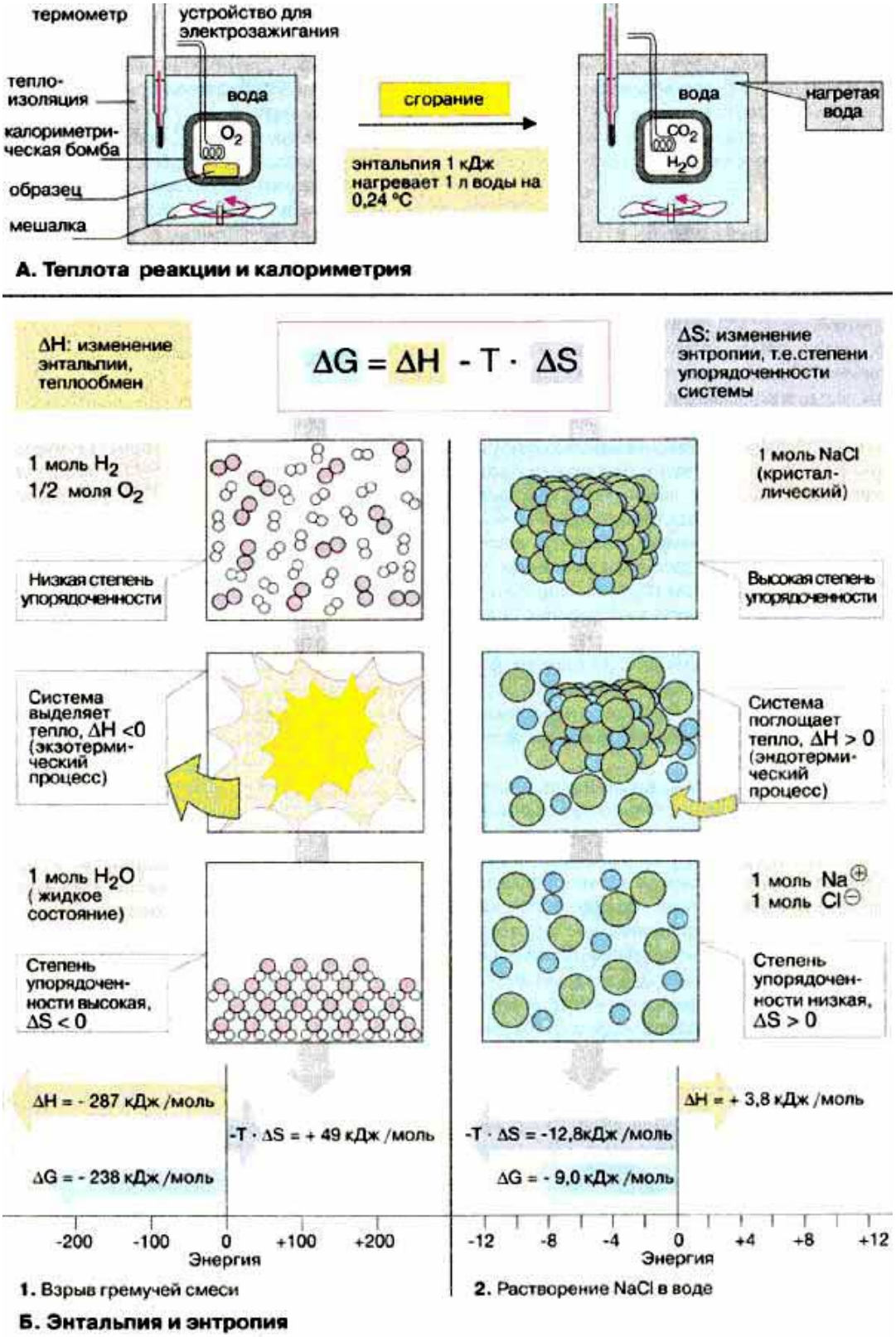
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ

(к самостоятельной работе)

Изменение свободной энергии (ΔG) химической реакции зависит от ряда факторов, в том числе от температуры и концентрации реагентов. В этом разделе обсуждаются еще два параметра, которые связаны со структурными и энергетическими изменениями молекул.



Все химические реакции сопровождаются выделением или поглощением тепла. Реакции первого типа называются **экзотермическими**, реакции второго типа — **эндотермическими**. Мерой теплоты реакции служит **изменение энтальпии** ΔH, которая соответствует теплообмену при постоянном давлении. В случае экзотермических реакций система теряет тепло и ΔH — величина отрицательная. В случае эндотермических реакций система поглощает тепло и ΔH — величина положительная.

