

Лекція 2 Теоретичні основи біоенергетики

1. Основні поняття хімічної термодинаміки.
2. Перший закон термодинаміки. Ентальпія.
3. Третій і Другий закони термодинаміки. Ентропія.
4. Умови самочинного перебігу хімічної реакції. Енергія Гіббса.
5. Основи термохімії.
6. Поняття про біоенергетику.

1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Перетворення енергії в організмі відбувається в результаті перебігу різних хімічних реакцій. Такі процеси вивчає **біоенергетика**, яка є розділом **хімічної термодинаміки**, яка, в свою чергу, є розділом **фізичної хімії**. Хімічна термодинаміка досліджує енергетичні ефекти хімічних реакцій і напямом їх самочинного перебігу. Знання основ термодинаміки дозволяє вивчати окремі процеси в біологічних системах без їх експериментального проведення, за її допомогою формується наукове уявлення про енергетичний баланс живого організму, встановлюються зв'язки між енергетичною цінністю продуктів харчування та енергетичними затратами людського організму.

До основних понять хімічної термодинаміки відносять «систему» та поняття, пов'язані з нею.

Термодинамічна система – будь-який об'єкт природи, який складається з достатньо великої кількості молекул (структурних частинок), який можна (реально чи уявно) виокремити з навколишнього середовища для вивчення термодинамічними методами.

Наприклад, системою є реакційна суміш у колбі або пробірці, кристал речовини, і навіть уявно виділена певна частина вказаних об'єктів.

Термодинамічні системи за характером обміну речовиною та енергією з навколишнім середовищем поділяють на три типи: **відкриті, закриті, ізольовані**.

Відкриті обмінюються з навколишнім середовищем як речовиною, так і енергією (рис.1 а, 2). Прикладами таких систем є клітина, живий організм.

Закриті обмінюються з навколишнім середовищем лише енергією (рис.1б, 3).

Ізольовані не обмінюються з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією. Зазвичай вважається, що абсолютно ізольованих систем не існує, але у грубому наближенні як приклад ізольованої системи можна навести термос – за умови, що спостереження за ним ведеться дуже короткий проміжок часу (рис.1в, 4).

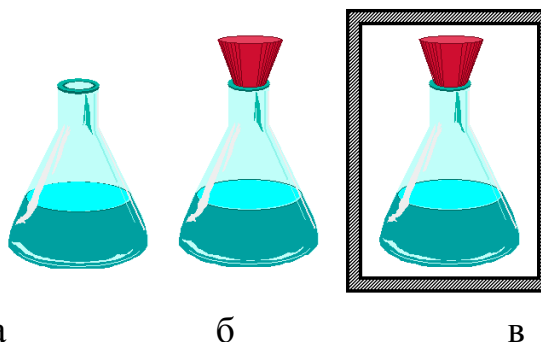


Рис.1 – Термодинамічні системи: а) відкрита, б) закрита, в) ізольована



Рис.2 – Приклади відкритих термодинамічних систем

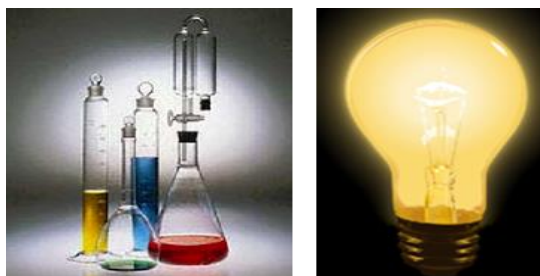


Рис.3 – Приклади закритих термодинамічних систем

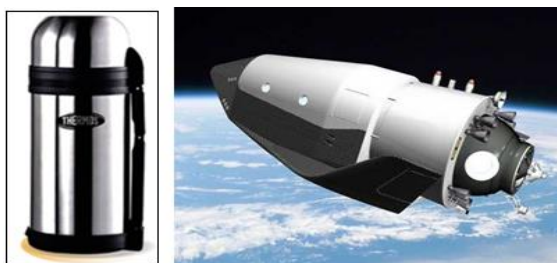


Рис.4 – Приклади умовно ізольованих систем

Фактично повністю ізольованих систем не існує, проте саме в них ідеально виконуються закони термодинаміки, які будуть розняті нижче. Також слід розуміти, що термодинамічному опису підлягає лише така система, яка складається із значної кількості частинок.

Термодинамічні системи також **поділяють за фазовим складом** на дві групи: **гомогенні** та **гетерогенні**. **Гомогенні** системи складаються з однієї фази, а **гетерогенні** – з двох і більшого числа фаз (рис.5,6). Прикладом гомогенної системи є плазма крові, а гетерогенної – кров, тобто плазма з клітинами еритроцитами та лейкоцитами.

Фаза – *сукупність всіх гомогенних частин системи, однакових за складом і за властивостями, які відокремлені від інших частин системи поверхнею поділу.*

Всередині кожної фази властивості можуть змінюватися безперервно, проте на межі поділу фаз властивості змінюються стрибкоподібно.

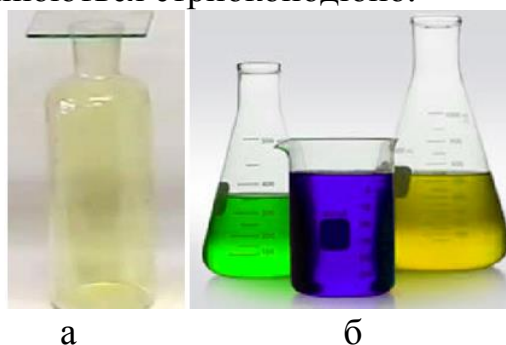


Рис. 5 – Приклади гомогенних систем: а) суміш газів; б) водні розчини

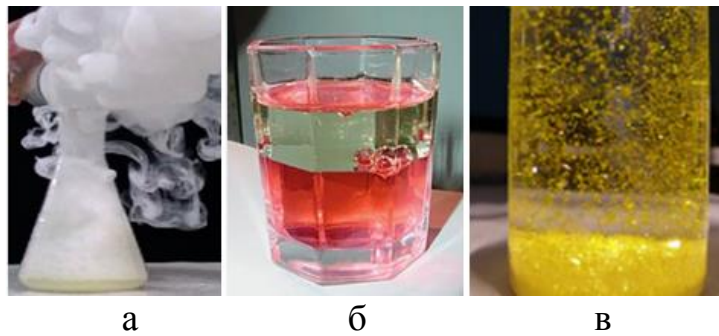


Рис. 6 – Приклади гетерогенних систем: а) рідина-газ; б) рідина-рідина; в) рідина-тверда фаза

Стан системи описується за допомогою фізичних величин, які називаються термодинамічними параметрами.

Термодинамічні параметри – це певні характеристики, що мають важливі відмінні ознаки: змінювання їх величин призводить до зміни стану всієї системи.

До термодинамічних параметрів системи відносять такі як: тиск, температура, концентрація, загальний об'єм, маса.

Термодинамічна система може перебувати у **рівноважному** або **нерівноважному** стані. **Рівноважним** є такий термодинамічний стан, коли термодинамічні параметри однакові в усіх точках системи і не змінюються самочинно (без затрати роботи) у часі, при цьому також не відбувається переносу речовини та енергії через систему. **Нерівноважним** є такий стан системи, якщо за відсутності будь-якої дії параметри її стану не змінюються. Якщо незмінність параметрів системи в часі підтримується за допомогою певного зовнішнього процесу, то стан системи називається **стаціонарним**. Рівноважний стан системи є найстійкішим, тому будь-яка ізольована система з часом переходить у рівноважний стан і самочинно вийти з нього не може.

Перехід системи з одного стану в інший, при якому змінюються термодинамічні параметри, називається термодинамічним процесом.

