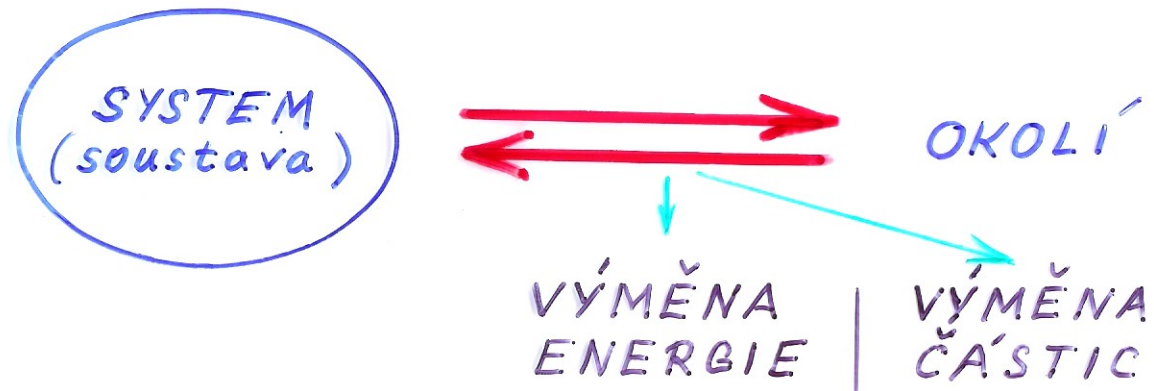


6.

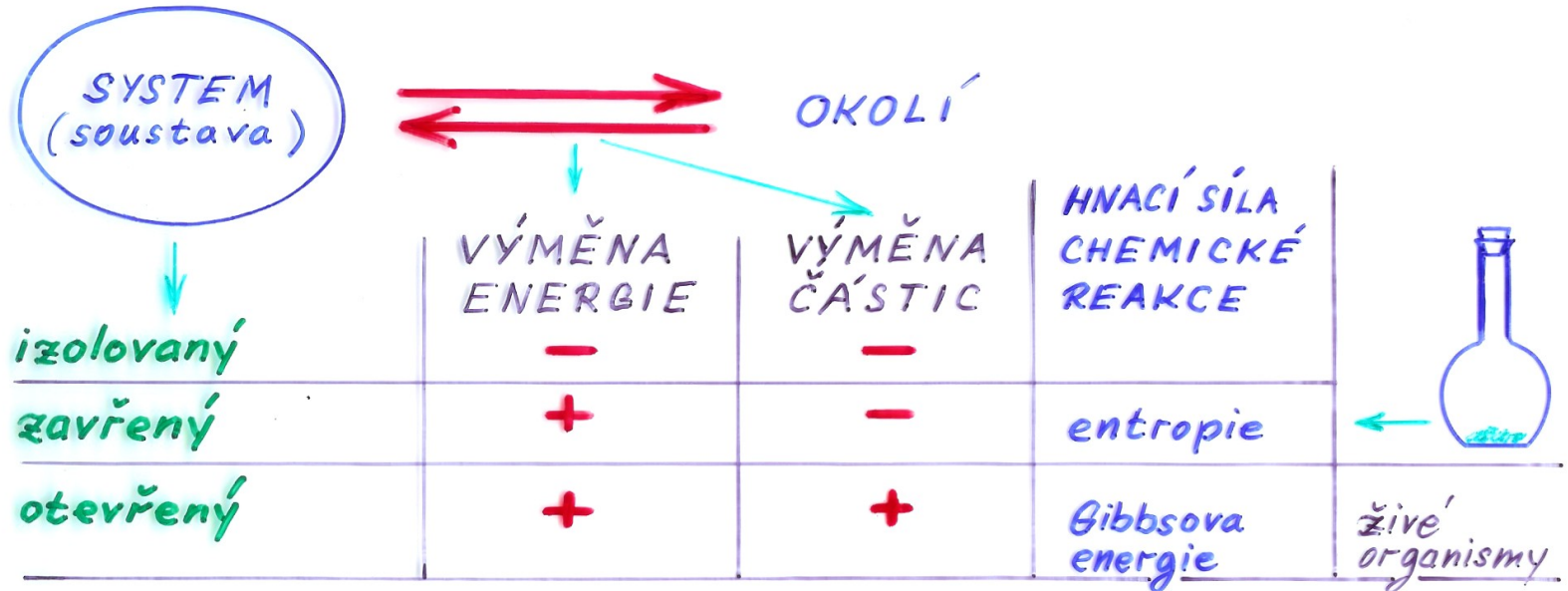
seminář LC 1. část (06.1)

© Biochemický ústav LF MU (V.P.) 2011

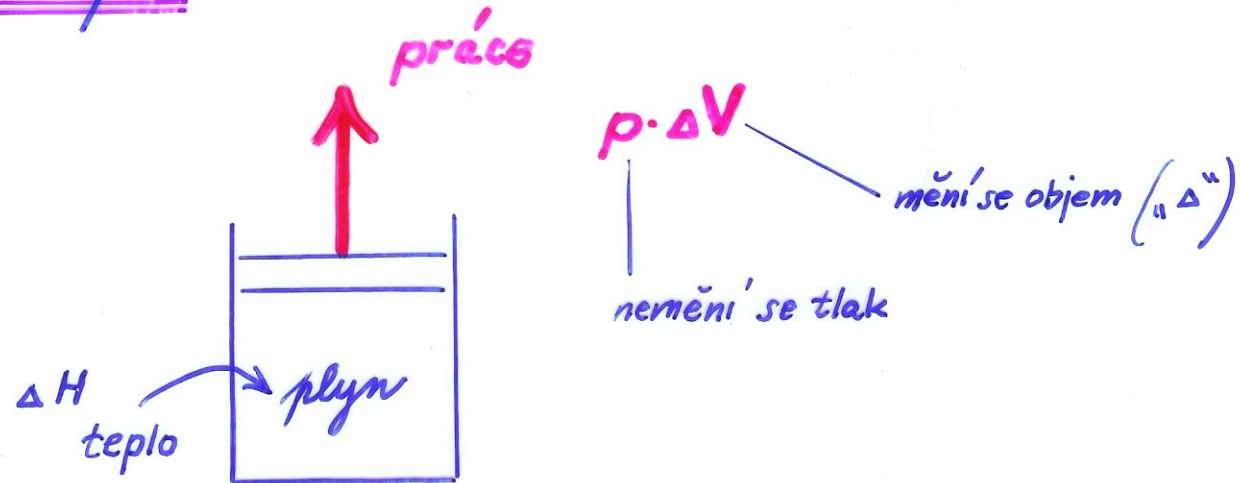
THERMODYNAMIKA



THERMODYNAMIKA



Plyn:



$$\underline{\Delta U = \Delta Q + \Delta W}$$

$$\Delta U = \Delta H + \underbrace{p \cdot \Delta V}_{\text{objemová práce}} + \text{další práce (elektrická, \dots)}$$

ΔU - vnitřní energie :

= součet kinetických a potenciálních energií částic (které vytvářejí systém)

↓
pohyb elektronů
a molekul

↓
chemické vazby
mezi atomy

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

↓
část energie
přeměnitelná
na teplo

↓
část energie
přeměnitelná
na práci

$$\Delta U = \Delta H + p \cdot \Delta V + \dots$$

objemová práce

další druhy
práce

symbolika: H = heat [hi:t] teplo
p = pressure [prešər] tlak
V = volume [volju:m]
W = work [wə:k] práce

κίνηση [kínisi] pohyb

Roztok :

$$p \cdot \Delta V = Q \quad (\text{žádná změna objemu v kapalině})$$

$$\underline{\underline{\Delta U \doteq \Delta H}}$$

ΔH lze vyjádřit analogicky:

$$\underline{\underline{\Delta U = \Delta Q + \Delta W}}$$

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

$$\underline{\underline{\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S}}$$

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

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

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

↓
počáteční
stav

↓
konečný
stav

volná energie (Gibbsova)



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



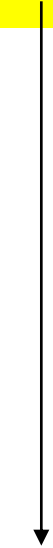
energie, která může konat práci
(využitelná energie za konstantního tlaku a teploty)

ergon = práce

+ endergonická reakce

- exergonická reakce

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



neobjemová práce (ΔW),
využitelná energie



vnitřní energie systému (ΔU)



tepelné ztráty (ΔQ)



$$\Delta W = \Delta U - \Delta Q$$

Exergonická reakce

($\Delta G < 0$, ΔG záporné)

= „spontánní“ reakce,
termodynamicky příznivá reakce
(nemusí, ale *může* proběhnout !)

volná energie (Gibbsova)



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



maximální energie, kterou může soustava
(na základě chemického děje) využít
k vykonání *neobjemové* práce

entropie

en = do

trepein = změnit

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



minimální část energie,

která nemůže být využita na práci (jako chemická
nebo elektrická energie),

je to část energie přeměněná na teplo.

Spontánní procesy se zvýšením entropie :

Spontaneous processes in which the entropy increases :

All systems tend to approach a state of equilibrium.

Entropy is time's arrow.^a

The state of maximum entropy is the most stable state for an isolated system.^b

Every system which is left to itself will, on the average, change toward a condition of maximum probability.^c

It is impossible in any way to diminish the entropy of a system of bodies without thereby leaving behind changes in other bodies.^d

Die Energie der Welt ist constant; die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.^e

Things are getting more screwed up every day.^f

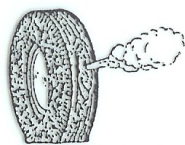
You can't break even.

^a Sir Arthur Eddington. ^b Enrico Fermi. ^c G. N. Lewis.

^d Max Planck. This and three preceding statements are quoted from J. Arthur Campbell, *Chemical Systems: Energetics, Dynamics, Structure* (San Francisco: W. H. Freeman, 1970).

^e R. J. E. Clausius, quoted by J. W. Gibbs to head his classic memoir, *The Equilibrium of Heterogeneous Substances*.

^f Anonymous; with thanks to A. Truman Schwarz, *Chemistry: Imagination and Implication* (New York: Academic Press, 1973).



Expanding gases



Chemical reactions



Formation of solutions

*"Left to themselves,
all things go
from bad to worse."*

*"Whatever can go wrong,
will go wrong,
and at the worst
possible time."*

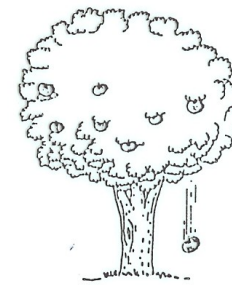
Arthur Bloch

"The complete Murphy's Law"

Statements of the Second Law of Thermodynamics



Boiling liquids



Falling bodies

Spontaneous Natural Processes in
Which the Entropy of the Universe
Increases

entropy [entrəpi:]

spontaneous [spon'teinjəs]

enthalpie (en = do, v
thalpein = zahřívát)



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



teplo

heat, thermé

θερμη [thérmi]

+ endothermická reakce

- exothemická reakce

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Možné významy zlomku

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

- 1/ aktuální koncentrace (např. na začátku reakce),
→ obvyklé označení hodnoty zlomku = Q
- 2/ standardní koncentrace (= „jednotkové“ koncentrace = 1 mol / l)

hodnota zlomku = 1 ,
tj. $10^0 \rightarrow$ jeho $\ln = 0$
- 3/ rovnovážné koncentrace - hodnota zlomku = K_{eq}

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

celkový
stav

=

standardní stav

+

odchylka od
standardního
stavu

van't Hoffova rovnice reakční izotermy



(teplota + tlak
konstantní!)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

celkový stav = standardní stav + odchylka od standardního stavu

O spontánním průběhu reakce rozhoduje ΔG (celkový stav), nikoliv ΔG° !

$\Delta G < 0$ rovnovážná poloha vpravo
 $\Delta G = 0$ ideálně vratná reakce
 $\Delta G > 0$ rovnovážná poloha je vlevo

zvláštní případy

standardní stav

„jednotková koncentrace“
 $[A] = [B] = [C] = [D] = 1 \text{ mol/l}$

„odchylka od std stavu“

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} =$$

$$R \cdot T \cdot \ln 1 = Q$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ$$

rovnovážný stav

$$\Delta G = Q \quad \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K$$

$$Q = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

Nezaměňovat v $\frac{[C][D]}{[A][B]}$
koncentrace výchozí a
rovnovážné!

(Výchozí koncentrace platí jen
v okamžiku startu reakce!
V průběhu reakce se koncentrace
mění směrem k rovnovážným konc.
- viz křivku!)

Rovnovážný stav :

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

$$0 = \Delta G^0 + R T \cdot \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^0 = - R T \cdot \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^0 = - 5,7 \log K_{eq}$$

pro 25 °C

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -RT \ln K' \\ &= -2,303 \cdot RT \log K' \\ &= -2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \log K' \\ &= \underline{\underline{-5,7 \cdot \log K'}}\end{aligned}$$

$$\Delta G^{\circ} = -2,303 \cdot RT \log K'$$

$$K' = 10^{-\Delta G^{\circ} / (2,303 RT)}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K } (= 25^{\circ}\text{C})$$

$$K' = 10^{-\Delta G^{\circ} / (2,303 \cdot 8,314 \cdot 298)}$$

$$K' = \underline{\underline{10^{-\Delta G^{\circ} / 5,7}}}$$

ΔG

ΔG° změna volné energie za standardních podmínek
- jednotkové koncentrace 1 mol/l

$\rightarrow \text{pH} = 7$

100 kPa, 298 K ($\approx 25^\circ\text{C}$)

$\Delta G^{\circ'}$ změna volné energie při $\text{pH} = 7$

$\Delta G^{\circ''}$ ~~mol/l~~ \rightarrow mmol/l, $p_{\text{CO}_2} = 5 \text{ kPa}$
 $p_{\text{O}_2} = 20 \text{ kPa}$

Spontánně probíhající reakce: $-\Delta G$ (exergonické reakce)

kritériem je ΔG
nikoliv ΔG° !



Termodynamicky nepříznivá reakce je umožněna
„ „ „ příznivou reakcí
(energetické sprážení)

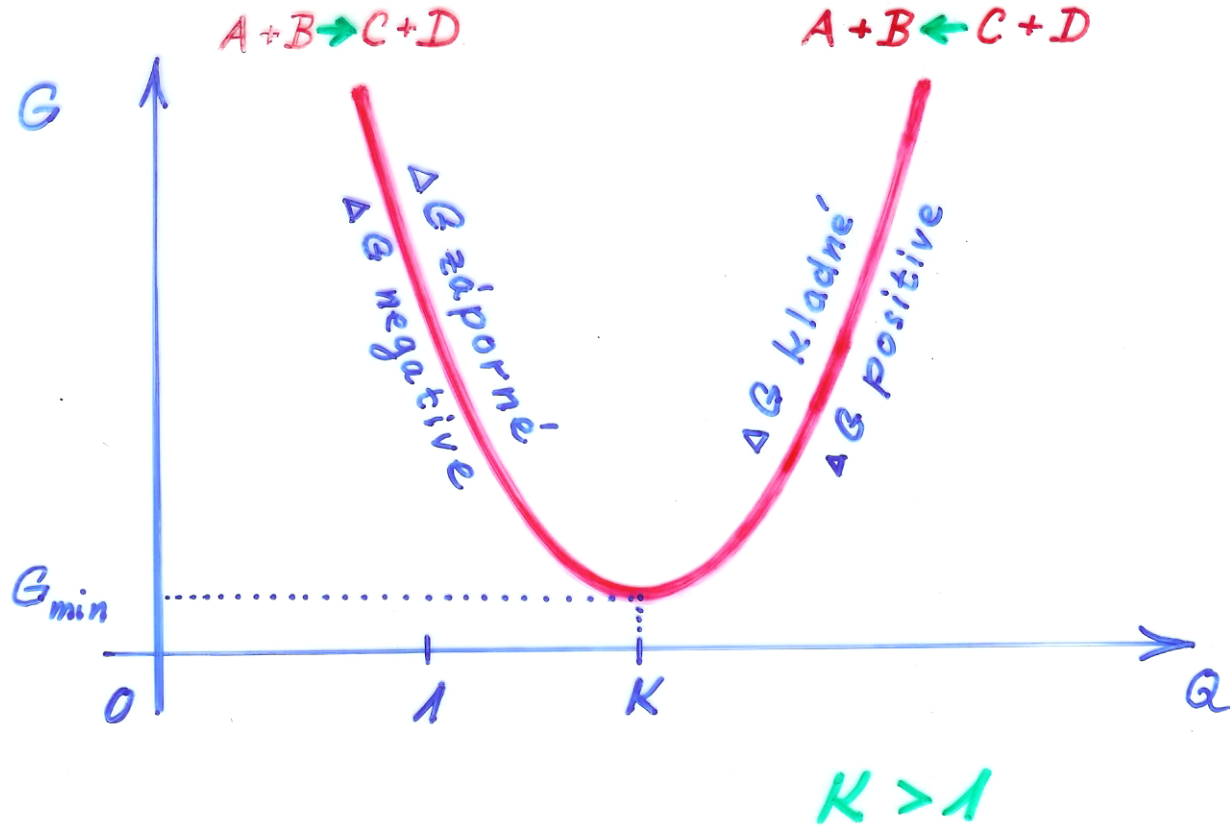
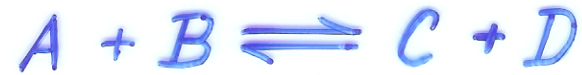
(„sponzor“)

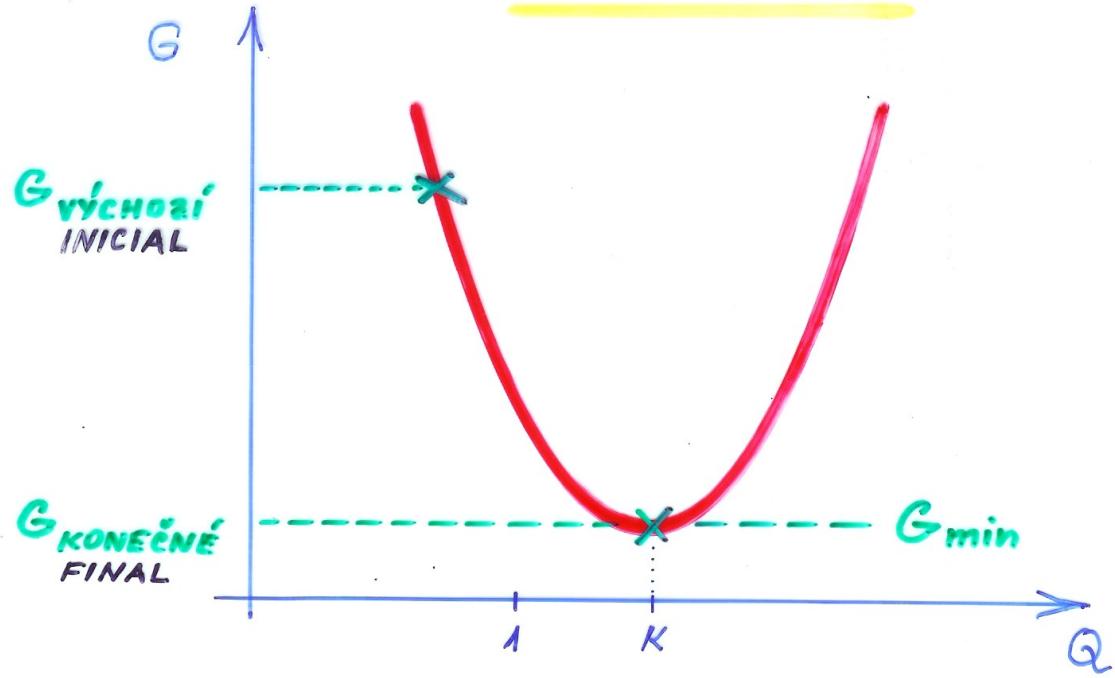
The thermodynamically unfavorable reaction
is made possible by means of thermodynamically favorable reaction

(energetic coupling)

(„sponzor“)

Reakční isotherma





$\Delta G = G_{KONEČNÉ FINAL} - G_{VÝCHOZÍ INICIAL}$

low value — high value
 the negative difference

mala hodnota — velka hodnota
 záporný rozdíl

⇒ reakce proběhne v daném směru
 the reaction will proceed in the given direction

$$\Delta G = G_{\text{KONECNE}}^{\text{FINAL}} - G_{\text{VYCHOZI}}^{\text{INICIAL}}$$

low value — high value
the negative difference

mala hodnota — velka hodnota
záporný rozdiel

⇒ reakce proběhne v daném směru
the reaction will proceed in the given direction

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

výchozí koncentrace
INICIAL CONCENTRATION

ΔG

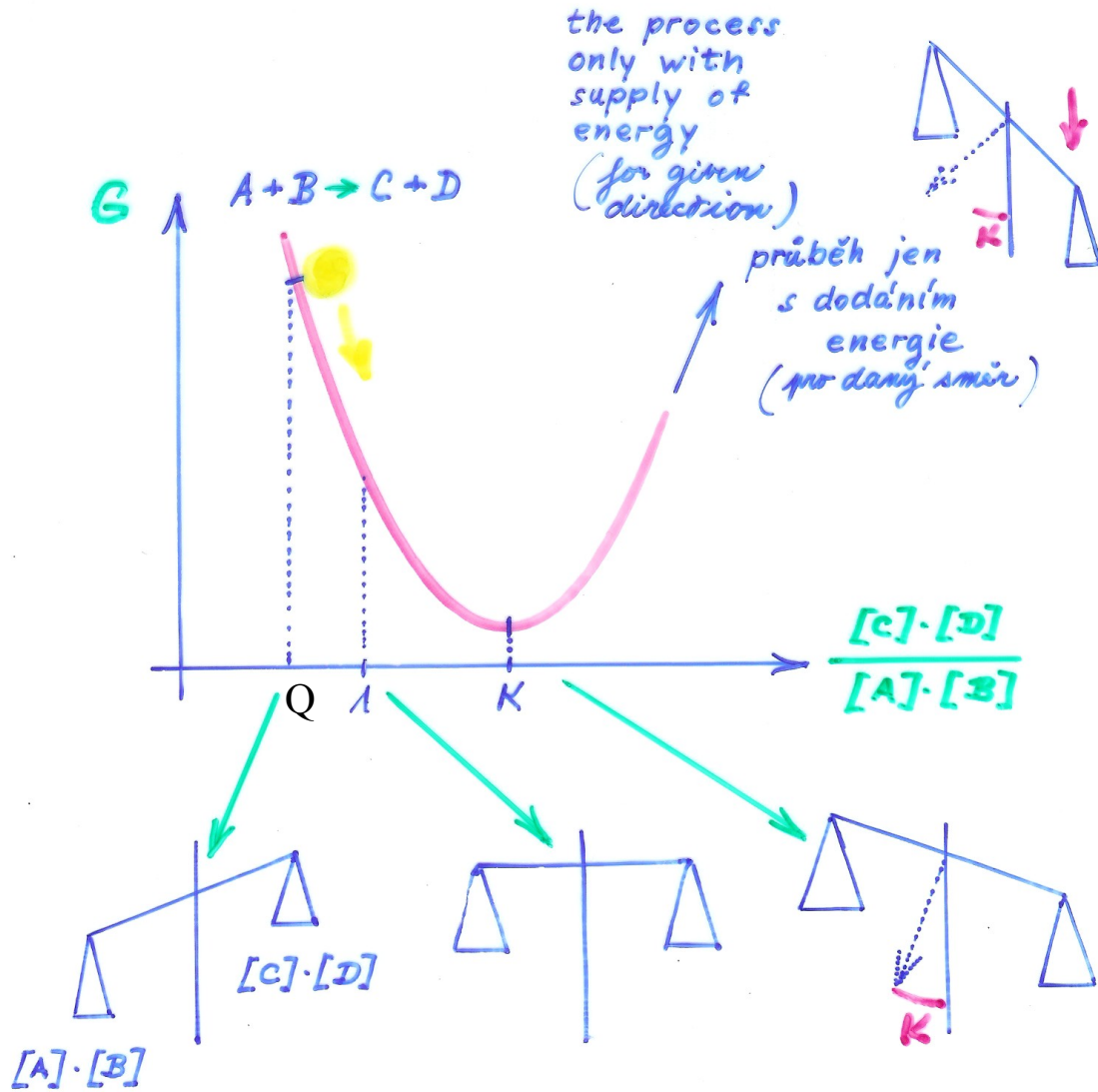
$$Q = K$$

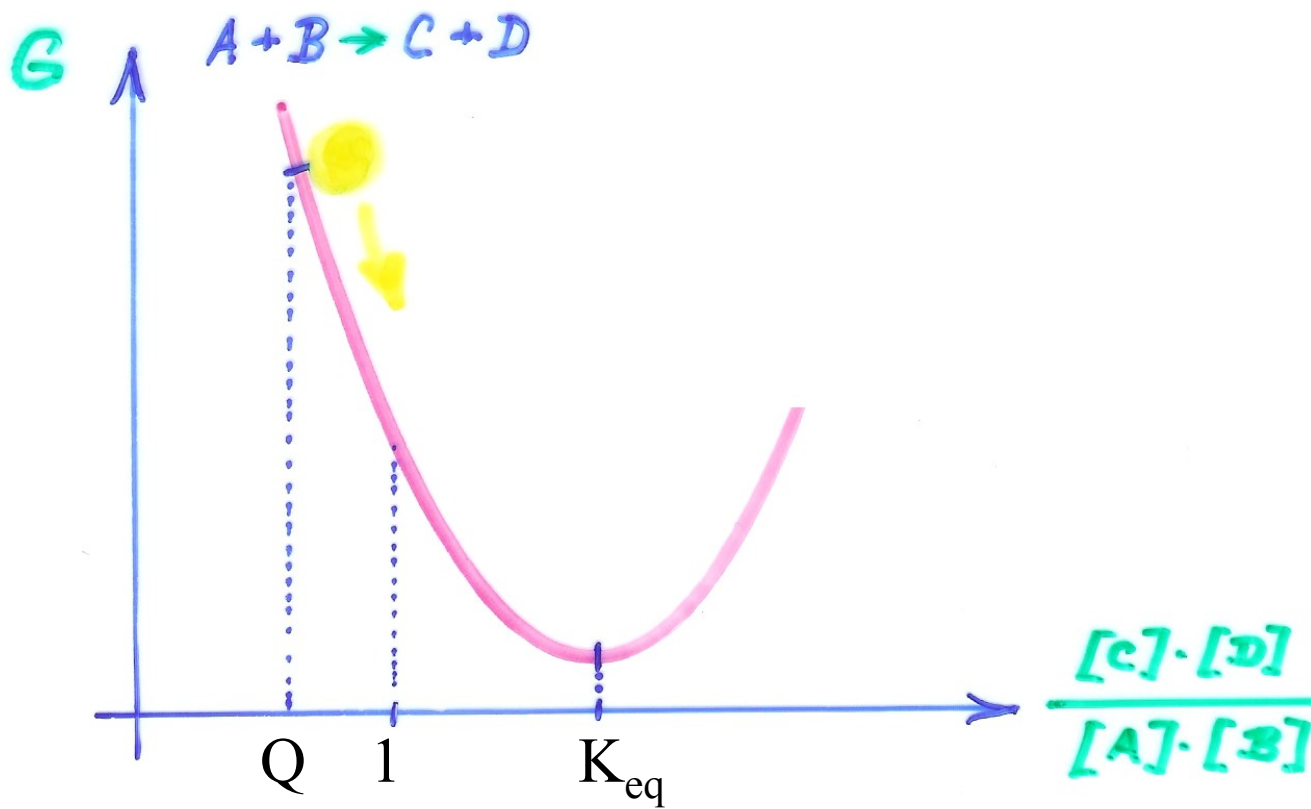
rovnovážná koncentrace
EQUILIBRIUM CONCENTRATION

ΔG°

$$Q = 1$$

standardní stav
STANDARD STATE





$$Q < K_{eq}$$

reakce probíhá zleva doprava (směrem k $C + D$)

(srovnáváme pouze hodnotu zlomku, která v grafu vzrůstá směrem vpravo po vodorovné ose. Srovnání se zde netýká velikosti Gibbsovy energie na ose svislé !!)

VZTAH E° a K_{eq}

Elektrická práce je úměrná
náboji a rozdílu potenciálů

$$\Delta G^{\circ} = - \underbrace{n \cdot F}_{\text{el. náboj (coulomby)}} \cdot \underbrace{E^{\circ}}_{\text{el. potenciál (volty)}}$$

el. náboj (coulomby)
el. potenciál (volty)

za rovnováhy: $\Delta G^{\circ} = 0 = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln K_{eq}$

$$\Delta G^{\circ} = - RT \cdot \ln K_{eq}$$

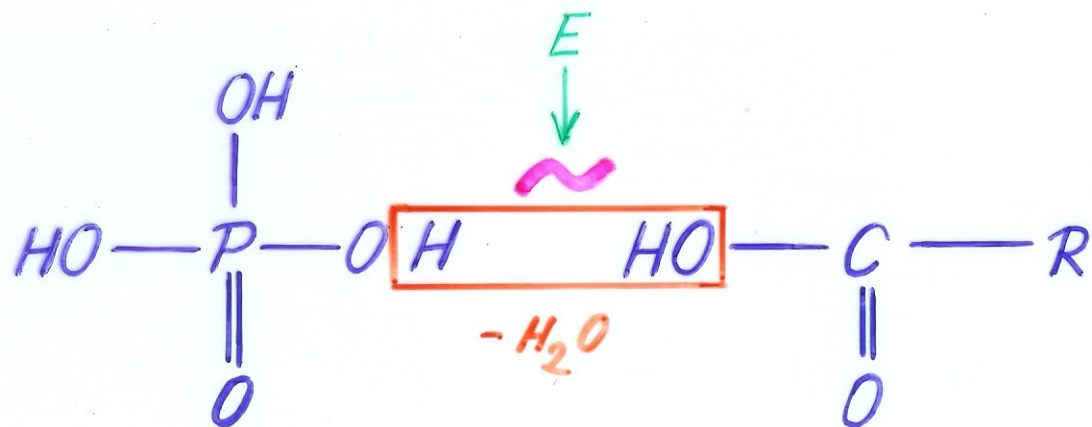
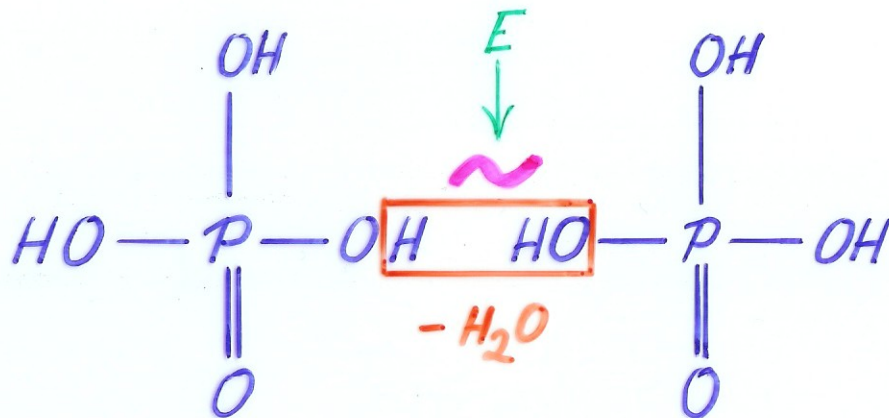
$$- n F \cdot E^{\circ} = - RT \cdot \ln K_{eq}$$

$$E^{\circ}_{\text{čláňku}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K_{eq}$$

$$= \frac{0.059}{n} \cdot \log K_{eq}$$

M a k r o e r g n í s l o u č e n i n y

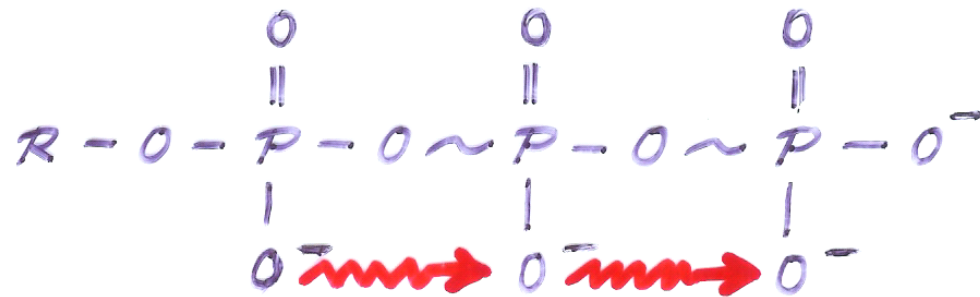
Anhydridové vazby :



Makroergické sloučeniny

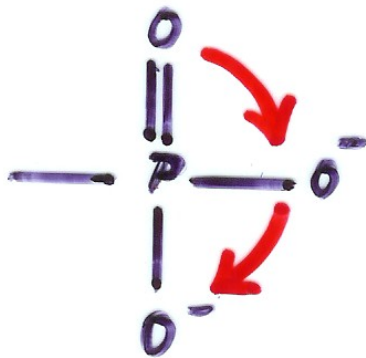
obsahují „navíc“ energii, nutnou k překonání

- ① elektrostatického odpuzování
shodně nabitých atomů



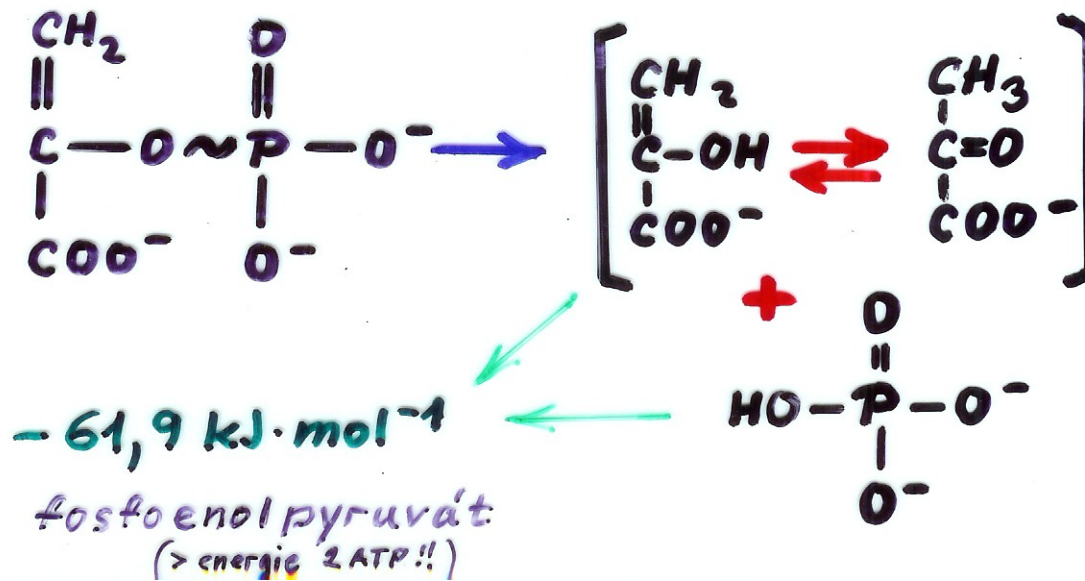
②

rezonančních stavů



③

keto-enol tautomerie



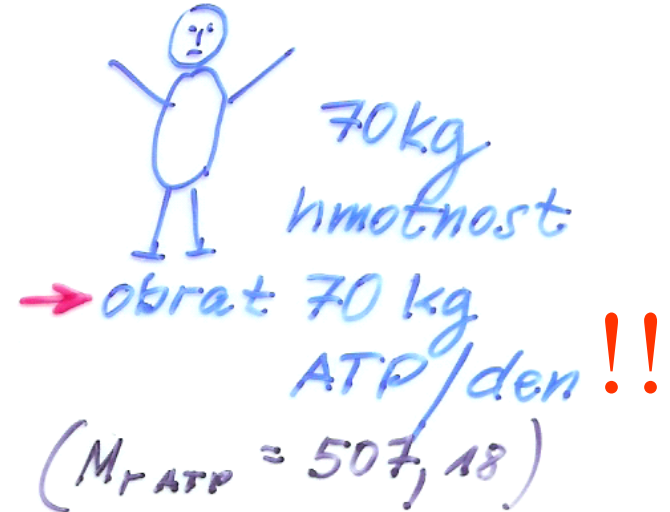
Využití energie :

1/ aktivní transport *)

2/ zesílení signálů +)

3/ mechanická práce

4/ syntézy



*) **aktivní transport = největší spotřeba energie !!!** (v klidovém stavu)

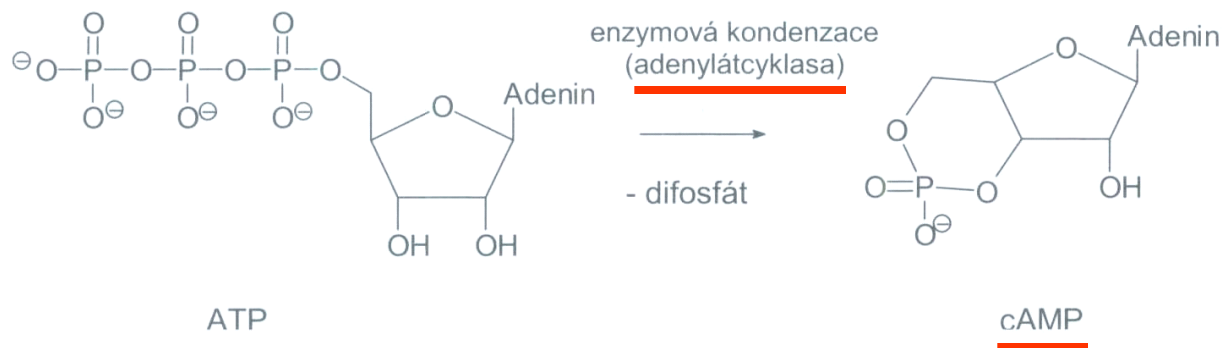
především udržování homeostázy vnitřního prostředí, např.

ECT $K^+ \rightleftharpoons_{Na^+}$ ICT (Na⁺/K⁺ ATPasa), ...

snížení gradientu → sn. nervosvalové dráždivosti → zástava srdce,
poruchy CNS, ...

+) např. na jediný podnět mnohonásobná tvorba cAMP (z ATP, adenylátcyklasa), ...

cAMP :



cyklický diester
kys. fosforečné

