і вихідних, і кінцевих продуктів у даних умовах не змінюються. Ці концентрації називаються рівноважними.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є константа хімічної рівноваги K_p , яка дорівнює відношенню констант швидкостей прямої і зворотної реакцій. Так, для реакції



$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n},$$

де [A], [B], [C], [D] – рівноважні концентрації А,В,С,Д ;

m, n, p і q – показники ступеня, до якого підноситься концентрація даної речовини, чисельно дорівнює коефіцієнтам перед формулами речовин.

Константа рівноваги K_p , показує, у скільки разів швидкість прямої реакції більше чи менше швидкості зворотної реакції. При $K_p > 1$ у рівноважній системі переважають продукти реакції, при $K_p < 1$ – початкові речовини.

Константа хімічної рівноваги залежить від природи реагуючих речовин і від температури, але ні від тиску (не дуже високого), ні від концентрації, наявності або відсутності домішок вона не залежить. Між стандартною вільною енергією Гібса ΔG^0 та константою хімічної рівноваги K_p існує співвідношення

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p, \text{ кДж/моль},$$

де T - температура, К; R - газова стала, яка дорівнює 8,314 Дж/моль · К.

Переходячи до десяткових логарифмів та підставляючи значення універсальної газової сталої R, отримуємо :

$$\Delta G = -0,01915 \cdot T \lg K_p, \text{ кДж/моль}.$$

$$\text{При } T = 298 \text{ К}$$

$$\Delta G^0_{298} = -5,706 \cdot \lg K_p, \text{ кДж/моль}.$$

Отже, для дійсного стану рівноваги характерно :

- 1) незмінність рівноважного стану системи при сталості зовнішніх умов;
- 2) рухливість рівноваги спонтанного відновлення рівноваги після припинення зовнішнього впливу;

- 3) динамічність характеру рівноваги – постійність властивостей системи зумовлена однаковою швидкістю прямого та зворотного процесів;
- 4) можливість підходу до стану рівноваги з двох протилежних боків;
- 5) мінімальне значення енергії Гібса системи.
Хімічна рівновага зберігається за даних умов

тривалий час, але при зміні умов рівновага порушується. Вплив, що здійснюється на рівноважну систему будь-яким чинником (зміни концентрації реагуючих речовин, тиску, температури), можна передбачити на основі принципу Ле-Шательє: якщо система, яка перебуває в стані рівноваги, зазнає зовнішнього впливу, рівновага зміщується у напрямку, який сприяє послабленню цього процесу. Принцип Ле-Шательє - принцип протидії: всяка дія на систему викликає її протидію. Так, при нагріванні рівновага зміщується у напрямку ендотермічної реакції, при підвищенні тиску - в бік процесу, який проходить із зменшенням об'єму.

7 ТЕРМОДИНАМІКА ВІДКРИТИХ СИСТЕМ

Закони термодинаміки описують властивості ізольованих систем. Живі організми належать до відкритих систем.

При застосуванні термодинаміки до біосистем необхідно враховувати особливості організації живих організмів, якими відрізняються відкриті системи від термодинамічних, ізольованих :

- 1) біохімічні системи обмінюються із середовищем енергією та речовиною;
- 2) процеси у живих системах у кінцевому етапі незворотні;
- 3) живі системи не перебувають у рівноважному стані;

- 4) всі системи гетерогенні, багатофазні і мають складну структуру.

Для опису процесів у відкритих системах використовують положення термодинаміки незворотних процесів, у якій хід процесів розглядається за часом.

До біологічних процесів анаболізму і катаболізму не можна застосовувати поняття “термодинамічна рівновага”, бо життя не рівноважне за своєю природою, і рівновага означає для біосистеми смерть. Живі системи перебувають у стаціонарному нерівноважному стані. Стаціонарну нерівновагу можна пояснити. Проведемо подумки дослід, що моделює відкриту систему: у відро з водою, яке знаходиться на столі і з’єднане шлангом з іншим відром, що стоїть на підлозі, весь час надходить вода, а з нижнього вона виливається кудись ще нижче. Тоді в обох відрах встановлюється постійний рівень води, але рівноваги не буде – система протоків, а стаціонарний рівень води у відрах залежить від швидкості її протікання.