Залежно від сталості певних параметрів термодинамічні процеси поділяються на такі типи: **ізобаричні** ($P = \text{const}$); **ізохоричні** ($V = \text{const}$); **ізотермічні** ($T = \text{const}$); **адіабатичні** ($Q = \text{const}$). За умови сталості двох параметрів процес належить до **комбінованих**; це відбувається в його назві, наприклад, ізобарно-ізотермічний процес, якщо $P, T = \text{const}$.

Термодинамічні властивості системи виражаються за допомогою спеціальних **функцій стану**, або **характеристичних функцій**, які мають **дві основні особливості**:

- їх значення не залежать від способу (або шляху) досягнення даного стану системи, а визначаються лише станом самої системи, який описується за допомогою термодинамічних параметрів. Тому змінення термодинамічних функцій) дорівнює різниці між значеннями термодинамічних параметрів у кінцевому і вихідному станах системи (змінення позначають грецькою буквою Δ – дельта);
- значення характеристичних функцій залежать від кількості (або маси) речовини, тому їх відносять до одного моля речовини.

Найчастіше застосовуються такі функції стану:

*внутрішня енергія **U**, ентальпія **H**, ентропія **S** та енергія Гіббса **G**.*

2 ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТАЛЬПІЯ

Перший закон термодинаміки – одна з форм закону збереження енергії і має декілька формулювань, наприклад:

- енергія не створюється і не знищується;
- неможливо створити вічний двигун першого роду;
- у будь-якій ізольованій системі загальна кількість енергії не змінюється;
- теплота Q , підведена до системи, витрачається на змінення внутрішньої енергії ΔU і здійснення роботи A :

$$Q = \Delta U + A$$

Робота, яка виконується системою, часто призводить до її розширення. Якщо система не виконує іншої роботи, то роботу розширення можна розрахувати, скориставшись рівнянням:

$$A = p\Delta V$$

Якщо в системі відбувається хімічна реакція, яка не призводить до зміни об'єму, тобто $\Delta V = 0$, то і робота, що виконується такою системою, також дорівнює нулю. В такому випадку вся поглинена системою теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи:

$$Q_v = \Delta U$$

Частіше відбуваються реакції за умов сталого тиску. Такими є всі реакції, що виконуються у відкритому лабораторному посуді, також всі природні процеси, що відбуваються на поверхні Землі. Під час таких реакцій тиск не змінюється і дорівнює атмосферному (101,3 кПа). У процесах, що відбуваються з умови сталого тиску, вся теплота, підведена до системи витрачається не тільки на збільшення внутрішньої енергії, але й на здійснення роботи $A = p\Delta V$, внаслідок якої збільшується об'єм системи:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V.$$

де P – зовнішній тиск, $\Delta V = V_2 - V_1$ – змінення об'єму системи від початкового V_1 до кінцевого V_2 . З урахуванням цього отримуємо:

$$Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1 = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1)$$

Сума $(U + P \cdot V)$ позначається через H і називається **ентальпією**. Отже, отримуємо вираз:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$
$$Q_p = \Delta H$$

Тепловий ефект ізобаричного процесу – хімічної реакції, яка відбувається за умови сталого тиску - дорівнює змінненню **ентальпії** (спрощено теплоти або ентальпії процесу) .

Ентальпія – це функція стану, що за умов постійного тиску характеризує внутрішню енергію системи та її здатність до виконання роботи.

Як й інші характеристичні функції, ентальпія залежить від кількості речовини, тому її змінення ΔH відносять до одного моля і вимірюють у [кДж/моль].

Якщо реагенти і продукти реакції перебувають у стандартному стані, то тепловий ефект реакції називається **стандартною ентальпією хімічної реакції**

Стандартними умовами вважаються: $T=298\text{K}$ (або $t=25^\circ\text{C}$) і $P=101325\text{Па}$ (101,3 кПа), а стандартні стани речовин наведені у табл. 1. Необхідно пам'ятати, що стандартні стани речовин не залежать від температури.

Таблиця 1 – Стандартний стан речовини

| Стан речовини | Ознаки стандартного стану речовин |
|------------------------|-----------------------------------|
| Проста тверда речовина | Кристалічний стан |
| Проста рідка речовина | Хімічно чиста рідина |
| Газоподібна речовина | Парціальний тиск 10^5Па |
| Розчинена речовина | Концентрація 1 моль/л |

Для більшості хімічних реакцій змінення теплового ефекту відносно невелике, тому для його розрахунків можна знехтувати залежністю ΔH від температури і вважати тепловий ефект реакції є сталим, тобто $\Delta H_T \approx \Delta H_{298}^0$.

Ентальпію хімічної реакції $\Delta H_{x.p.}$ не слід ототожнювати з теплотою Q , незважаючи на те, що їх чисельні значення можуть співпадати. Величина Q вказує на кількість теплоти, що виділилася ($+Q$) чи поглинулася ($-Q$) під час реакції за будь-яких умов і при будь-якій довільній кількості речовини. На відміну від теплоти Q ентальпія ΔH_T віднесена чітко до 1моля речовини за ізобаричних умов ($P=\text{const}$). Іншою суттєвою відмінністю є знак («+» чи «-») перед величинами Q і ΔH . Величина $\Delta H_{x.p.}$ характеризує тепловий стан реакційної системи, а Q – оточуючого середовища. Екзотермічні реакції супроводжуються виділенням теплоти, отже тепловміст у системі зменшується ($\Delta H_{\text{продуктів}} < \Delta H_{\text{реагентів}}$, $\Delta H_{x.p.} < 0$), а в оточуючому середовищі, навпаки, – зростає ($+Q$). А при ендотермічних реакціях спостерігається зворотна залежність: за рахунок поглинання теплоти з оточуючого середовища ентальпія системи зростає ($\Delta H_{\text{продуктів}} > \Delta H_{\text{реагентів}}$, $\Delta H < 0$), а теплота у середовищі зменшується ($-Q$) (рис. 7).

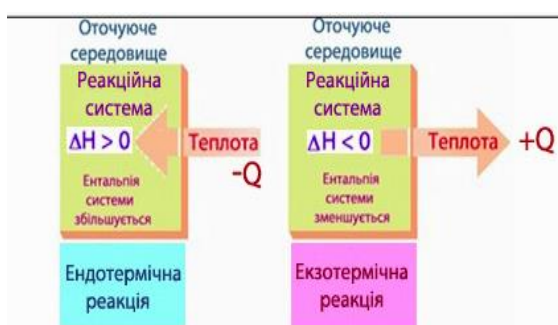


Рис. 7 – Ендо- і екзотермічні реакції

Тепловий ефект утворення 1 моль речовини із простих сполук називається **ентальпією, або теплотою утворення цієї речовини**.

Ентальпію утворення позначають $\Delta H_{\text{утв}}^0$ або ΔH_{f}^0 , де індекс **f** походить від початкової букви англійського слова *formation*.

Ентальпію утворення простих речовин, стійких за стандартних умов: температури 298K та тиску 101,3 кПа, вважають такою, що дорівнює нулю:

$$\Delta H_{\text{утв(простої реч-ни)}}^0 = 0.$$

Якщо одна й та сама проста речовина може перебувати у різних станах, то нульове значення ΔH_f має фаза або модифікація, найстійкіша за стандартних умов, наприклад, газоподібний кисень, рідкий бром, білий фосфор, біле олово, ромбічна сірка.

Теплові ефекти реакцій утворення речовин за стандартних умов називаються **стандартними ентальпіями утворення** $\Delta H_{\text{утв.298}}^0$, (або $\Delta H_{f,298}^0$).

Значення стандартних ентальпій утворення ($\Delta H_{f,298}^0$) для декількох тисяч сполук наводяться у термохімічних довідниках, наприклад (табл.2), яка разом із значеннями стандартних ентальпій утворення речовин містить також і значення таких термодинамічних функцій як стандартна ентропія утворення речовин і стандартна енергія Гіббса утворення.

