

Министерство образования и науки РФ
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный
университет»
Химический Институт им. А.М. Бутлерова
Кафедра физической химии

Сироткин Владимир Александрович

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Конспект лекций



Казань-2021

Направление подготовки:

04.05.01 - Фундаментальная и прикладная химия

Дисциплина: Биофизическая химия

Специализация: не предусмотрено

Квалификация выпускника: Химик. Преподаватель химии

Форма обучения: очное

Год начала обучения по образовательной программе: 2021

Количество часов: 72 (в том числе: лекции - 36, самостоятельная работа – 36);

форма контроля: зачет (3 курс, 5-й семестр, очное обучение)

Аннотация курса:

Биофизическая химия - дисциплина, основным предметом которой является изучение взаимосвязи между физической, химической и биологической формами движения материи.

Круг проблем, изучаемых биофизической химией, обширен. Среди них проблемы, являющиеся предметом изучения физики, химии и биологии, без глубокого изучения которых невозможно понимание взаимной связи физической, химической и биологической форм движения материи и установление ее специфических закономерностей, например, учение о химическом равновесии, элементы биотермодинамики и теории открытых систем, физико-химия биополимеров, ферментативный катализ.

К важнейшим проблемам, являющимся предметом биофизической химии, относятся: учение о проницаемости биологических мембран в связи с их структурой и биологическими функциями; термодинамика и кинетика биохимических процессов; учение об окислительно-восстановительных процессах в живых организмах; учение о взаимосвязи биологических структур и выполняемых ими функций с физическими и химическими процессами, происходящими в этих структурах на разных уровнях, начиная с молекулярной структуры протоплазмы и кончая осуществлением таких сложных функций, как мышечное сокращение и нервное возбуждение.

При изучении различных проблем биофизической химии широко используют как теоретические, так и экспериментальные методы химии, физики и общей биологии.

Темы:

1. Введение. Историческая справка. Положение биофизической химии в ряду других наук.
2. Структура и физико-химические свойства основных классов биологических молекул.
3. Основные понятия первого и второго закона термодинамики в приложении к биологическим системам.
4. Денатурация биомолекул.
5. Гидратация биомолекул. Структура и физико-химические свойства воды.

Ключевые слова: биологические молекулы, аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды, гидратация, гидрофобный эффект, денатурация, биотермодинамика.

Дата начала использования: 1 сентября 2017 г.

Автор ЭОР: Сироткин Владимир Александрович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии КФУ

e-mail: Vladimir.Sirotkin@kpfu.ru

Адрес (URL) электронного курса в системе электронного обучения КФУ:

<https://do.kpfu.ru/course/index.php?categoryid=348>

Содержание

Тема 1.	Введение. Историческая справка. Положение биофизической химии в ряду других наук	6
Тема 2.	Структура и физико-химические свойства основных классов биологических молекул	10
2.1	Структурные уровни организации биологических макромолекул	10
2.2	Аминокислоты – строительные блоки белков	12
2.3	Структура и физико-химические свойства важнейших представителей липидов	30
2.4	Структура и физико-химические свойства углеводов	38
2.5	Структура и физико-химические свойства нуклеиновых кислот	46
Тема 3.	Основные понятия первого и второго закона термодинамики в приложении к биологическим системам	58
3.1	Основные понятия термодинамики	58
3.2	Первый закон термодинамики	64
3.3	Законы термохимии	70
3.4	Второй закон термодинамики. Критерии протекания термодинамических процессов	76
3.5	Термодинамика химического равновесия	82
Тема 4.	Денатурация биомолекул	86
Тема 5.	Гидратация биомолекул. Структура и физико-химические свойства воды	94
5.1	Гидратация биомолекул	94
5.2	Структура и физико-химические свойства воды	100

	Общий глоссарий	104
	Общий перечень информационных ресурсов	107
	Вопросы и задания для итогового контроля	109

Тема 1.

Введение. Историческая справка. Положение биофизической химии в ряду других наук.

Аннотация. Данная тема дает историческую справку и раскрывает методологию биофизической химии

Ключевые слова. Методология биофизической химии, химия, физика, биология, физическая химия, биохимия, биофизика

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать рефераты по методологии биофизической химии и выступить с устными докладами.
- Для проверки усвоения темы имеются контрольные вопросы.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия: Учебник. – 3-е изд., перераб. И доп. М.: Медицина, 1998. – 704 с: ил. – (Учеб. Лит. Для студентов мед. вузов). ISBN 5-225-02709-1. (С. 15-18).