У многих химических реакций ΔG и ΔH имеют близкие значения. Это обстоятельство позволяет определять энергетическую ценность пищевых продуктов. В живых организмах пища обычно окисляется кислородом до CO_2 и H_2O. Максимальную химическую работу, которую питательные вещества могут совершить в организме, т. е. ΔG реакции окисления компонентов пищи, определяют путем сжигания взятой навески соответствующего вещества в **калориметре** в атмосфере кислорода. Выделившееся тепло повышает температуру воды в калориметре. По разности температур рассчитывают теплоту реакции (энтальпию сгорания).

Теплота реакции ΔH и изменение свободной энергии ΔG не всегда имеют сравнимые значения. В действительности известны реакции, протекающие спонтанно ($\Delta G < 0$) несмотря на то, что являются эндотермическими ($\Delta H > 0$). Это происходит потому, что на прохождение реакции оказывает влияние изменение степени упорядоченности системы. Мерой изменения упорядоченности системы служит **изменение энтропии ΔS**.

Энтропия системы тем выше, чем больше степень неупорядоченности (беспорядка) системы. Таким образом, если процесс идет в направлении увеличения неупорядоченности системы (а повседневный опыт показывает, что это наиболее вероятный процесс), ΔS — величина положительная. Для увеличения степени порядка в системе ($\Delta S > 0$) необходимо затратить энергию. Оба этих положения вытекают из фундаментального закона природы — второго закона термодинамики. Количественно зависимость между изменениями энтальпии, энтропии и свободной энергии описывается **уравнением Гиббса-Гельмгольца**:

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

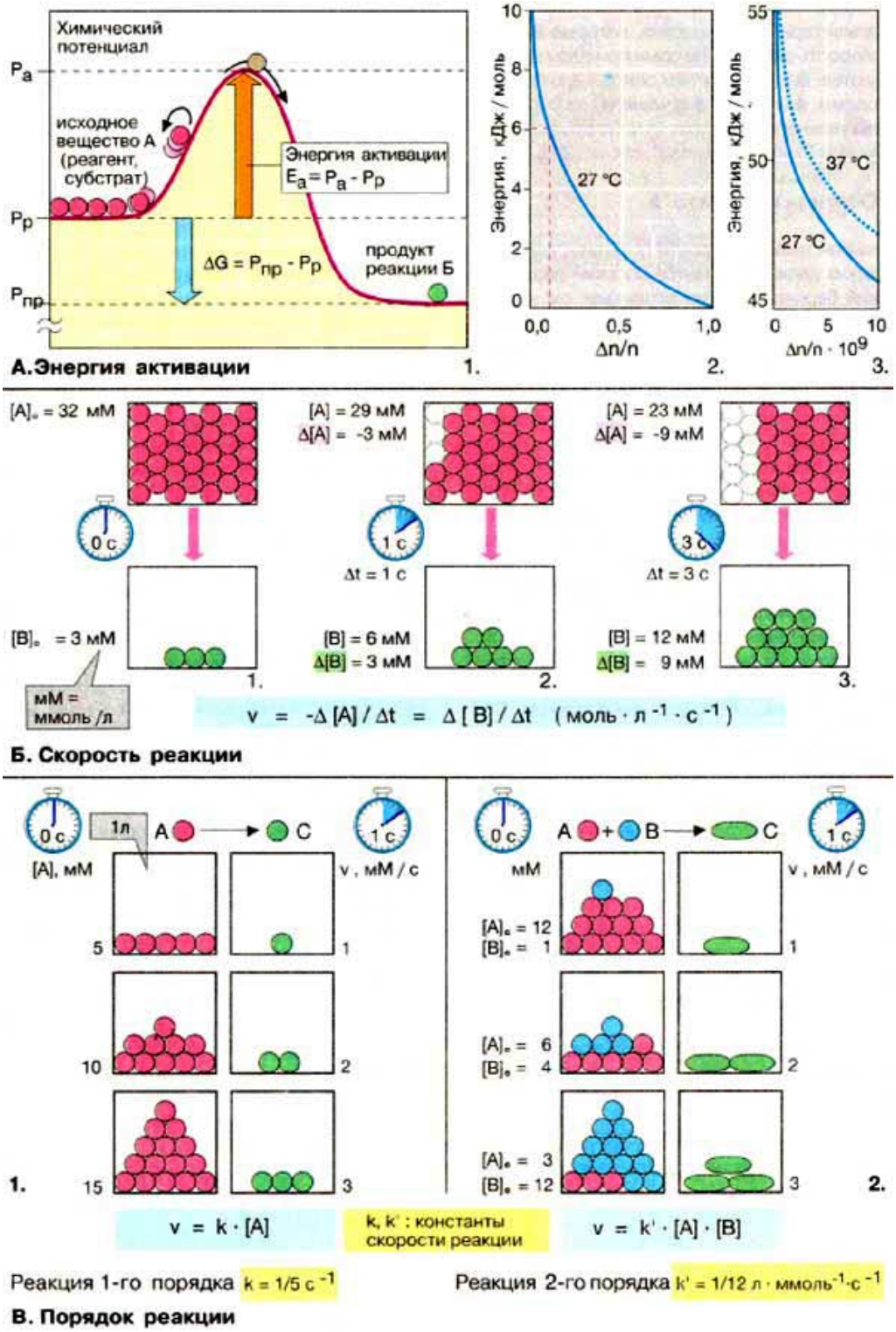
Поясним зависимость этих трех величин на двух примерах.