Таблиця 2 – Термодинамічні функції речовин

| Сполука | ΔH_{298}^0 , кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/моль·К | ΔG_{298}^0 , кДж/моль |
|---|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| C _(графіт) | 0 | 5,7 | 0 |
| C _(алмаз) | 1,8 | 2,4 | 2,8 |
| CH _{4(г)} | -74,6 | 186,2 | -50,8 |
| C ₂ H _{2(г)} | 226,7 | 200,8 | 209,2 |
| C ₂ H _{4(г)} | 52,3 | 219,4 | 68,1 |
| C ₂ H _{6(г)} | -84,7 | 229,5 | -32,9 |
| C ₆ H _{6(г)} | 82,9 | 269,2 | 129,7 |
| CH ₃ OH _(р) | -238,6 | 126,8 | -166,2 |
| C ₂ H ₅ OH _(р) | -277,0 | 160,7 | -174,8 |
| CS _{2(р)} | 88,7 | 151,0 | 64,4 |
| CS _{2(г)} | 116,7 | 237,8 | 66,6 |
| CO _(г) | -110,5 | 197,4 | -137,3 |
| CO _{2(г)} | -393,5 | 213,6 | -394,4 |
| CCl _{4(г)} | -100,4 | 310,2 | -58,2 |
| CaC _{2(кр)} | -62,8 | 70,3 | -67,8 |
| CaCl _{2(кр)} | -796,3 | 113,8 | -750,2 |
| CaCO _{3(кр)} | -1206,9 | 92,9 | -1128,7 |
| CaO _(кр) | -635,5 | 39,7 | -603,5 |
| Ca(OH) _{2(кр)} | -986,6 | 83,4 | -897,5 |
| Cl _{2(г)} | 0 | 223,0 | 0 |
| ClO ₂ F _(г) | -49,9 | 217,8 | -51,4 |
| ClO _{2(г)} | 105,0 | 257,0 | 122,3 |
| CuCO _{3(кр)} | -595,4 | 88,0 | -518,3 |
| Fe _(кр) | 0 | 27,3 | 0 |
| FeO _(кр) | -263,7 | 60,8 | -244,2 |
| Fe ₂ O _{3(кр)} | -821,3 | 90,0 | -741,0 |
| FeBr _{2(кр)} | -251,4 | 140,0 | -239,6 |
| FeBr _{3(кр)} | -269,0 | 184,1 | -246,2 |
| Fe ₃ O _{4(кр)} | -1117,1 | 146,2 | -1014,2 |

| | | | |
|------------------|---------|-------|---------|
| $H_{2(r)}$ | 0 | 130,6 | 0 |
| $H_2O_{(r)}$ | -241,8 | 188,7 | -228,6 |
| $H_2O_{(ж)}$ | -285,8 | 70,1 | -237,2 |
| $HCl_{(r)}$ | -91,8 | 186,8 | -94,8 |
| $HCl_{(p)}$ | -166,9 | 56,5 | -131,2 |
| $HBr_{(p)}$ | -131,3 | 83,3 | -107,1 |
| $HF_{(r)}$ | -270,9 | 173,7 | -272,8 |
| $I_{2(r)}$ | 62,4 | 260,6 | 19,4 |
| $I_2O_{5(r)}$ | -761,5 | - | - |
| $H_2S_{(r)}$ | -21,0 | 205,1 | -33,8 |
| $H_2SO_{3(p)}$ | -635,5 | -29,3 | -485,2 |
| $H_2SO_{4(p)}$ | -811,3 | 156,9 | -690,1 |
| $N_{2(r)}$ | 0 | 191,5 | 0 |
| $NH_{3(r)}$ | -46,2 | 192,6 | -16,7 |
| $NH_4Cl_{(кр)}$ | -314,2 | 95,8 | -203,2 |
| $NH_4OH_{(p)}$ | -98,3 | 167,4 | -23,4 |
| $N_2O_{(r)}$ | 82,0 | 220,0 | 104,2 |
| $NO_{(r)}$ | 90,2 | 210,6 | 86,6 |
| $NO_{2(r)}$ | 33,5 | 240,2 | 51,8 |
| $N_2O_{4(r)}$ | 11,1 | 304,4 | 99,7 |
| $NaOH_{(p)}$ | -470,0 | 48,1 | -419,2 |
| $NaOH_{(кр)}$ | -425,6 | 64,2 | -380,4 |
| $NaCl_{(кр)}$ | -410,9 | 70,4 | -384,3 |
| $Na_2CO_{3(кр)}$ | -1131,0 | 136,4 | -1047,5 |
| $Na_2SO_{4(кр)}$ | -1384,6 | 149,4 | -1266,8 |
| $O_{2(r)}$ | 0 | 205,5 | 0 |
| $O_{3(r)}$ | 142,3 | 238,8 | 162,8 |
| $S_{(r)}$ | 0 | 31,9 | 0 |
| $SO_{2(r)}$ | -296,9 | 248,1 | -300,2 |
| $PCl_{5(r)}$ | -374,9 | 364,5 | -305,4 |
| $PCl_{3(r)}$ | -287,0 | 311,7 | -268,0 |
| $PbO_{(кр)}$ | -219,3 | 66,2 | -189,1 |
| $PbO_{2(кр)}$ | -276,6 | 74,9 | -218,3 |
| $Ti_{(кр)}$ | 0 | 30,6 | 0 |
| $TiO_{2(кр)}$ | -943,9 | 50,3 | -888,6 |
| $ZnO_{(кр)}$ | -350,6 | 43,6 | -320,7 |
| $ZnS_{(кр)}$ | -205,4 | 57,7 | -200,7 |
| $ZnCl_{2(кр)}$ | -415,1 | 111,5 | -369,4 |

3 ТРЕТІЙ І ДРУГИЙ ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ

При вивченні хімічних процесів надзвичайно важливо оцінити принципову можливість чи неможливість їх перебігу, а також напрямок і межі самочинного перебігу реакцій за даних умов.

Самочинними називаються такі процеси, що перебігають без підведення енергії ззовні.

Прикладами таких самочинних фізичних процесів можна є передавання теплоти від нагрітого тіла холодному здатність молекул газу займати весь об'єм посудини а хімічних реакції – утворення іржі на металах, розчинення солі у воді тощо.

Рушійними силами самочинного перебігу процесів є два чинника:

- прагнення системи до мінімуму енергії (**ентальпійний чинник**);
- прагнення системи до досягнення найбільш імовірного за даних умов стану (**ентропійний чинник**).

Дія **ентальпійного чинника**, виявляється у зміненні ентальпії. Це пояснюється так: під час будь-якої хімічної реакції відбувається розрив зв'язків у реагентах, який потребує витрати енергії, і одночасно – утворення нових зв'язків у продуктах реакції, яке супроводжується виділенням енергії. Зрозуміло, що самочинно процес буде перебігати з більшою імовірністю у тому випадку, коли витрата енергії на руйнування зв'язків компенсується виграшем енергії при їх утворенні. Іншими словами, якщо енергії виділяється більше, ніж витрачається, тобто $\Delta H_{x.p.} < 0$.

Дійсно, безліч хімічних реакцій відбувається самочинно з виділенням енергії і зниженням тепловмісту системи (екзотермічні процеси, $\Delta H < 0$). Виходячи із спостережень, Берто (1867 р.) сформулював свою гіпотезу, відому нині як:

Принцип самочинного перебігу хімічних реакцій:

самочинно перебігають лише ті процеси, що супроводжуються виділенням теплоти.

Проте, досвід свідчить, що умова $\Delta H < 0$ не може бути вичерпним критерієм, оскільки існують і самочинні ендотермічні процеси, у яких $\Delta H > 0$ (наприклад, розчинення NH_4NO_3 і KCl у воді), і навпаки, деякі екзотермічні реакції за стандартних умов не здійснюються, наприклад, синтез амоніаку NH_3 .

