

Министерство здравоохранения Республики Беларусь
Учреждение образования
«Гомельский государственный медицинский университет»

Кафедра общей и биоорганической химии

Авторы:

А.К. Довнар, старший преподаватель кафедры;
Ж.Н. Громько, старший преподаватель кафедры;
М.В. Одинцова, старший преподаватель кафедры.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

для проведения лабораторного занятия
по учебной дисциплине «Медицинская химия»
для студентов
I курса лечебного факультета,
обучающихся по специальности 7-07-0911-01 «Лечебное дело»

Тема 6: Химическая термодинамика и биоэнергетика

Время: 2 часа

Утверждено на заседании кафедры
общей и биоорганической химии
(протокол от 31.08.2024 № 9)

УЧЕБНАЯ И ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ ЦЕЛИ, МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ

Учебная цель:

- формирование у студентов базовой профессиональной компетенции для решения диагностических, научно-исследовательских и иных задач профессиональной деятельности на основе знаний о химической термодинамике и биоэнергетике;
- ознакомление с выполнением термодинамических расчетов важнейших термодинамических функций: ΔH , ΔS , ΔG ; а также термодинамических расчетов тепловых эффектов по стандартным теплотам образования и сгорания веществ.

Воспитательная цель:

- развить свой целостно-личностный, духовный потенциал;
- сформировать качества патриота и гражданина, готового к активному участию в экономической, производственной, социально-культурной и общественной жизни страны;
- научиться соблюдать учебную и трудовую дисциплину, нормы медицинской этики и деонтологии;
- осознать социальную значимость своей будущей профессиональной деятельности.

Задачи:

В результате проведения учебного занятия студент должен

знать:

- основные понятия термодинамики: термодинамические системы и их классификации, термодинамические параметры и процессы, энергия и работа;
- формулировку и математическое выражение первого закона термодинамики для различных типов термодинамических систем;
- понятие об энтальпии, и ее физический смысл;
- понятие о тепловых эффектах химических реакций, теплотах образования и сгорания химических соединений, закон Гесса как следствие первого закона термодинамики;
- калорийность питательных веществ (белков, жиров, углеводов), понятие о диетологии;
- понятие о самопроизвольных и несамопроизвольных, обратимых и необратимых процессах;
- формулировки и математические выражения (неравенство Клаузиуса, уравнение Больцмана) второго закона термодинамики; понятие об энтропии, термодинамическое и статистическое толкование энтропии, расчет изменения энтропии в ходе химической реакции;
- понятие о свободной энергии Гиббса как критерии равновесия и возможности самопроизвольного протекания процесса, способы расчета $\Delta_r G$;
- понятие о биоэнергетике, экзергонические и энергонические реакции;

уметь:

- определять значения энтальпии и энтропии используя первый и второй законы термодинамики, а также закон Гесса;

– рассчитывать значения свободной энергии Гиббса;

владеть:

– навыками применения термодинамических методов для определения калорийности пищевых продуктов и составления диет и оценивать возможность самопроизвольного протекания процессов.

Мотивация для усвоения темы:

Химическая термодинамика представляет раздел физической химии, изучающий законы взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы. Она является теоретической основой биоэнергетики – науки о превращениях энергии в живых организмах и специфических особенностях превращения одних видов энергии в другие в процессе жизнедеятельности.

В живом организме существует тесная связь между процессами обмена веществ и энергии. Обмен веществ является источником энергии всех жизненных процессов. Осуществление любых физиологических функций (движение, поддержание постоянства температуры тела, выделение пищеварительных соков и т.д.) требует затраты энергии. Источником всех видов энергии в организме являются питательные вещества (белки, жиры, углеводы), потенциальная химическая энергия которых в процессе обмена веществ превращается в другие виды энергии. Применение термодинамических методов дает возможность количественно оценить энергетику структурных превращений белков, нуклеиновых кислот, липидов и биологических мембран.

В практической деятельности врача термодинамические методы наиболее широко используются для определения интенсивности основного обмена при различных физиологических и патологических состояниях организма, а также для определения калорийности пищевых продуктов.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОСНАЩЕНИЕ

1. Методические рекомендации для студентов по теме «Химическая термодинамика и биоэнергетика».
2. Учебные таблицы:
 - а) периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева;
 - б) таблица растворимости кислот, оснований и солей.
3. Справочные материалы по основным физико-химическим величинам.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

1. Основные понятия химической термодинамики.
2. Первый закон термодинамики и его математическое выражение для различных типов систем. Энтальпия.
3. Термохимия. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Термохимические расчеты. Диетология.
4. Второй закон термодинамики. Энтропия: термодинамическое и статистическое толкование. Математические выражения второго закона. Расчет изменения энтропии в ходе химической реакции.