Взрыв гремучей смеси (1) — это взаимодействие двух газов — кислорода и водорода — с образованием воды. Как и многие окислительно-восстановительные реакции. это сильно экзотермический процесс (т. е. $\Delta H << 0$). В то же время в результате реакции возрастает степень упорядоченности системы. Газ с его хаотически мигрирующими молекулами перешел в более упорядоченное состояние -- жидкую фазу, при этом число молекул в системе уменьшилось на 1/3. В результате увеличения степени упорядоченности ($\Delta S < 0$) член уравнения $-T \cdot \Delta S$ — величина положительная, однако это с избытком компенсируется ростом энтальпии: в итоге происходит высоко экзергоническая реакция ($\Delta G <<0$).

При **растворении в воде поваренной соли** (2) ΔH — величина положительная, температура в сосуде с раствором, т. е. в объеме раствора, снижается. Тем не менее процесс идет спонтанно, поскольку степень упорядоченности системы уменьшается. В исходном состоянии ионы Na^+ и Cl^- занимали фиксированные положения в

кристаллической решетке. В растворе они перемещаются независимо друг от друга в произвольных направлениях. Снижение упорядоченности ($\Delta S > 0$) означает, что член уравнения $-T \cdot \Delta S$ имеет знак минус. Это компенсирует ΔH и в целом ΔG — величина отрицательная. Подобные процессы принято называть **энтропийными**.

Изменение свободной энергии (ΔG) дает информацию о том, может ли идти данная реакция в заданных условиях и какая для этого потребуется работа. Однако при этом ничего нельзя сказать о кинетическом параметре, т.е. о скорости химической реакции.



А. Энергия активации

Большинство органических химических реакций (за исключением реакций кислот и оснований) протекают очень медленно, независимо от величины ΔG. Главная причина низкой скорости реакции состоит в том, что для вступления в реакцию молекулы реагента должны обладать определенной минимальной энергией, называемой энергией активации. Наглядно это можно представить с помощью энергетической диаграммы наиболее простой реакции А — > В (1). Каждое из соединений, реагент А и продукт реакции В, обладает· определенным химическим потенциалом (Рр и Рnр соответственно). Изменение свободной энергии реакции (ΔG) соответствует разности потенциалов. Для превращения в В соединение А должно преодолеть энергетический барьер, пик которого Ра выше Рр, Разность потенциалов Ра - Рр носит название энергия активации (Еа).

В пользу того, что А, в принципе, может превратиться в В, свидетельствует то обстоятельство, что Рр является средним значением потенциала для всех молекул, вступающих в реакцию. Время от времени отдельные молекулы достигают гораздо более высокого потенциала, например за счет столкновения с другими молекулами. Если в результате столкновения энергия молекулы превысит Еа, эта молекула перейдет энергетический барьер и превратится в В. На рис. 2 и 3 приведено распределение энергии для молекулярных ансамблей, рассчитанное на простой модели. Δn/n это та часть молекул, которая обладает (или превышает) энергией Е (в кДж/моль). Например, при 27°С около 10% молекул обладают энергией около 6 кДж/моль. Энергия активации химических реакций обычно существенно выше. Аналогичный график для реакции с энергией активации около 50 кДж/моль приведен на рис. 3. Статистически при 27°С такой энергией обладает только 2 из 109 молекул, при 37°С — четыре молекулы (3). Подобная зависимость позволяет объяснить найденный эмпирическим путем температурный коэфициент скорости биологических процессов Q10, который означает, что при повышении температуры на 10°С скорость реакции возрастает в 2 раза.