У такому разі що ж може служити рушійною силою ендотермічних реакцій і тих процесів, що не супроводжуються тепловими ефектами? Уявімо простий дослід (рис. 8). Якщо через отвір сполучити дві посудини – з бурим газом NO_2 і безбарвним азотом N_2 , що перебувають за однакових умов (температури, тиску), то через деякий час забарвлення в обох посудинах зрівнюється. Оскільки між газами NO_2 і N_2 не відбувається взаємодії (зв'язки не руйнуються і не утворюються), то тепловий ефект відсутній, $\Delta H = 0$. З цього випливає, що, ентальпійний чинник не є рушійною силою такого процесу.

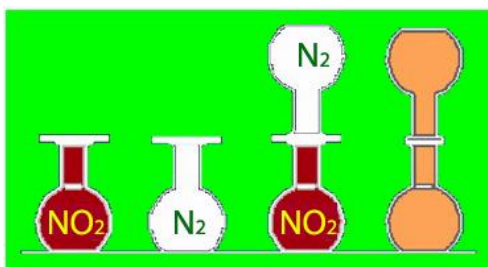


Рис 8 – Несамочинне змішування бурого газу NO_2 і безбарвного азоту N_2

Отже, крім ентальпійного чинника, існує й інша рушійна сила самочинного перебігу процесів – це здатність частинок (молекул, йонів, атомів) до хаотичного руху, внаслідок якого система набуває *найбільш імовірного стану* і переходить із більш упорядкованого стану (індивідуальні гази) у менш упорядкований (суміш газів). Імовірність зворотного переходу в упорядкований стан, коли суміш газів самочинно розподіляється на індивідуальні гази, практично дорівнює нулю. Тому що такий процес потребує затрати енергії ззовні.

Описаний дослід є спрощеною ілюстрацією до загального закону природи, згідно з яким **статистичні системи** (тобто такі, що складаються з величезної кількості частинок) **завжди прагнуть досягти найбільш неупорядкованого стану**.

Для оцінки ступеня неупорядкованості системи введено спеціальну термодинамічну функцію – *ентропію S*.

Ентропія – це термодинамічна функція, яка є мірою неупорядкованості і характеризує відносну імовірність стану системи.

Основною властивістю ентропії є її збільшення ($\Delta S > 0$) у будь-якій закритій системі, що змінює свій стан у напрямку рівноваги, якій притаманні максимальна неупорядкованість частинок і найбільші значення ентропії ($\Delta S_{\text{рівноваги}} = 0$).

Розглянемо ще один уявний експеримент. Нехай є ізольована система, розділена перегородкою на дві рівні частини, в одній з яких містяться чотири молекули (рис.9).

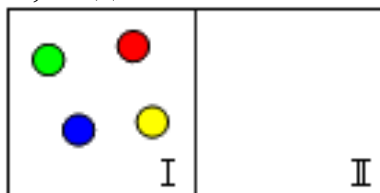


Рис 9 – Модель ізольованої системи, що розділена на дві рівні частини і містить чотири молекули

Якщо в деякий момент зруйнувати перегородку, то завдяки хаотичному руху молекул можуть виникати різні варіанти їх розподілу по обох частинах посудини. Кожний варіант – це окремий мікростан системи (Табл. 3).

Рівномірний розподіл частинок між окремими ділянками об'єму здійснюється лише як середній за часом. У кожний даний момент внаслідок хаотичного руху спостерігається тимчасове збільшення концентрації частинок на одних ділянках об'єму і зменшення її на інших – флуктуації густини. Макроскопічний стан усієї системи в цілому може існувати при різному розподілі частинок (тобто при різних мікроскопічних станах) і буде характеризуватися мікростанами складових частин, які описуються миттєвими координатами частинок та швидкостями різних видів руху в різних напрямках

Кількість мікростанів, з яких складається даний макроскопічний стан системи, називається термодинамічною імовірністю W .

Можна підрахувати термодинамічну імовірність для розглянутої моделі (рис.8 і табл.3). Першому і п'ятому розподілу (для яких співвідношення молекул у I і II частинах системи відповідно дорівнюють 4:0 і 0:4) відповідає термодинамічна імовірність $W_1=W_5=1$. Для положень 2 і 4 (3:1 і 1:3): $W_2=W_4=4$. Для положення 3 (2:2) – $W_3=6$. Тоді загальний макростан системи описується термодинамічною імовірністю:

$$W_T = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 = 16.$$

Таблиця 3 – Можливі варіанти розподілу чотирьох молекул по двох половинах посудини і термодинамічна імовірність стану системи

$$W_T = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 = 16$$

| Співвідношення кількості молекул у першій та другій половинах посудини | Можливий розподіл молекул в обох половинах посудини | Термодинамічна імовірність W |
|--|---|--------------------------------|
| 4:0 | | $W_1 = 1$ |
| 3:1 | | $W_2 = 4$ |
| 2:2 | | $W_3 = 6$ |
| 1:3 | | $W_4 = 4$ |
| 0:4 | | $W_5 = 1$ |

Зрозуміло, що при розподілі чотирьох молекул газу по двох частинах системи може також реалізовано стан, при якому всі молекули опиняться в одній частині посудини. Зовсім інша справа, якщо система буде складатися не з чотирьох, а припустимо з $N=10^{20}$ молекул – менше одного моля. Для такої кількості молекул імовірність зайняти тільки одну частину посудини практично дорівнює нулю. Обчислення показують, що для того, щоб всі $N=10^{20}$ молекул одразу зібралися разом в одній частині посудини на період тривалістю лише 0,001с, необхідно проводити спостереження протягом проміжку часу, що виражається в астрономічних одиницях і дорівнює числу з тридцятьма мільярдами знаків (для довідки: за астрономічну одиницю часу прийнятий період у 10^{13} років). Тобто імовірність такого розподілу фактично дорівнює нулю.

На практиці мають справу з величезним числом частинок у системі, що позначається на великих значеннях термодинамічної імовірності, тому користуються не абсолютною величиною W , а її логарифмом $\ln W$, який пов'язаний з ентропією залежністю:

$$S = k \cdot \ln W,$$

де k – стала Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), яка в свою чергу пов'язана з універсальною молярною сталою R і числом Авогадро N_A ($k=R/N_A$). З урахуванням цього зв'язку для одного моля речовини ($n = 1$ моль) рівняння набуває вигляду:

$$S = R \ln W$$

З нього видно, що ентропія, як і універсальна газова стала R ($R = 8,314$ Дж/моль·К), вимірюється у [Дж/моль·К].

Ентропія речовини у стандартному стані називається **стандартною ентропією** S^0_{298} .

На відміну від інших термодинамічних функцій можна визначити не тільки змінення ентропії ΔS , але й її абсолютні значення. Це впливає із сформульованого Планком (1911 р.) постулату, більше відомого як:

Третій закон термодинаміки: при абсолютному нулі (0 К) ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю.

При підвищенні температури зростає енергія та швидкість руху частинок, збільшується кількість мікростанів, тому підвищується термодинамічна імовірність і, відповідно, ентропія (рис. 9). При переході речовини із одного агрегатного стану в інший різко змінюється неупорядкованість системи, тому ентропія змінюється стрибкоподібно ($\Delta S_{\text{плав.}}$, $\Delta S_{\text{кип.}}$).

Значення ентропії складним чином відображує всю сукупність властивостей сполуки. На величину ентропії речовин впливають різні чинники:

- *агрегатний стан*. Ентропія зростає при переході із твердого стану в рідкий, і особливо, у газоподібний;
- *молекулярна маса*. Ентропія збільшується із зростанням молекулярної маси у ряді близьких за властивостями речовин, наприклад, для атомарного і молекулярного кисню та озону: $S^0_{298}(\text{O})=161 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0_{298}(\text{O}_2)=205 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S^0_{298}(\text{O}_3)=239 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$;
- *будова твердого тіла*. Ентропія речовини з більш упорядкованою кристалічною ґраткою нижча за ентропію тієї самої речовини з менш упорядкованою кристалічною структурою, а ентропія речовини в аморфному стані вища, ніж ентропія цієї речовини у кристалічному стані;
- *ізотопний склад*, наприклад, для важкої і звичайної води: $S^0_{298}(\text{D}_2\text{O}) > S^0_{298}(\text{H}_2\text{O})$;
- *будова молекул*, наприклад, ентропія ізомерів нормальної будови менше, ніж розгалуженої, наприклад: $S^0_{298}(\text{ізобутану}) < S^0_{298}(\text{н-бутану})$.