Таким чином, стаціонарний стан системи - це стан, при якому її параметри з часом не змінюються, але відбувається обмін речовин і енергії з навколишнім середовищем. У стаціонарному стані концентрації речовин підтримуються постійними, але ця постійність забезпечується безперервним припливом і відтоком речовин з системи. Наприклад, постійність хімічного складу організму або клітини підтримується за рахунок поживних речовин із зовнішнього середовища, процесів усередині клітини і процесів, які пов’язані з виділенням продуктів життєдіяльності.

Реакція обміну речовин, яку схематично можна уявити так: приплив речовин $\rightarrow A \rightleftharpoons B \rightarrow$ відтік речовин кінетично оборотне, але термодинамічно не оборотне (на відміну від реакцій дійсної рівноваги, що є одночасно і термодинамічно і кінетично зворотними).

Стаціонарні системи підлягають принципу Лешательє, а саме: зовнішня дія, що порушує стабільність, викликає складний комплекс реакцій, направлених на усунення наслідків цієї дії. Так, стаціонарний стан організму підтримується за допомогою механізмів саморегуляції, які вміють утримувати стаціонарний стан тільки в деяких межах зовнішніх дій. Ці механізми саморегуляції визначають межі фізичних умов зовнішнього середовища, в яких може перебувати організм. Наприклад, постійне значення рН крові підтримується за допомогою буферних систем організму: температура тіла, незважаючи на різкі зміни температури внутрішнього середовища, підтримується механізмами терморегуляції і т.д.

Для відкритих систем другий закон термодинаміки можна записати в такому вигляді:

$$\frac{\Delta S}{\Delta \tau} = \frac{\Delta S_{\text{організму}}}{\Delta \tau} + \frac{\Delta S_{\text{середовища}}}{\Delta \tau} .$$

Це означає, що швидкість зміни ентропії у відкритій системі дорівнює алгебраїчній сумі швидкості зміни ентропії всередині організму і зміни ентропії в зв'язку з обміном організму з середовищем.

В організмі відбуваються необоротні процеси, тому швидкість зміни ентропії в організмі більше нуля:

$$\frac{\Delta S_{\text{організму}}}{\Delta \tau} > 0 .$$

Пояснимо це на прикладі. Людина з'їдає біфштекс (білок, упорядкована система, ентропія мала), в організмі протікають біохімічні реакції та виділяються продукти обміну (CO_2 , H_2O , сечовина та ін. - невпорядкована система речовин з більшою ентропією). Отже, через

організм людини проходить потік негативної ентропії або за словами Шредінгера: “він харчується негативною ентропією”. Парадокс: з’їдаєш біфштекс, а живишся негативною ентропією. В дійсності це означає, що зменшення ентропії отримується не з біфштекса (калорійність його висока!), а з різних ентропій продуктів обміну, які виділяє людина, і ентропії біфштекса.

Таким чином, характеризуючи основні властивості стаціонарного стану, теорема Пригожина (1945 р.) говорить: “У стаціонарному стані швидкість збільшення ентропії, обумовлена протіканням необоротних процесів, має позитивне і мінімальне значення з можливих значень”.

Ентропія є мірою розсіювання енергії, отже, при стаціонарному стані розсіювання енергії мінімальне. Іншими словами, організм як відкрита стаціонарна система працює в найбільш вигідному енергетичному режимі з мінімальними затратами енергії Гібса, що необхідно для підтримки стійкого стаціонарного стану (гомеостазу): постійність хімічного складу внутрішнього середовища організму, осмотичного тиску, рН, температури тіла і т.д. Стаціонарний стан організму, як відомо, підтримується за допомогою механізмів саморегуляції (автостабілізація).

Але відомі випадки і нестаціонарного стану організму, наприклад, стресового.

Таким чином, для стаціонарного стану характерно :

- 1 Постійний приплив речовин у систему і видалення продуктів обміну, тобто безперервний обмін з навколишнім середовищем і речовинами, і енергією.
- 2 Постійні витрати енергії Гібса, яка підтримується постійністю концентрації речовин в організмі.
- 3 Постійність термодинамічних параметрів системи, включаючи внутрішню енергію і ентропію.
- 4 Працездатність системи постійна і не дорівнює нулю, швидкість процесу в одному напрямку більша, ніж в іншому.

8 ПОНЯТТЯ ПРО БІОЕНЕРГЕТИКУ

У живому організмі протікає значна кількість хімічних реакцій, які є не роздільними з відповідним їм обміном речовин.

Сукупність цих реакцій називають обміном речовин, або метаболізмом. Метаболізм має два напрямки – асиміляцію (анаболізм), що потребує затрат енергії, та дисиміляцію (катаболізм), що протікає з виділенням енергії.

Перетворення енергії, що відбувається в живих організмах і пов'язане з анаболічними і катаболічними процесами, вивчає біоенергетика.

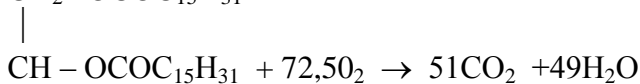
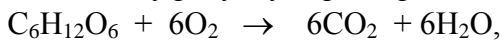
Велика кількість цих перетворень з виділенням чи накопиченням енергії відбувається внаслідок зміни складу чи структури органічних речовин. У результаті обміну речовин (метаболізму) потенційна хімічна енергія поживних речовин вивільняється при їх поступовому розщепленні в організмі або безпосередньо витрачається, або запасується в легко мобілізованій формі, зручній для регулярної витрати. Отже, обмін речовин – єдине джерело енергії, яку організм постійно витрачає в різній формі: механічної роботи м'язів, роботи нервових елементів, осмотичної роботи і т.п., а також для синтезу клітин, ферментів, гормонів та ін. Не менш важливу роль у обміні речовин відіграє утворення із харчових продуктів таких речовин, які використовуються для постійного відновлення і побудови заново його структурних елементів шляхом біосинтезу.

Особливість біоенергетики полягає в тому, що здійснювана робота (механічна, осмотична, електрична або хімічна) прямо чи опосередковано пов'язана з певною хімічною реакцією, яка живить відповідний процес, але не надає йому специфічності.

Характерною для кожного організму є величина основного обміну – кількість енергії, яка необхідна при повному м'язовому спокої. Для людини середня величина основного обміну енергії за добу на 1 кг живої ваги дорівнює 134,5 кДж/кг на добу.

Інтенсивність обміну речовин залежно від фізичного стану людини може бути охарактеризована такими середніми величинами, кДж/год: стани сну – 272; неспання – 420; м'язова робота легка – 715; помірна – 1200; важка – 1880. Загальна енергетична потреба організму складається із величин основного обміну і енергетичних затрат, що залежать від роду діяльності людини.

Усі поживні речовини, що надходять із зовнішнього середовища, основними з яких є вуглеводи, жири, білки, піддаються у організмі хімічним перетворенням, сумарна схема яких відносно нескладна. Так, прості вуглеводи і ліпіди в кінцевому рахунку перетворюються в CO_2 і H_2O :



Білки, розпадаючись, утворюють CO_2 , H_2O , а азот утворює амонійні солі, сечовину, сечову кислоту та інші речовини, що виводяться із організму сечею і потом. Однак у дійсності ці перетворення, що йдуть за участю ферментів, дуже складні і багатоступінчасті.

Кількість енергії, що виділяється при окисленні основних харчових продуктів в організмі – калорійність, характеризується такими величинами (в середньому): білки – 16 - 17,5 кДж/г, вуглеводи – 16 - 17,5 кДж/г, жири – 37 - 40 кДж/г.

Найбільш поширеною, життєво необхідною та легкозасвоюваною із вуглеводів є Д-глюкоза, яку

називають “пальним життя”. Калорійність жирів більш ніж в 2 рази перевищує калорійність вуглеводів і білків, і тому жири складають свого роду енергетичні запаси в організмі. Роль білків дуже значна, бо вони є основним будівельним матеріалом клітин, причому їх дефіцит в організмі практично не поповнюється за рахунок інших компонентів їжі.

Поступовий ступінчатий розпад харчових продуктів дозволяє з найбільшою ефективністю використовувати енергію, що виділяється шляхом її акумулювання у вигляді універсального джерела макроергічних зв'язків тобто синтез у організмі сполук з фосфатними зв'язками, багатими на енергію, наприклад, АТФ та ін. (див.п.4).

Синтез у живому організмі макроергічних речовин, що мають зв'язки між фосфатними групами з великим запасом легковиділюваної хімічної енергії, є універсальною формою акумульованої енергії Гібса у всьому живому світі(Енгельгард В.). При цьому частка енергії акумульованої організмом у вигляді АТФ та інших макроергічних речовин, досягає 60% від калорійності вживаної їжі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Садовничая Л.П., Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я. Биофизическая химия. – К., 1986.
2. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. – М. : Высшая школа, 1975.
3. Зеленин К.Н. Химия. Санкт-Петербург: Спецлитература, 1997.

