

Лекція 3.

Тема: Класична термодинаміка.

В повному розумінні слова ізольованою можна рахувати систему організм–середовище. В порівнянні з середовищем організм є більш структурованою і впорядкованою системою, інакше його ентропія менша, ніж ентропія середовища. Звідси ясно, що оточення (середовище) прагне згладити, розсіяти таку неоднорідність. Як організм може протистояти середовищу? Шляхом здійснення роботи над середовищем, що виражається в його зміні, а точніше – в поглинанні з оточення живильних речовин і виведенні продуктів обміну. За рахунок чого ця робота може здійснюватися? Живильні речовини представляють для організму джерело хімічних елементів і зв'язків, з якими найтіснішим чином зв'язані осмотичні і електричні властивості атомів та молекул. Таким чином, енергія живильних речовин запасується у вигляді хімічних зв'язків біологічних молекул, а також осмотичних та електричних градієнтів. Саме наявність біологічних макромолекул складної структури, осмотичних та електричних градієнтів є головною ознакою життя.

Розглянемо властивості цих форм енергії.

1. $E_{el.} = Z \cdot F (\varphi_2 - \varphi_1)$, де

Z – заряд іона;

F – число Фарадея (заряд молекул одновалентних іонів);

$\Delta\varphi$ – різниця електричних потенціалів.

2. $E_{осм.} = RT \ln \frac{C_2}{C_1}$, де

R – газова постійна;

T – температура;

$C_2; C_1$ – молярні концентрації.

3. $E_{хим.} = \mu_{02} - \mu_{01}$, де

μ – хімічний потенціал.

Таким чином $E_{заг.} = E_{ел.} + E_{осм.} + E_{хім.}$

Частина цієї енергії може бути використана для виконання роботи. Саме ця енергія і називається **внутрішньою**. Але це не є тією роботою, яку проводить жива система над оточенням, а є лише умовою збереження цілісності.

Проте кількісною мірою працездатності системи є величина зміни вільної енергії (ΔG). Через зміну вищезазначеній енергії, ΔG виражається таким чином:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = m\Delta\bar{\mu}, \text{ де}$$

m – кількість речовини (міль) в системі;

$\Delta\bar{\mu}$ – зміна електрохімічного потенціалу під час переходу системи із стану 1 в 2.

$$\Delta\bar{\mu} = \mu_{02} - \mu_{01} + RT \ln \frac{C_2}{C_1} + ZF(\varphi_2 - \varphi_1)$$

Фізичний сенс $\bar{\mu}$ полягає в тому, його зміна дорівнює роботі, яку необхідно витратити, щоб:

1. Синтезувати 1 моль речовини (стан 2) з початкової речовини (стан 1) і помістити його в розчинник ($\mu_{02} - \mu_{01}$).
2. Сконцентрувати розчин від концентрації C_1 до C_2 ($RT \ln \frac{C_2}{C_1}$).
3. Подолати сили електричного відштовхування, що виникають за наявності різниці потенціалів ($\varphi_2 - \varphi_1$).

Конкретизуємо поняття рівноваги.

Рівновага – це такий стан системи, при якому кожна частинка може переходити з деякого стану 1 в стан 2 і назад, але в цілому частка станів 1 і 2 в системі залишиться незмінною.

Провідним елементом серед цих трьох доданків є перше, а саме – зміна хімічного потенціалу.

Припустимо, що в системі протікає хімічна реакція:

$A + B \leftrightarrow C + D$, яка характеризується константою рівноваги

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

Тоді зміна вільної енергії:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{K}{\alpha} = -RT \ln K + RT \ln \alpha, \text{ де}$$

$$\alpha = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B}, \text{ де}$$

C_A, C_B, C_C, C_D – початкові концентрації, речовин, що беруть участь в реакції, A, B, C, D.

Чим більше співвідношення K/α , тим більше виходить ΔG ; при $\alpha = K$, $\Delta G = 0$. За стандартних умов $\Delta G^0 = -RT \ln K$ (Дж/моль).

Що говорить ΔG про хімічну реакцію, яку характеризує?

1. У організмі (навіть у присутності ферментів) реакція може йти до тих пір, поки зменшується вільна енергія.
2. Енергія G процесу – міра відмінності початкової системи від рівноваги. Іншими словами, G реакції – це та зміна енергії Гібса (з розрахунку на 1 моль речовини), яке сприяє переходу системи реагентів (A, B, C, D) в результаті реакції від початкових концентрацій до рівноважних.
3. Критерієм мимовільного протікання реакції є $\Delta G < 0$. Але є реакції, для яких $\Delta G \sim 0$ (квазірівновага) і $\Delta G > 0$.