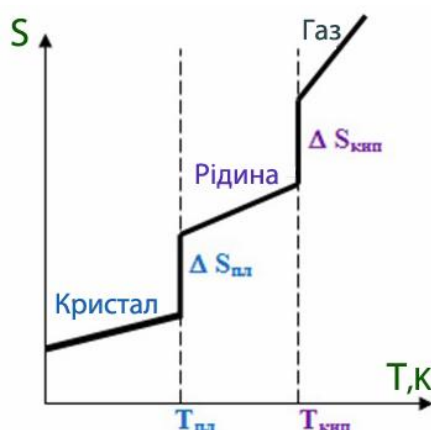


Рис. 9 – Характер змінення ентропії (ΔS) речовини під час фазових перетворень при підвищенні температури

З поняттям ентропія пов'язаний другий закон термодинаміки, що має декілька формулювань. Для систем, у яких відсутній енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем, він формулюється так:

Другий закон термодинаміки: в ізольованих системах самочинно перебігають тільки ті процеси, що супроводжуються зростанням ентропії.

Другий закон термодинаміки не є абсолютним законом природи, подібно до першого закону, а має статистичний характер, тобто поширюється лише на системи, які складаються з великої кількості частинок.

Хімічні реакції, які у більшості випадків відбуваються в неізолюваних системах, не підлягають другому закону термодинаміки. Частина процесів відбувається зі зменшенням ентропії і супроводжується змінням внутрішньої енергії (тепловий ефект) завдяки тому, що система обмінюється енергією з оточуючим середовищем. Коли хімічні реакції відбуваються із зменшенням ентропії, то зростає ентропія оточуючого середовища. Наприклад, хімічні реакції в організмі будь-якої живої істоти супроводжуються зменшенням ентропії, тому що зменшується впорядкованість системи. Але організм одержує енергію з навколишнього середовища (повітря, їжа), внаслідок чого зростає ентропія саме оточуючого середовища.

Під час перебігу хімічних реакцій система обмінюється енергією з оточуючим середовищем, тобто вона не є ізолюваною. При цьому, як правило, змінюються і ентропія і ентальпія.

Отже, в хімічних реакціях виявляються дві тенденції. Перша пов'язана з прагненням системи до утворення міцних зв'язків між частинками і виникнення більш складних сполук, що супроводжується зниженням внутрішньої енергії системи. За ізобарно-ізотермічних умов це характеризується *ентальпійним чинником* і виражається через ΔH (кДж/моль). Друга тенденція виявляється у прагненні до розкладу частинок, до безладу і зростання ентропії. Ця тенденція характеризується *ентропійним чинником* і кількісно виражається добутком абсолютної температури на ентропію $T \cdot \Delta S$ (кДж/моль).

4 УМОВИ САМОЧИННОГО ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ. ЕНЕРГІЯ ГІББСА

Ентальпійний і ентропійний чинники, що відображають дві протилежні тенденції, не можуть бути вичерпним критерієм самочинного перебігу процесів. Для ізобарно-ізотермічних процесів їх об'єднує функція, яка називається *енергією Гіббса* (ΔG) і дорівнює:

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

Енергія Гіббса вимірюється в [кДж/моль]. Наведене рівняння можна також записати у вигляді:

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

Отже, ентальпія хімічної реакції містить дві частини. Перший член рівняння (ΔG) дорівнює максимальній роботі A_p^{\max} , яку може виконати система при рівноважному проведенні процесу за ізобарно-ізотермічних умов, тобто

Енергія Гіббса – це частина енергетичного ефекту хімічної реакції, яку можна перетворити в роботу:

$$-\Delta G = A_p^{\max}.$$

Знак мінус позначає, що система здатна виконати роботу над оточуючим середовищем тільки за рахунок зменшення енергії Гіббса внаслідок реакції. Оскільки енергію Гіббса можна перетворити у роботу, то її іноді називають *вільною енергією*.

Другий член правої частини рівняння – ентропійний чинник – являє собою частину енергетичного ефекту, яку неможливо перетворити у роботу. Ця частина розсіюється у оточуюче середовище у вигляді теплоти, тому ентропійний чинник $T \Delta S$ називають *зв'язаною енергією*.

Енергія Гіббса ΔG є критерієм самочинного перебігу хімічної реакції, тому знак перед чисельним значенням ΔG («+» чи «-») дозволяє зробити висновок про принципову можливість чи неможливість самочинного перебігу реакції.

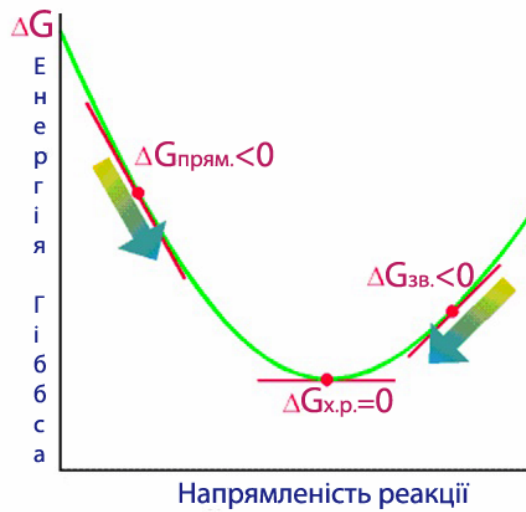


Рис 10 – Енергія Гіббса – критерій можливості самочинного перебігу реакцій: пряма реакція відбувається самочинно якщо $\Delta G < 0$, і навпаки, при цьому неможливий самочинний перебіг зворотної реакції, для якої $\Delta G > 0$. За умови $\Delta G = 0$ у реакційній системі встановлюється рівновага

1. Зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) свідчить про те, що самочинний перебіг реакції у прямому напрямку за даних умов є *принципово можливим* (рис.10).

2. Збільшення енергії Гіббса ($\Delta G > 0$) є умовою *неможливості* самочинного перебігу прямої реакції за даних умов.

3. Якщо енергія Гіббса не змінюється ($\Delta G = 0$), то можливий самочинний перебіг реакції як у прямому, так і у зворотному напрямку, тобто система перебуває у *стані рівноваги*.

В стані рівноваги енергія Гіббса не змінюється, тому $\Delta G = 0$. З іншого боку енергія Гіббса визначається рівнянням $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Порівнюючи обидва рівняння, неважко визначити температуру $T_{\text{рівн}}$, при якій настає стан рівноваги

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{рівн}} \cdot \Delta S = 0,$$

$$\text{тому } \Delta H = T_{\text{рівн}} \cdot \Delta S,$$

звідки температура, при якій у системі настає рівновага:

$$T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S$$

За цим рівнянням можна обчислити температуру, вище якої відбувається змінювання знаку енергії Гіббса на протилежний і, як наслідок, змінення напрямку перебігу реакції з прямого на зворотний.

Знак енергії Гіббса ΔG дозволяє визначити з достатньою ймовірністю напрямок самочинного перебігу будь-якої реакції за відомими значеннями ΔH і ΔS при певній температурі. Розглянемо декілька типових випадків (табл. 4).

Екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) завжди перебігають самочинно у прямому напрямку, якщо внаслідок реакції збільшується кількість молів газоподібних речовин і, відповідно, зростає ентропія $\Delta S > 0$. При цьому енергія Гіббса набуває від'ємних значень,

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0.$$

Якщо у результаті екзотермічної реакції ($\Delta H < 0$) ентропія зменшується ($\Delta S < 0$), то за умов низьких температур ентальпійний фактор переважає над ентропійним ($|\Delta H| > |T\Delta S|$) і $\Delta G < 0$, тобто реакція самочинно перебігає у прямому напрямку. Однак після досягнення рівноважної температури $T_{\text{рівн}}$ співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів змінюється ($|\Delta H| \ll |T\Delta S|$), а енергія Гіббса набуває додатних значень ($\Delta G > 0$), тому стає неможливим самочинний перебіг прямої реакції, але перебігає зворотна реакція.

Ендотермічна реакція ($\Delta H < 0$), у результаті якої зменшується ентропія ($\Delta S < 0$), не може протікати самочинно у прямому напрямку за будь-яких температур, оскільки завжди $\Delta G > 0$.

Якщо внаслідок ендотермічної реакції ($\Delta H > 0$) збільшується ентропія системи ($\Delta S > 0$), то за низьких температур, коли $|\Delta H| > |T\Delta S|$, самочинно пряма реакція відбуватися не може ($\Delta G > 0$), а за високих температур ($T > T_{\text{рівн}}$) пряма реакція перебігає самочинно.

Змінення енергії Гіббса системи при утворенні одного моля сполуки із простих речовин, стійких при 298K, називається **енергією Гіббса утворення** цієї сполуки ΔG_f . Енергія Гіббса утворення простих речовин вважається такою, що дорівнює нулю: $\Delta G_{f(\text{прост.реч.})} = 0$.

Таблиця 4 – Встановлення напрямку перебігу реакції

| ΔH | ΔS | ΔG | <i>Напрямок перебігу реакції</i> | Приклад реакції |
|----------------|----------------|--|---|---|
| $\Delta H < 0$ | $\Delta S > 0$ | $\Delta G < 0$ | Перебіг прямої реакції можливий за будь-якої температури | $C_{\text{графит}} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ |
| $\Delta H < 0$ | $\Delta S < 0$ | $\Delta G < 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G > 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$ | Перебіг прямої реакції можливий при низьких температурах, а при високих – зворотної | $CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$ |
| $\Delta H > 0$ | $\Delta S < 0$ | $\Delta G > 0$ | Перебіг прямої реакції нездійснений за будь-якої температури | $CO \leftarrow C_{\text{графит}} + \frac{1}{2}O_2$ |
| $\Delta H > 0$ | $\Delta S > 0$ | $\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$ | Перебіг прямої реакції можливий при високих температурах, а при низьких – зворотної | $CH_4 + 2H_2O_{(r)} \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ |

Наприклад, енергія Гіббса утворення амоніаку $\Delta G_f(NH_{3(r)})$ дорівнює енергії Гіббса реакції $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3$.

Якщо речовина і вихідні прості сполуки, з яких вона утворена, перебувають у стандартних станах (див. табл. 2), то енергія Гіббса утворення називається **стандартною енергією Гіббса** даної речовини ΔG_f^0 .

Як і будь-яка термодинамічна функція, енергія Гіббса є функцією стану, тому її значення не залежать від шляху перебігу процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.

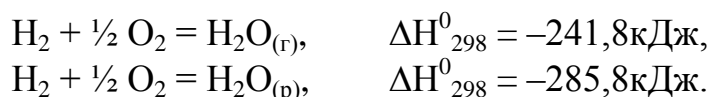
5 ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ

Термохімія – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень.

Для термохімічних розрахунків використовують *термохімічні рівняння*.

Термохімічними називаються рівняння реакцій, в яких не вказуються агрегатні (чи фазові) стани речовин і тепловий ефект реакції.

Агрегатний стан або модифікація речовин позначається буквами: *г* – газоподібний, *р* – рідкий, *т* – твердий, *кр* – кристалічний, *р-н* – розчинений. Якщо агрегатні стани речовин для умов реакції очевидні, наприклад O_2 , N_2 , Al_2O_3 при 298 К, то їх можна не зазначати. Таким чином, будь-яку хімічну реакцію можна зобразити у вигляді відповідного термохімічного рівняння, наприклад, утворення із простих речовин водяної пари і рідкої води:



Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте *за допомогою коефіцієнтів перед формулами сполук позначають не кількість молекул, а кількість речовини*, тобто ΔH^0_{298} відносять до одного моля. У цих рівняннях дозволяється використання дробових коефіцієнтів, щоб теплові ефекти виражалися у кДж/моль переважно для одного з реагентів або продуктів, наприклад, хімічному рівнянню реакції



відповідає термохімічне рівняння, в якому відображається згоряння 1 моль бензену, вказуються агрегатні стани речовин, використовуються дробові коефіцієнти та наводиться тепловий ефект:



Розрахунки за термохімічними рівняннями ґрунтуються на

законі Гесса: тепловий ефект хімічної реакції за умов сталого тиску і сталої температури не залежить від шляху її перебігу, а залежить лише від природи і фізичного стану вихідних речовин і продуктів реакції.

Якщо уявити, що від реагентів із початкового стану (рис.11) можна перейти до продуктів реакції у кінцевий стан декількома шляхами через різні проміжні стадії, кожна з яких має власний тепловий ефект ΔH_1 , ΔH_2 , ... ΔH_8 , то відповідно до закону Гесса, тепловий ефект ΔH_1 прямого переходу від початкового стану в кінцевий пов'язаний з тепловими ефектами інших переходів рівнянням:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = \Delta H_7 + \Delta H_8 .$$

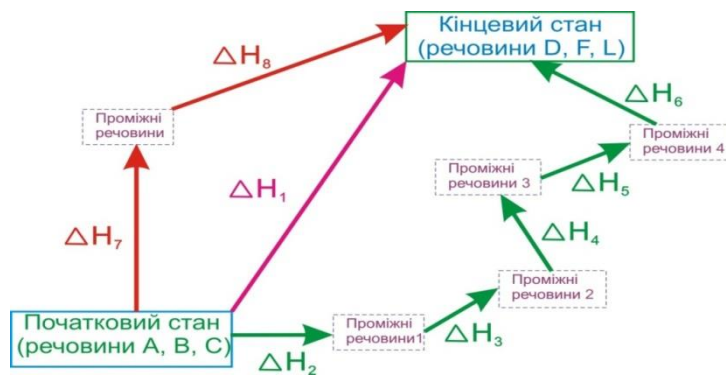


Рисунок 11 – Ілюстрація до закону Гесса для реакції $A + B + C = D + F + L$

Аналогічна залежність справедлива і для фазових перетворень, наприклад (рис. 12), від твердого стану речовина може перейти у газоподібний внаслідок або безпосередньої сублімації, або послідовного перебігу процесів плавлення і випаровування речовини. При цьому теплові ефекти перетворень співвідносяться згідно із законом Гесса:

$$\Delta H_{\text{сублімації}} = \Delta H_{\text{плавлення}} + \Delta H_{\text{випаровування}}$$

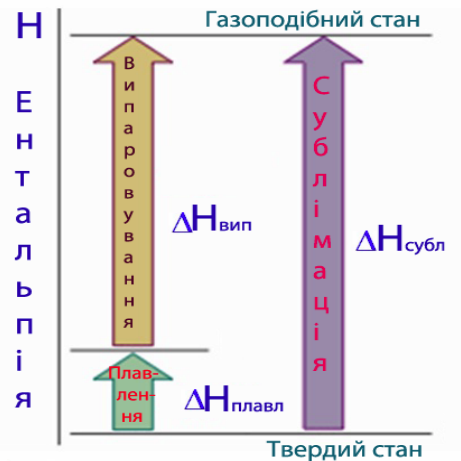


Рис. 12 – Теплові ефекти фазових переходів

Закон Гесса використовують для багатьох хімічних розрахунків, у тому числі для обчислення теплових ефектів реакцій, які технічно складно чи зовсім неможливо встановити експериментально. Наприклад, отримати вуглекислий газ з простих речовин графіту і O_2 можна двома способами (рис.13): або через проміжну стадію утворення CO і подальшого його доокиснення за такими реакціями:

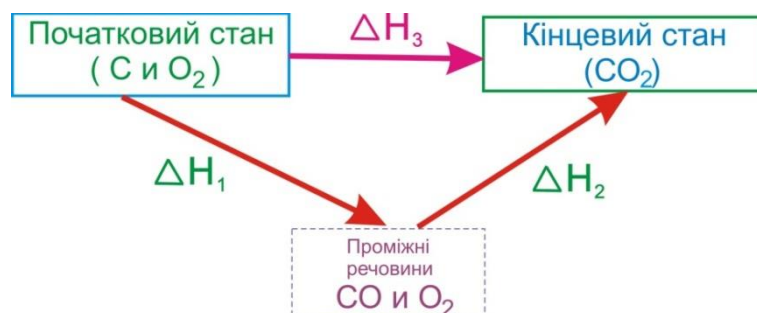
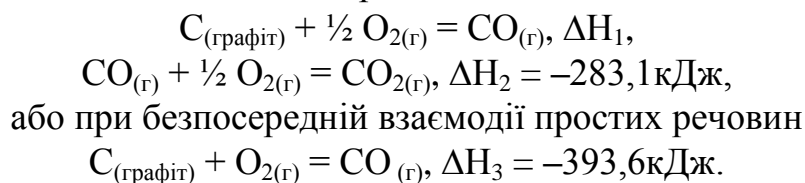


Рисунок 13 – Теплові ефекти реакцій утворення CO₂ двома способами

Згідно з законом Гесса тепловий ефект утворення CO₂ з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO₂ через проміжну стадію:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

У розглянутій схемі можна експериментально визначити теплові ефекти ΔH_2 і ΔH_3 , а тепловий ефект ΔH_1 , виміряти який надзвичайно складно, обчислюють:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -393,6 - (-283,1) = -110,5 \text{ кДж}.$$

Із закону Гесса випливають важливі наслідки.

Перший наслідок закону Гесса: тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, взятому з протилежним знаком (рис.14):

$$\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{зворотн}}.$$

Отже, закон Гесса доводить, що яким би шляхом не перебігала реакція, її тепловий ефект буде однаковим, якщо при цьому не змінюється кінцевий і вихідний стани системи.

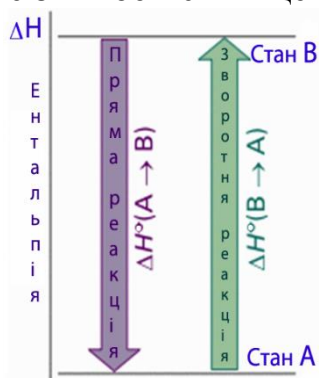
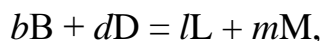


Рис. 14 – Перший наслідок закону Гесса

Другий наслідок закону Гесса дає можливість розрахувати ентальпію хімічної реакції.

Другий наслідок закону Гесса: ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

Для реакції загального вигляду



де символами B, D, L, M зашифровані формули речовин, а буквами *b*, *d*, *l*, *m* – коефіцієнти перед ними, тепловий ефект обчислюється на основі другого наслідку закону Гесса:

$$\Delta H_{\text{x.p}}^0 = l\Delta H_{\text{f,L}}^0 + m\Delta H_{\text{f,M}}^0 - b\Delta H_{\text{f,B}}^0 - d\Delta H_{\text{f,D}}^0.$$

На основі закону Гесса можна розрахувати ентальпію утворення будь-якої речовини, якщо відомі ентальпії утворення усіх інших речовин і ентальпія хімічної реакції, наприклад, ентальпія утворення складної сполуки M обчислюється так:

$$\Delta H_{f,M}^0 = (\Delta H_{x,p}^0 - l\Delta H_{f,L}^0 + d\Delta H_{f,D}^0 + b\Delta H_{f,B}^0) / m.$$

Перебіг хімічних реакцій дуже часто супроводжується фазовими чи поліморфними перетвореннями, які супроводжуються енергетичними ефектами. Процеси переходу твердого тіла у рідину (плавлення) і газ (сублімація), рідини у газ (пароутворення), кристалічного стану в аморфний, менш стійкої модифікації у більш стійку є ендотермічними. Зворотні процеси – кристалізації, конденсації, переходу аморфного стану до кристалічного – протікають екзотермічно. Теплові ефекти фазових та поліморфних перетворень, як правило, суттєво менші, ніж теплові ефекти хімічних реакцій.

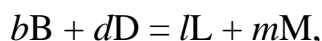
Застосування закону Гесса надзвичайно поширює можливості термохімії, дозволяючи виконувати точні розрахунки ентальпій утворення цілої низки речовин, дослідні дані для яких важко було одержати з технічних причин. На основі закону Гесса обчислюються термодинамічні функції, що використовуються у безлічі термохімічних і термодинамічних розрахунків.

Також зауважимо, що ентропія S – це термодинамічна функція, тому, як і для будь-якої іншої термодинамічної функції, її змінення (ΔS) не залежить від шляху переходу системи з початкового у кінцевий стан, отже

Змінення ентропії ΔS під час перебігу хімічної реакції дорівнює сумі ентропій продуктів реакції за винятком суми ентропій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta S_{x,p} = \sum S_{f,продуктів} - \sum S_{f,реагентів}.$$

Для реакції загального вигляду



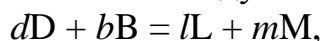
де символами B, D, L, M зашифровані формули речовин, а буквами b, d, l, m – коефіцієнти перед ними, змінення ентропії системи (або просто ентропії хімічної реакції) дорівнює:

$$\Delta S = (lS_{f,L} + mS_{f,M}) - (bS_{f,B} + dS_{f,D}).$$

Енергію Гіббса хімічної реакції можна обчислити як суму енергій Гіббса утворення продуктів реакції за винятком суми енергій Гіббса утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta G_{x,p} = \sum G_{f,прод} - \sum G_{f,реагентів}.$$

Енергія Гіббса хімічної реакції загального вигляду



де символами B, D, L, M зашифровані формули речовин, а буквами b, d, l, m – кофіцієнти перед ними, змінення енергії Гіббса розраховується згідно з формулою:

$$\Delta G = l\Delta G_{f,L} + m\Delta G_{f,M} - d\Delta G_{f,D} - b\Delta G_{f,B}.$$

Якщо реагенти і продукти реакції перебувають у стандартних станах, то енергія Гіббса називається **стандартною енергією Гіббса хімічної реакції** $\Delta G^0_{x.p.}$ і є критерієм самочинного перебігу реакції за стандартних умов для вихідних речовин і продуктів реакції.

Зв'язок між енергією Гіббса ΔG і стандартною енергією Гіббса ΔG^0 виражається **рівнянням ізотерми Вант-Гоффа**, яке для наведеної реакції записується так:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P'_L)^l \cdot (P'_M)^m}{(P'_D)^d \cdot (P'_B)^b},$$

або:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C^l_L \cdot C^m_M}{C^d_D \cdot C^b_B},$$

де P'_L, P'_M, P'_D, P'_B – відносні парціальні тиски відповідних речовин; C_L, C_M, C_D, C_B – концентрації розчинених речовин.