5. Понятие о свободной энергии Гиббса. Знак ΔG как критерий возможности протекания самопроизвольных процессов. Способы расчета ΔG .

6. Биоэнергетика. Экзергонические и эндергонические биохимические реакции. Понятие о сопряженных реакциях.

ХОД ЗАНЯТИЯ

Теоретическая часть

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СИСТЕМ. ЭНТАЛЬПИЯ

Формулировки:

- 1) энергия не создается и не разрушается, она превращается из одного вида в другой или переходит из одной системы в другую;
- 2) вечный двигатель первого рода невозможен.

Математические выражения закона:

1) для изолированных систем:

$$\Delta U = 0, \quad (1)$$

где U – внутренняя энергия, кДж/моль;

2) для закрытых систем:

$$\Delta U = Q - p\Delta V - A', \quad (2)$$

где Q – теплота, кДж/моль; $p\Delta V$ – работа расширения; A' – полезная работа, кДж/моль;

3) для открытых систем:

$$\Delta U = Q - p\Delta V - A' + \mu\Delta n, \quad (3)$$

где μ – химический потенциал; Δn – количество вещества, вводимого в систему.

Частные случаи закона:

1) процесс протекает при T , $V = \text{const}$

$$Q_v = \Delta U; \quad (4)$$

2. Процесс протекает при T , $p = \text{const}$

$$Q_p = \Delta H; \quad (5)$$

где H – энтальпия, кДж/моль – функция состояния.

Физический смысл энтальпии:

- а) внутренняя энергия расширенной системы;
- б) теплосодержание;
- в) ΔH – тепловой эффект изобарной реакции.

3. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА. СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ. ДИЕТОЛОГИЯ

Формулировка: тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или объеме, зависит от состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от числа промежуточных стадий процесса.

Следствия из закона Гесса:

1) расчет теплового эффекта реакции по теплотам образования индивидуальных веществ.

$\Delta_r H$ – тепловой эффект реакции, кДж (ккал).

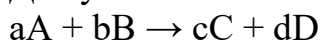
$\Delta_r H^0_{298}$ – тепловой эффект реакции при стандартных условиях, кДж (ккал).

$\Delta_f H^0_{298}$ – стандартная теплота образования индивидуального вещества, кДж/моль.

Стандартные теплоты образования простых веществ равны нулю.

$$\Delta_r H = \sum \nu \cdot \Delta_f H_{\text{продуктов}} - \sum \nu \cdot \Delta_f H_{\text{реагентов}}$$

Для условной химической реакции:



$$\Delta_r H = c \cdot \Delta_f H(C) + d \cdot \Delta_f H(D) - (a \cdot \Delta_f H(A) + b \cdot \Delta_f H(B)) \quad (6)$$

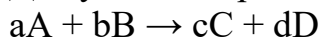
2) расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам сгорания индивидуальных веществ.

$\Delta_{cr} H$ – теплота сгорания (тепловой эффект окисления одного моль вещества в чистом кислороде до высших оксидов), кДж (ккал).

$\Delta_{cr} H^0_{298}$ – стандартная теплота сгорания индивидуального вещества, кДж/моль.

$$\Delta_r H = \sum \nu \cdot \Delta_{cr} H_{\text{реагентов}} - \sum \nu \cdot \Delta_{cr} H_{\text{продуктов}}$$

Для условной реакции:



$$\Delta_r H = a \cdot \Delta_{cr} H(A) + b \cdot \Delta_{cr} H(B) - (c \cdot \Delta_{cr} H(C) + d \cdot \Delta_{cr} H(D)) \quad (7)$$

ПРИМЕР 1. Вычислите тепловой эффект биохимического процесса брожения глюкозы:



если теплоты сгорания глюкозы и этилового спирта соответственно равны: -2816 кДж/моль и -1236 кДж/моль.

Решение:

В соответствии со следствием из закона Гесса тепловой эффект реакции равен:

$$\Delta_r H = \Delta_{cr} H(C_6H_{12}O_6) - 2\Delta_{cr} H(C_2H_5OH) = -2816 - 2(-1236) = -314 \text{ (кДж)}$$

Данная реакция является экзотермической, протекает с выделением тепла.

Ответ: -314 кДж.

4. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И СТАТИСТИЧЕСКОЕ ТОЛКОВАНИЕ. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ВТОРОГО ЗАКОНА. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ В ХОДЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Формулировки:

- 1) невозможно полностью превратить теплоту в работу;
- 2) невозможен процесс, единственный результат которого состоял бы в переходе энергии от холодного тела к горячему;
- 3) вечный двигатель второго рода невозможен.

Математические выражения закона:

- 1) неравенство Клаузиуса:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \quad (8)$$

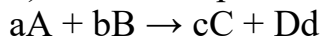
где S – энтропия, Дж/моль·К; S^0_{298} – стандартная энтропия;

- 2) формула Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (9)$$

где k – константа Больцмана, W – термодинамическая вероятность системы, т.е. число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние.

- 3) Расчет энтропийного фактора химической реакции:



$$\Delta_r S = (c \cdot S(C) + d \cdot S(D)) - (a \cdot S(A) + b \cdot S(B)) \quad (10)$$

Свободная энергия Гиббса.

$\Delta_r G$ – свободная энергия химической реакции, кДж (ккал).

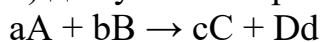
$\Delta_f G$ – свободная энергия образования химических веществ, кДж (ккал).

$\Delta_f G^0_{298}$ – стандартная свободная энергия образования индивидуального вещества, кДж/моль.

Вычисления $\Delta_r G$ химических реакций:

- 1) $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S;$ (11)

- 2) для условной реакции:



$$\Delta_r G = c \cdot \Delta_f G(C) + d \cdot \Delta_f G(D) - a \cdot \Delta_f G(A) - b \cdot \Delta_f G(B) \quad (12)$$

5. ПОНЯТИЕ О СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА. ЗНАК ΔG КАК КРИТЕРИЙ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ. СПОСОБЫ РАСЧЕТА ΔG

ПРИМЕР 2. Дайте заключение о возможности самопроизвольного протекания химической реакции при $T = 298$ К по данным таблицы 2:

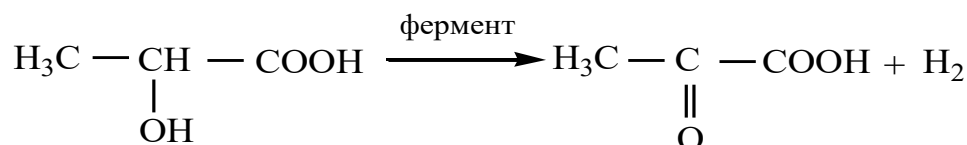


Таблица 2 – Справочные данные энтропии и энтальпии

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/К·моль
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$ (молочная кислота)	-673	192
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$ (пировиноградная кислота)	-586	179
H_2	0	130

Решение:

1. Рассчитаем $\Delta_r H^0_{298}$ по следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298}(\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{COOH}) - \Delta_f H^0_{298}(\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH}) = -586 - (-673) = 87 \text{ (кДж)}$$

(реакция эндотермическая)

2. Рассчитаем энтропийный фактор реакции ($\Delta_r S^0_{298}$):

$$\Delta_r S^0_{298} = S^0_{298}(\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{COOH}) + S^0_{298}(\text{H}_2) - S^0_{298}(\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH}) =$$

$$= 179 + 130 - 192 = 117 \text{ Дж/К} = 0,117 \text{ кДж/К}$$

(реакция протекает с увеличением энтропии)

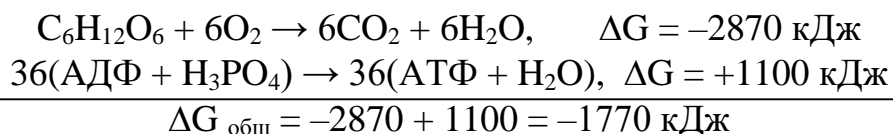
3. Рассчитаем $\Delta_r G^0_{298}$ по уравнению: $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$

$$\Delta_r G^0_{298} = 87 - 298 (0,117) = 52 \text{ кДж} (\Delta G > 0)$$

Ответ: данная реакция при стандартных условиях самопроизвольно не протекает.

6. БИОЭНЕРГЕТИКА. ЭКЗЕРГОНИЧЕСКИЕ И ЭНДЕРГОНИЧЕСКИЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. ПОНЯТИЕ О СОПРЯЖЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

ПРИМЕР 3. Определить коэффициент полезного действия превращения химической энергии пищи в организме человека составляет



Приведенные данные позволяют рассчитать к.п.д. клетки:

1. Выделилось 2870 кДж,
 2. Аккумулировано 1100 кДж,
 3. Энтропийные потери 1770 кДж
- к.п.д = $1100/2870 = 0,38$ или 38 %.

Таким образом, клетка аккумулирует лишь 38 % химической энергии глюкозы, а оставшиеся 62 % рассеивается в пространстве как теплота.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТА (СРС)

Время, отведенное на самостоятельную работу, может использоваться студентами на:

- подготовку к лабораторным занятиям;
- конспектирование учебной литературы;
- выполнение заданий для самоконтроля знаний;
- подготовку тематических докладов, рефератов, презентаций.

Основные методы организации самостоятельной работы:

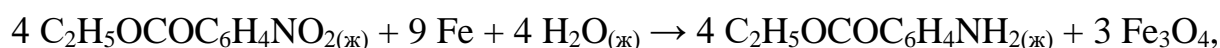
- изучение тем и проблем, не освещаемых на учебных занятиях;
- написание реферата и оформление презентации;
- выполнение заданий для самоконтроля знаний.

Перечень заданий СРС:

1. Укажите, какие процессы относятся к экзотермическим, а какие – к эндотермическим:

- $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}), \Delta_r\text{H} = -891 \text{ кДж};$
- $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{г}) + 185 \text{ кДж};$
- $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{г}), \Delta_r\text{H} = 180.5 \text{ кДж};$
- $\text{CaCO}_3(\text{т}) \rightarrow \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) - 178 \text{ кДж};$
- $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{г}), \Delta_r\text{H} = 52.2 \text{ кДж};$
- $2\text{NO}(\text{г}) \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}), \Delta_r\text{H} = -180.5 \text{ кДж}.$

2. Рассчитайте тепловой эффект реакции получения этилового эфира аминокислоты (полупродукта при получении анестезина) при стандартных условиях по уравнению реакции:



если известны стандартные теплоты образования участников реакции:

Вещество:	$\Delta_f\text{H}^0_{298}$, кДж/моль
$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}(\text{ж})$	-463,2
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-273,2
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2(\text{ж})$	-1759,0
Fe_3O_4	-1068,0

Ответ: -7294,4 кДж

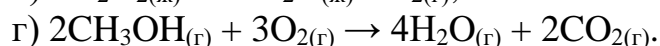
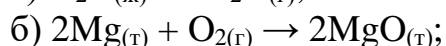
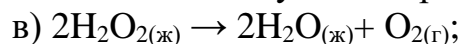
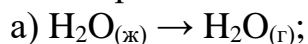
3. Рассчитайте $\Delta_r\text{G}^0_{298}$ реакции: $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$

Может ли данная реакция протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

Вещество	$\Delta_f\text{H}^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К
CO	-110,5	197,4
H ₂	0	130,6
CH ₃ OH(ж)	-238,7	126,7

Ответ: -29,29 кДж; реакция самопроизвольная при стандартных условиях

4. Не производя вычислений, установите знак ΔS следующих процессов:



5. Не производя вычислений, установите могут ли самопроизвольно протекать процессы и при каких температурах (высоких, низких, любых):



СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Болтromeюк, В.В. Общая химия : пособие для студентов учреждений высш. образования, обучающихся по специальностям 1-79 01 01 "Лечеб. дело", 1-79 01 02 "Педиатрия", 1-79 01 04 "Мед.-диагност. дело", 1-79 01 05 "Мед.-психол. дело", 1-79 01 06 "Сестр. дело" / В. В. Болтromeюк ; УО "ГрГМУ", Каф. общей и биоорганической химии. - Гродно : ГрГМУ, 2020. - 574 с. : ил., фот., табл. - Рек. УМО по высш. мед., фармацевт. образованию.

2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. [В 2 кн.] Кн. 1 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. – 10-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2018. – 214, [1] с. : ил. – (Бакалавр. Академический курс). – Рек. УМО высш. образования. – Рек. М-вом образования и науки РФ.

3. Медицинская химия : нац. учебник : для студентов высш. учеб. заведений – мед. ун-тов, ин-тов и акад. / В.А. Калибабчук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др. ; под ред. В.А. Калибабчук. – 3-е изд., испр. – Киев : Медицина, 2017. – 399 с. : ил., табл. – Утв. М-вом образования и науки Украины.

4. Общая и бионеорганическая химия : пособие / В.П. Хейдоров [и др.] ; под ред. В.П. Хейдорова. – Витебск : [ВГМУ], 2023. – 524, [1] с. – Режим доступа: https://www.elib.vsmu.by/bitstream/123/24676/1/Obshchaia_i_bioneorganicheskaia_khimiia_Khejdorov-VP_2023.pdf. – Дата доступа: 17.06.2023.

5. Руководство к лабораторным занятиям по общей химии : учеб.-метод. пособие для студентов 1 курса лечеб. фак-та учреждений высш. мед. образования / Л. В. Чернышева [и др.]. – Гомель : ГомГМУ, 2019. – 144 с. – Режим доступа: <http://elib.gsmu.by/handle/GomSMU/4752>. – Дата доступа: 17.06.2023.

6. Ткачев, С.В. Общая химия : учеб. пособие для студентов учреждений высш. образования по специальностям "Лечеб. дело", "Педиатрия", "Стоматология", "Мед.-профилакт. дело" / С.В. Ткачев, В.В. Хрусталева. - Минск : Вышэйшая школа, 2020. - 494, [1] с. : ил., табл. - Допущено М-вом образования Респ. Беларусь.