Отже, класична термодинаміка у змозі описати хімічні процеси, що протікають із зменшенням G або $\Delta G \sim 0$. Іншими словами, реакції, для яких характерний перехід від нерівноважних концентрацій до рівноваги, або, що протікають поблизу рівноваги.

Як, за рахунок чого, протікають реакції з $\Delta G > 0$ розглянемо нижче.

Розглянемо доданок 2 ($RT \ln \frac{C_2}{C_1}$).

Нехай є деяка біологічна мембрана (напівпроникна). Зазвичай мембрана добре проникна для K^+ , іноді для Cl^- . В результаті на мембрані встановлюється рівноважний (нернстовський) потенціал ϕ_m , визначуваний як різниця

$$\varphi_M = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_1}{C_2}, \text{ де}$$

$C_1(\varphi_1)$ та $C_2(\varphi_2)$ – концентрації K^+ зовні і всередині клітини відповідно. При 310 К (37 °С) отримуємо приблизно $\varphi_M = 60 \lg \frac{C_1}{C_2}$ мВ. Назвемо його безрозмірним потенціалом:

$$\Psi_M = \varphi_M \frac{ZF}{RT} = \varphi_M \frac{Ze}{kT}.$$

Тепер рівняння Нернсту перепишемо:

$$\Psi_M = \psi_2 - \psi_1 = \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

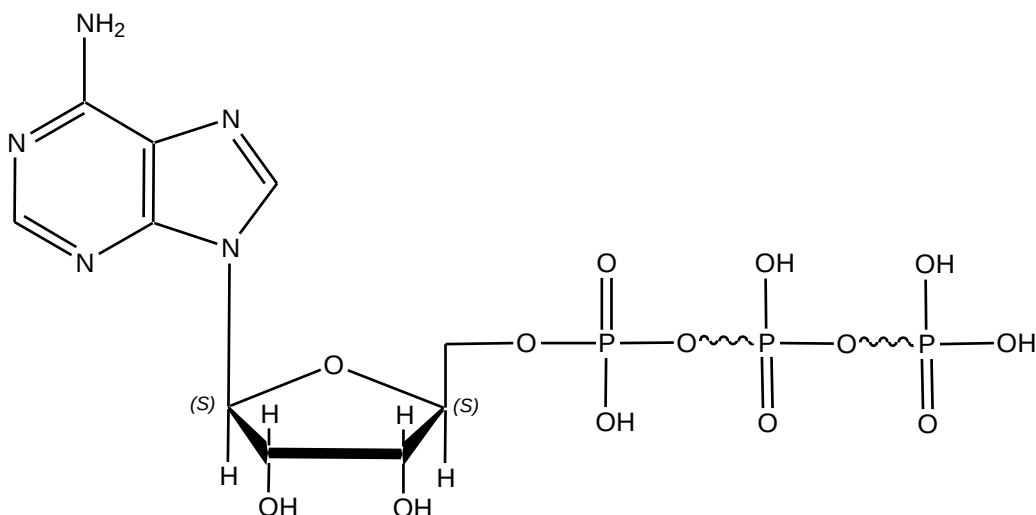
Будь-який мимовільний процес в ізолюваній системі призводить до зменшення вільної енергії, якщо процес є незворотним. Якщо ж процес є зворотнім, то вільна енергія системи не змінюється. Вільна енергія системи може збільшуватися за рахунок надходження енергії ззовні. Якби вільна енергія тільки зменшувалася, система прийшла б в стан рівноваги і не змогла б здійснювати роботу.

Таким чином ми приходимо до 3 проблем:

1. Яким чином систему, в якій відбувся мимовільний процес і $\Delta G \sim 0$, повернути в початковий стан, тобто зробити працездатною?
2. Яким чином можуть протікати хімічні реакції, для яких $\Delta G > 0$?
3. Яким чином енергія хімічних зв'язків може бути перетворена в осмотичні, концентраційні та електричні градієнти?

Вирішення цих проблем допомагає механізм спряження. Чинником спряження в живій клітині є молекула АТФ.

Структура молекули АТФ.