Відношення під знаками логарифмів у рівняннях є константами рівноваги K_p і K_c відповідно, які кількісно характеризують стан хімічної рівноваги. Враховуючи це, для стандартних умов рівняння ізотерми Вант-Гоффа набувають вигляду:

$$\Delta G^0 = -RT \ln_p = -RT \cdot 2,303 \lg K_p,$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c = -RT \cdot 2,303 \lg K_c,$$

звідки можна обчислити значення константи рівноваги за даної температури T:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{RT}, \quad \text{або} \quad \lg K_p = \frac{\Delta G^0}{2,303 RT},$$

$$\ln K_c = - \frac{\Delta G^0}{RT}, \quad \text{або} \quad \lg K_c = \frac{\Delta G^0}{2,303 RT}.$$

6 ПОНЯТТЯ ПРО БІОЕНЕРГЕТИКУ

Біоенергетика – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає перетворення енергії у біологічних системах, а саме: шляхи перетворення біосубстратів в організмі, які є джерелом енергії для його життєдіяльності (фотосинтез, гліколіз, тканинне дихання тощо); механізм трансформації енергії окиснення в енергію, нагромаджену в макросполуках (АТФ, креатинфосфат, ацетилфосфат та ін.); механізм використання макроергічних (багатих енергією) сполук для здійснення в організмі різних видів роботи.

Енергія, необхідна для життєдіяльності організму, поступає з їжею у вигляді вуглеводів, білків та жирів. В організмі відбувається їх окиснення до більш простих речовин. Енергія, яка при цьому вивільнюється, перетворюється в інші види енергії, а саме: теплоту, необхідну для підтримки сталої температури тіла; роботу, що здійснює організм при різних рухах. Також в організмі відбувається утворення нових складних речовин, на що витрачається енергія, що звільнилася.

У процесі окиснення глюкози виділяється величезна кількість вільної енергії, що використовується у реакціях, для перебігу яких потрібна енергія (наприклад: на

перетворення АДФ на АТФ). Молекули АТФ далі використовуються як джерело для перетворення простих молекул на більш складні. Молекула АТФ, виділяючи енергію, перетворюється на молекулу АДФ. Такі взаємоперетворення: $АТФ \leftrightarrow АДФ$ використовуються в організмі як універсальний засіб перенесення енергії.

У біоенергетиці при вивченні біохімічних реакцій прийнято користуватися значеннями ΔG^0 при $pH=7$. За знаком ΔG процеси в людському організмі поділяють на: **екзоергонічні** $\Delta G < 0$ (процеси дихання, засвоєння їжі, тобто окиснення) та **ендоергонічні** $\Delta G > 0$ (біосинтез складних молекул, активний транспорт через клітинні мембрани).

У застосуванні до живого організму перший закон термодинаміки можна інтерпретувати у такому вигляді:

Кількість теплоти, що вивільняється в організмі при засвоєнні їжі, використовується на компенсацію втрати теплоти q у навколишнє середовище та на виконану організмом роботу A , тобто $Q = q + A$.

На підставі цього рівняння для енергетичного балансу організму визначається необхідна калорійність харчового раціону. Їжа витрачається на відновлення та ріст (у молодому віці) тканин організму, утворення запасів (відкладення жиру) тощо. Загалом вважається, що тепловтрата організму за умов помірного клімату в середньому становить 7100 кДж на добу. Якщо до цього додати $A = 2500 - 3340$ кДж, еквівалентних виконаній організмом механічній роботі (для осіб, які не мають особливого фізичного навантаження), то отримаємо добову витрату енергії порядку 9600-10450 кДж. При виконання фізичної роботи витрати зростають до 25000 кДж на добу. Ці витрати поповнюються за рахунок їжі.

В основному, енергію дають такі компоненти їжі як жири, вуглеводи, білки. Найбільш енергетично вигідними для організму є жири -39 кДж/г, «менш цінними» вуглеводи та білки ≈ 18 кДж/г

Ці величини визначають калориметричним способом шляхом спалювання продуктів у калориметричній бомбі. Кінцевими продуктами горіння є вуглеводів та жирів вуглекислий газ та вода. Білки при окисненні утворюють також азот, а в організмі Нітроген виділяється у вигляді сечовини $CO(NH_2)_2$, тому необхідно проводити певну корекцію в розрахунках.

Також зауважимо, що традиційно енергетичну цінність - калорійність харчових продуктів прийнято зазначати кілокалоріях-ккал ($1 \text{ ккал} \approx 4,2 \text{ кДж}$). Калорійність є питомою теплотою згоряння харчового продукту, тобто показує кількість енергії, що виділяється внаслідок згоряння 1г їжі у калориметричній бомбі. Отже, відповідно калорійність жирів – 38 кДж/г, а білків та вуглеводів ≈ 18 кДж/г. Користуючись цими даними та табличними значеннями (табл.5,6) можна проводити наближені розрахунки стосовно отриманої організмом та витраченої ним енергії.

Таблиця 5 – Калорійність деяких харчових продуктів

| Продукти | Білки, г | Жири, г | Вуглеводи | Калорії, ккал |
|-----------------------------------|----------|---------|-----------|---------------|
| Телятина жарена | 32,7 | 28,1 | 0 | 384 |
| Телятина тушкована | 16,8 | 18,3 | 0 | 232 |
| Індичка жарена | 28 | 6 | 0 | 165 |
| Індичка варена | 25,3 | 10,4 | 0 | 195 |
| Котлети з телятини | 18 | 20 | 0 | 260 |
| Котлети з індички | 18,6 | 12,2 | 8,7 | 220 |
| Котлети з курки | 18,2 | 10,4 | 13,8 | 222 |
| Котлети з свинини | 17,5 | 40,3 | 8,8 | 470 |
| Курка варена | 25,2 | 7,4 | 0 | 170 |
| Курка жарена | 26 | 12 | 0 | 210 |
| Свинина варена | 22,6 | 31,6 | 0 | 375 |
| Свинина жарена | 11,4 | 49,3 | 0 | 489 |
| Качка варена | 19,7 | 18,8 | 0 | 248 |
| Качка жарена | 22,6 | 19,5 | 0 | 266 |
| Ескалоп | 19 | 42,8 | 6,8 | 487 |
| Перець фарширований мясом і рисом | 4,4 | 10,6 | 13,7 | 160 |
| Горбуша жарена в клярі | 17,1 | 16,4 | 15,2 | 281 |
| Горбуша відварена | 22,9 | 7,8 | 0 | 168 |
| Окунь річковий жарений | 20,6 | 9,1 | 4 | 180 |
| Тріска відварена | 17,8 | 0,7 | 0 | 78 |
| Тріска жарена | 23 | 0,1 | 0 | 111 |
| Котлети з тріски | 12,6 | 5,9 | 15 | 164 |
| Ролли Філадельфія | 390 | 23,4 | 13,3 | 44,2 |
| Ролли Каліфорнія | 403 | 16,2 | 14,5 | 51,5 |

Таблиця 6-Витрати енергії при рівних видах діяльності

| Вид діяльності | Енергозатрати за 1 хв на 1 кг маси тіла, ккал | Вид діяльності | Енергозатрати за 1 хв на 1 кг маси тіла, ккал |
|---|---|---|--|
| Ходьба: 5 км/год 6 км/год 8 км/год | 0,0690 0,0714 0,1548 | Праця: господарсько-побутова столяра та слюсаря будівельника тракториста комбайнера сільськогосподарського робітника | 0,0573 0,0571 0,0952 0,0320 0,0390 0,1100 |
| Біг: 8 км/год 11 км/год 20 км/год | 0,1357 0,1780 0,3200 | Шиття механізоване | 0,0264 |
| Гімнастика: вільні вправи на снарядах | 0,0845 0,1280 | Керування автомобілем | 0,0267 |
| Гребля | 0,1100 | Особиста гігієна | 0,0267 |
| Їзда на велосипеді | 0,1285 | Їда | 0,0236 |
| Бокс | 0,2014 | Відпочинок стоячи | 0,0264 |
| Плавання | 0,1700 | Відпочинок сидячи | 0,0229 |
| Розумова праця | 0,0250 | Відпочинок лежачи | 0,0183 |

| | | | |
|--------------------------|--------|------------|--------|
| сидячи | | | |
| Розумова праця стоячи | 0,0360 | Прибирання | 0,0329 |
| Праця за комп'ютером | 0,0333 | Сон | 0,0155 |
| Навчальні заняття | 0,0264 | | |