Б. Скорость реакции

Скорость химической реакции определяют по изменению концентрации одного из реагентов или продуктов реакции за определенный период времени. В приведенном примере в 1 л раствора за 1 с расходуется 3 ммоля реагента и, в результате образуется 3 ммоля продукта. Это соответствует скорости реакции

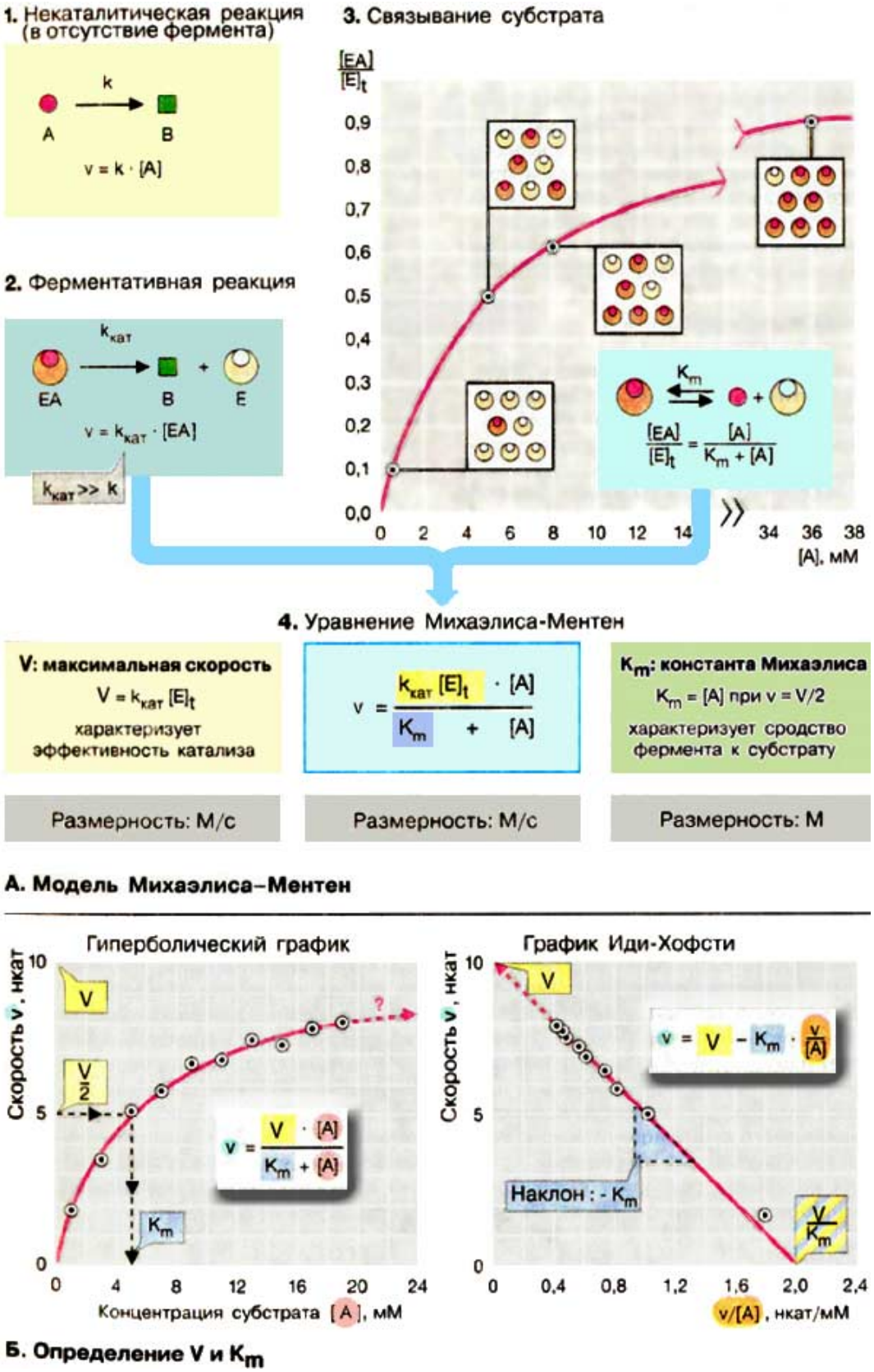
v = 3мМ · с-1 = 3 · 10-3 моль · л-1 · с-1

В. Порядок реакции

Скорость реакции зависит не только от энергии активации и температуры, но и от концентрации реагентов. Если имеется лишь один субстрат А (1), то скорость ν прямо пропорциональна концентрации [А]; это реакция первого порядка. Если в реакции участвуют два реагента А и В (2), то речь идет о реакции второго порядка. В таком случае ν пропорциональна произведению концентрации реагентов. Коэфициенты k и k' — константы скорости реакции — зависят от типа реакции и условий ее проведения.

На схеме Б приведена кинетика простых необратимых реакций. Обратимые или многоступенчатые реакции могут быть разделены на промежуточные реакции первого или второго порядка и описаны с помощью соответствующих уравнений (кинетика Михаэлиса-Ментен)

Кинетика ферментативной реакции (т. е. зависимость скорости реакции от ее условий) определяется в первую очередь свойствами катализатора, вследствие чего она значительно сложнее, чем кинетика некаталитических реакций.



А. Модель Михаэлиса-Ментен

Полный математический анализ ферментативной реакции приводит к сложным уравнениям, не пригодным для практического применения. Наиболее удобной оказалась простая модель, разработанная в 1913 г. Она объясняет характерную гиперболическую зависимость активности фермента от концентрации субстрата (1) и позволяет получать константы, которые количественно характеризуют эффективность фермента.

Модель Михаэлиса-Ментен исходит из того, что вначале субстрат А образует с ферментом Е (3) комплекс, который превращается в продукт В намного быстрее, чем в отсутствие фермента. Константа скорости kкат (2) намного выше, чем константа некаталитической реакции k. Константу kкат называют еще «числом оборотов» поскольку она соответствует числу молекул субстрата, превращаемых в продукт одной молекулой фермента за 1 с. Согласно этой модели, активность фермента определяется долей комплекса ЕА от общей концентрации фермента [E] t , т. е., отношением [EA] / [E] t (3). С целью упрощения модель предполагает, что Е, А и ЕА находятся в химическом равновесии согласно закону действующих масс, что дает в итоге для диссоциации комплекса ЕА уравнение:

[E][A]/[EA] = Km Поскольку [E] t = [E] + [EA],

[EA] = [E] t [A]/(Km + [A])

Из v = kкат[EA] (2) и предыдущего выражения получают уравнение Михаэлиса-Ментен (4).

Уравнение содержит две величины (два параметра), которые не зависят от концентрации субстрата [A], но характеризуют свойства фермента: это произведение kкат[E] t , соответствующее максимальной скорости реакции V при высокий концентрации субстрата, и константа Михаэлиса Km , характеризующая сродство фермента к субстрату. Константа Михаэлиса численно равна той концентрации субстрата [A]. при которой v достигает половины максимальной величины V (если v = V/2, то [A] / (Km + [A]) = 1/2, т. е. Km = [A]). Высокое сродство фермента к субстрату характеризуется низкой величиной Km и наоборот,

Модель Михаэлиса-Ментен основывается на нескольких не совсем реальных допущениях, таких, как необратимое превращение ЕА в Е + В, достижение равновесия между Е, А и ЕА, отсутствие в растворе других форм фермента, кроме Е и ЕА. Только при соблюдении этих гипотетических условий Km соответствует константе диссоциации комплекса, а kкат — константе скорости реакции ЕА → Е + В.

Б. Определение V и Km

В принципе V и Km можно определить по графику зависимости v от [A] (рис. слева). Так как v асимптотически достигает V с возрастанием концентрации субстрата [A], то затруднительно получить надежную величину V и Km (рис. слева) путем экстраполяции.

Для удобства расчетов уравнение Михаэлиса-Ментен можно преобразовать так, чтобы экспериментальные точки лежали на прямой. При одном из таких графических преобразований в так называемом графике Иди-Хофсти (рис. справа) строят график зависимости v от v/[A]. В этом случае точка пересечения прямой, полученной путем наилучшей линейной аппроксимации экспериментальных точек, с осью ординат

соответствует V, а тангенс угла наклона равен -Km. Такой графический подход дня определения V и Km также не оптимален. В настоящее время данные ферментативной кинетики обрабатывают быстрее и более объективно с помощью вычислительной техники.