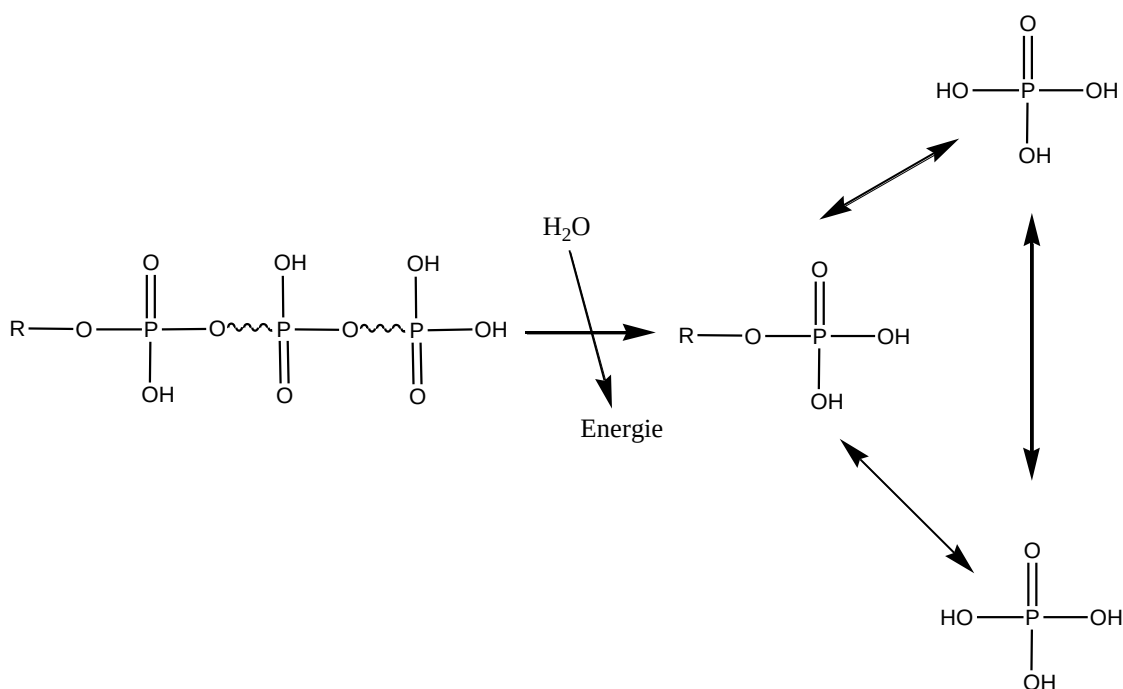


АТФ – це універсальний акумулятор енергії. Активна форма АТФ – це звичайно комплекс з Mg^{2+} або Mn^{2+} .

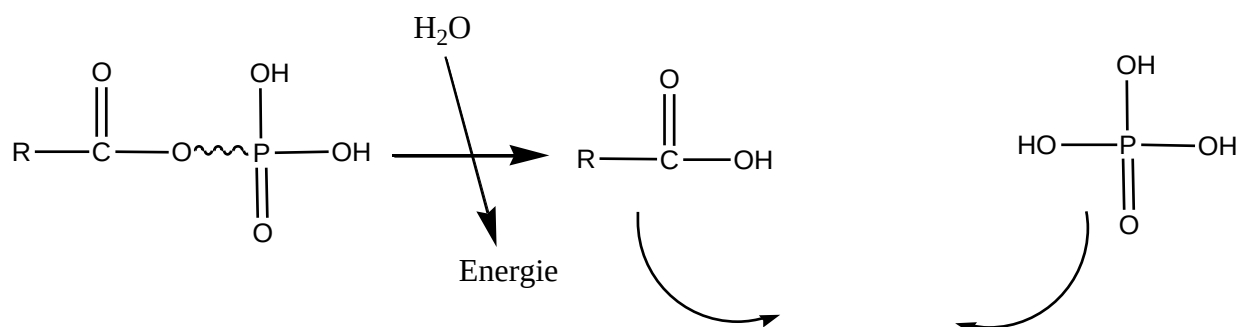
Макроергічний зв'язок по своїй структурі нічим не відрізняється від звичайного хімічного зв'язку, а проявляє себе як зв'язок, багатий енергією (макроергічна) тільки завдяки гідролізу.

Можна вказати 3 чинники, що впливають на високу енергію гідролізу цього зв'язку:

1. Електростатичне відштовхування негативно заряджених груп супроводжується виділенням енергії:



2. Продукти гідролізу термодинамічно стабільніші (тобто мають меншу вільну енергію), ніж початкові речовини завдяки більшій енергії резонансу:



3. На вільну енергію гідролізу макроергічних речовин роблять вплив іонізація, ізомеризація і нейтралізація груп, що утворюються при гідролізі:

