Лекция

Первое начало термодинамики и его применение к биотехнике.

1. Предмет и методы термодинамики, практическое значение термодинамики (Т/д).

Химическая термодинамика-наука, изучающая превращение различных видов энергии в химических реакциях, проц. раствор-ия, испарения и кристаллизации, свойственных, с переходом энергии в форме теплоты и работы(А).

Примечание: все эти процессы имеют место в человеческом организме.

Методы химической термодинамики:

- прямые;

- косвенные.

а) Прямые используются для определения тепловых эффектов, хим. реакций, с помощью соответствующих. приборов: калориметр, т.е калориметрические.

б) Косвенные основаны на расчетах, вытекающих из законов термодинамики.

Практическое значение т/д:

Знание термодинамических законов позволяет предсказать:

1. Возможность самопроизвольного протекания химических реакций в определенных условиях, в том числе и организме человека.

2.Выход продукта реакции, т.е. степень превращения исходных веществ в конечные продукты, что может служить показателем активности ферментов в биохимических процессах

3.Тепловой эффект реакции, что можно использовать для выяснения химического строения, реакционной способности химических соединений, в том числе и биологически важных

Основные понятия термодинамики

Термодинамическая система – любой реальный объект, выделяемый для изучения процессов обмена веществом и энергией между составляющей его частями, а также между ним и окружающей средой с помощью термодинамических методов. Например - человек.

Окружающая среда – остальная часть пространства с его материальными соединениями, находящихся в прямом или косвенном контакте с термодинамической системой.

Классификация термодинамических систем:

1 по характеру взаимодействия с окружающей средой

- Открытые – это термодинамические системы, которые обмениваются с окружающей средой как веществом, так и энергией. Примеры: сосуд с кипящей водой; растительная или животная клетка; организм в целом; органеллы.

- Закрытые - это термодинамические системы, которые обмениваются с окружающей средой только энергией в форме теплоты и работы. Примеры: газ в закрытом баллоне; биосфера, так как для неё не нужен обмен веществом с окружающими её системами

- Изолированные - это термодинамические системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни массой , ни энергией. Абсолютно изолированных термодинамических систем в природе не существует. Пример: химическая реакция, протекающая в термостате

2 по наличию поверхности раздела внутри термодинамической системы

- Гомогенные – поверхность раздела отсутствует, все компоненты системы в одной фазе, все химические и физические процессы системы одинаковы в одной части. Примеры : любой газ или смесь газов; любая химически чистая жидкость – вода, спирт, бензин; истинный раствор; плазма крови ( но не кровь)

- Гетерогенные – наличие поверхности раздела, отделяющей части системы- фазы- различные по свойствам. Пример: кровь – поверхность раздела плазма, форменные элементы крови. Рассмотрим плазму ( эритроциты) на данной поверхности раздела скачкообразно изменяется соединение белка – гемоглобина и железа.

Термодинамическое состояние – совокупность знаний некоторого числа физических величин, характеризующих все химические и химические свойства системы.

Термодинамические параметры – физические величины, однозначно определяющие термодинамическое состояние системы.

Виды термодинамических состояний

- Неравновесное - термодинамическое состояние при котором, параметры меняются без внешних воздействий. Примеры: температура горячей воды в стакане снижается до комнатной самопроизвольно.

- Равновесное- - термодинамическое состояние при котором, параметры не меняются без внешних воздействий, т.е. постоянны, энергия системы минимальна, потоки вещества отсутствуют.

- Стационарное - термодинамическое состояние при котором, параметры постоянны за счет внешних воздействий. Это состояние присуще живым организмам. Стационарное состояние характеризуется постоянством скорости переноса вещества и энергии из среды в систему и наоборот, т.е. постоянством обмена веществ и энергии и взаимосвязью между ними.

Термодинамический процесс – переход системы из одного состояния в другое. Примеры: при увеличении давления, оказанного на газ , его объем уменьшится; закон Бойля – Марриота – при переходе клетки из нормального состояния в опухолевое парциальное давление уменьшается, а температура и энтропия увеличивается.

Классификация термодинамических процессов

1 по постоянству параметров

- Изохорный процесс – постоянный объем;

- Изобарный процесс – постоянное давление;

- Изотермический процесс – постоянная температура;

- Изобарно-изотермический процесс – процесс , протекающий в организме человека, характеризующийся постоянством давления и температуры.

2 по знаку теплового эффекта

- Экзотермический – теплота выделяется

- Эндотермический – теплота поглощается

3 по необходимости затраты энергии на их протекание

- Самопроизвольные – процессы, не требующие затраты энергии из вне. Примеры: расширение газов; растворение; процесс старение.

- Не самопроизвольные – процессы, требующие затраты энергии. Примеры: разделение смеси веществ, например газов, в частности воздуха на составляющие компоненты.

4 по характеру протекания

- Обратимые – протекают в прямом и обратном направлениях, через одни и те же стадии без каких -либо изменений в окружающей среде.

- Необратимые – не протекают в прямом и обратном направлениях, через одни и те же стадии без каких -либо изменений в окружающей среде. Примеры: размножение; рост, все процессы с участием живых систем.

Термодинамическая обратимость отличается от химической. Например, старение- самопроизвольный процесс, причем самопроизвольный процесс необратим.

Внутренняя энергия – это энергия, зависящая только от термодинамического состояния системы. Она равна сумме всех видов энергий частей системы, за исключением потенциальной и кинетической энергии системы как целого.

Внутренняя энергия не является постоянной величиной и зависит :

- от характера движения и взаимодействия в системе;

- от природы составляющих её частиц;

- от массы;

- от внешних условий.

Энтальпия – энергия, которой обладает система, находящаяся при постоянном давлении. Она численно равна сумме внутренней энергии и работы против внешних сил ( работа против внешнего давления при изменении объема)

H= U+A , A= p\*V , H= U+ p\*V

Так как абсолютное значение энтальпии и внутренней энергии установить не возможно, то используют формулу ∆H= U+ p\*∆V

Изменение энтальпии в процессе химической реакции при образовании вещества, при его сгорании обозначается соответственно: ∆Hр ; ∆Hобр; ∆Hсгор; символ ∆H2980 означает изменение энтальпии одного моля вещества в стандартных условиях Т=298К, р= 101.325 кПа – этот показатель называется стандартной энтальпией.

Теплота и работа – не вид энергии, а форма её передачи не являются функциями состояния, их изменение зависит от пути процесса.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН (НАЧАЛО) ТЕРМОДИНАМИКИ ФОРМУЛИРОВКА, ПРИМЕНИМОСТЬ К ИЗОБАРНОМУ ПРОЦЕССУ

Первый закон термодинамики – частный случай закона сохранения энергии (ЗСЭ), поэтому его называют не законом, а началом.

Формулировка ЗСЭ – энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а только переходит из одного вида в другой в эквивалентных количествах.

Формулировки первого начала термодинамики:

1. Внутренняя энергия изолированной системы постоянна. Если бы внутренняя энергия изолированной системы могла бы увеличиваться без взаимодействия с окружающей средой, то можно было построить вечный двигатель первого рода , однако это невозможно.

2. Отсюда следует вторая формулировка: Вечный двигатель первого рода невозможен, то есть невозможно создать машину, которая производила бы работу без подведения энергии извне.

3 Из закона сохранения энергии следует соотношение

Q=∆U + A уравнение является математическим выражением первого начала термодинамики, которому соответствует словесная формулировка: Количество теплоту сообщенное системе, расходуется на увеличение её внутренней энергии и на работу, совершаемую против действия внешних сил. Преобразовав уравнение получим ∆U= Q – A Данное уравнение может быть использовано для вычисления изменения внутренней энергии

A= p\*∆V отсюда следует ∆U= Q – p\*∆V; Q=∆U + p\*∆V

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Формулировка Клаузиуса 1850 г

Теплота не может переходить от холодных тел к горячим самопроизвольно без затраты работы над системой, т.е. не оставляя изменений в окружающей среде. Пример холодильник. Охлаждение предметов в холодильнике сопровождается переносом теплоты от этих предметов к деталям прибора, а затем и к воздуху.

Формулировка Томсона ( Кельвина) 1851)

Невозможно построить периодически действующую машину ( вечный двигатель 2 рода), которая изотермически превращала бы теплоту в работу, иными словами вечный двигатель 2 рода невозможен.

Вывод из формулировок 2 закона термодинамики видно, что не вся теплота переходит в работу, часть её идет на нагревание работающего двигателя, а часть рассеивается в окружающую среду.

Физический смысл второго закона термодинамики – не весь запас внутренней энергии системы при постоянной температуре может переходить в работу. Поэтому внутреннюю энергию можно условно представить

U = F+ Q, где F – полезная часть внутренней энергии, которая способна производить работу называется свободной энергией. Q- связанная энергия, это энергия, которая в работу переходить не может, а только рассеивается в окружающей среде. Так как внутренняя энергия и свободная энергия – функции состояния, а связанная энергия – нет, то уравнение можно представить ∆U = ∆F + Q

**Химическая термодинамика и её применение к биосистемам**

В 19 столетии было доказано экспериментально, что первый закон термодинамики применим к процессам, которые происходят в биологических системах.

Поступление пищи обеспечивает энергию, которая используется для выполнения различных функций организма или сохраняется для последующего использования. Энергия высвобождается из пищевых продуктов в процессе их биологического окисления, которое является многоступенчатым процессом.

Энергия пищевых продуктов используется в клетках первоначально для синтеза макроэргических соединений - например, аденозинтрифосфорной кислоты (ATФ) . ATФ, в свою очередь, может использоваться как источник энергии почти для всех процессов в клетке.

Пищевые вещества окисляются вплоть до конечных продуктов, которые выделяются из организма. Например, углеводы окисляются в организме до углекислого газа и воды. Такие же конечные продукты образуются при сжигании углеводов в калориметре:

C6H12O6 + 6O2 = 6CO2 + 6H2O

Величина энергии, высвобождаемой из каждого грамма глюкозы в этой реакции, составляет 4,1 килокалории (кКал) . Столько же энергии, образуется при окислении глюкозы в живых клетках, несмотря на то, что процесс окисления в них является многоступенчатым процессом и происходит в несколько стадий. Этот вывод основан на принципе Гесса, который является следствием первого закона термодинамики: тепловой эффект многоступенчатого химического процесса не зависит от его промежуточных этапов, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.

Таким образом, исследования с помощью калориметра показали среднюю величину физиологически доступной энергии, которая содержится в 1грамме трех пищевых продуктов (в килокалориях) : углеводы - 4,1; белки - 4,1; жиры - 9,3.

С другой стороны, в конечном итоге вся энергия, поступившая в организм, превращается в теплоту. Также при образовании АТФ лишь часть энергии запасается, большая - рассеивается в форме тепла. При использовании энергии ATФ функциональными системами организма большая часть этой энергии также переходит в тепловую.

Оставшаяся часть энергии в клетках идёт на выполнении ими функции, однако, в конечном счёте, превращается в теплоту. Например, энергия, используемая мышечными клетками, расходуется на преодоление вязкости мышцы и других тканей. Вязкое перемещение вызывает трение, что приводит к образованию тепла.

Другим примером является расход энергии, передаваемой сокращающимся сердцем крови. При течении крови по сосудам вся энергия превращается в тепло вследствие трения между слоями крови и между кровью и стенками сосудов.

Следовательно, по существу вся энергия, потраченная организмом, в конечном счете, преобразуется в теплоту. Из этого принципа существует лишь единственное исключение: в случае, когда мышцы выполняют работу над внешними телами.

Если человек не выполняет внешней работы, то уровень высвобождения организмом энергии можно определить по величине общего количества теплоты, выделенной телом. Для этого применяют метод прямой калориметрии, для реализации которого используют большой, специально оборудованный калориметр. Организм помещают в специальную камеру, которая хорошо изолирована от среды, то есть не происходит обмена энергией с окружающей камеру средой. Количество теплоты, выделенной исследуемым организмом, можно точно измерить. Эксперименты, выполненные этим методом, показали, что количество энергии, поступающей в организм, равно энергии, выделяющейся при проведении калориметрии.

Прямая калориметрия в проведении трудоёмка, поэтому в настоящее время используют метод непрямой калориметрии, который основан на вычислении энергетического выхода организма по использованию им кислорода.