<http://www.booksmed.com/biologiya/2131-biologicheskaya-ximiya-berezov-uchebnik.html>

2) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (С. 5-9).

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshchaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

Глоссарий по теме

Биофизическая химия изучает физико-химические закономерности, управляющие процессами, протекающими в живых системах.

Основной чертой биологического вида движения материи служит постоянный обмен веществ с окружающей его средой.

Объектами исследования в биофизической химии являются такие биологически важные вещества, как белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды, а также более сложные структуры, полученные на их основе.

Биофизическая химия есть результат плодотворного слияния трех наук – химии, физики и биологии. Эта наука изучает физико-химические закономерности, управляющие процессами, протекающими в живых системах. Для изучения этих факторов биофизическая химия пользуется различными физико-химическими методами, большинство из которых ввиду своеобразия предмета исследования имеет также особый характер.

Отличие от физической химии. Физическая химия, как и другие химические дисциплины, имеет дело с одним и тем же видом движения материи – неживой природой. Предмет биофизической химии соответствует высшей форме движения материи – биологической. Основной чертой этого вида движения материи служит постоянный обмен веществ с окружающей его средой. Нарушение этого обмена приводит к прекращению жизни. Следствием этого и являются особые закономерности, с которыми мы не сталкиваемся в неживой природе.

Отличия от биохимии и биофизики. Основные жизненные проявления можно изучать и понимать лишь тогда, когда одновременно рассматривают построение биологических структур, химические реакции, электрохимические явления, энергетические изменения, процессы переноса веществ. В таком едином и сложном процессе можно выделить и изучить различные его аспекты:

- Много десятилетий центром внимания биохимиков оказывается химия обмена веществ.

- В отличие от биохимии, биофизика изучает живые системы, а также явления и закономерности, проявляющиеся в процессах, которые протекают в живых организмах, с точки зрения физики.
- Подобно тому, как биофизика при изучении физических проблем в организмах не учитывает одновременно протекающие химические реакции, так и биохимия не учитывает в своих исследованиях одновременно протекающих физических процессов. И это не является методическим недостатком этих дисциплин. Это естественный результат дифференциации научных знаний и проявление специфического подхода к процессам в живых организмах, вытекающего из различия химической и физической сторон физиологически единых процессов в живом организме.

Однако подобное разделение химических и физических подходов и методов при изучении обмена веществ в организме вследствие его внутреннего единства и взаимопроникновения физических и химических явлений оказывается недостаточным.

Наиболее актуальными как раз и являются проблемы связи между физическими и химическими явлениями. Именно поэтому из связей биохимии и биофизики возникла биофизическая химия.

Биохимия, биофизика, биофизическая химия – три самостоятельные области знания, изучающие соответственно химические, физические и физико-химические аспекты явлений в биологических системах.

Объектами исследования в биофизической химии являются такие биологически важные вещества, как белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды, а также биологические мембранны. Главное внимание, при этом, уделяется структуре и физико-химическим свойствам, которые определяют свойства биомолекул.

Контрольные вопросы по теме

- 1) Что изучает биофизическая химия?

- 2) Отличия биофизической химии от физической химии
- 3) Отличия биофизической химии от биохимии и биофизики

Тема 2.

Структура и физико-химические свойства основных классов биологических молекул

2.1. Структурные уровни организации биологических макромолекул

Аннотация. Данная тема раскрывает основные принципы структурной организации биологических молекул.

Ключевые слова. Белки, липиды, углеводы, нуклеиновые кислоты, первичный, вторичный, третичный и четвертичный уровень организации биомолекул

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать рефераты по основным уровням организации биологических молекул и выступить с устными докладами.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Биохимия: Учебник / Под ред. Е.С. Северина. – 2-е изд., испр. – М.: ГЭОТАР-МЕД. 2004. - 784 с.: ил. – (Серия “XXI век”). ISBN 5-9231-0390-7. (Разделы 1-8).

<http://www.booksmed.com/biologiya/693-bioximiya-severin-uchebnik.html>

2) Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия: Учебник. – 3-е изд., перераб. И доп. М.: Медицина, 1998. – 704 с: ил. – (Учеб. Лит. Для студентов мед. вузов). ISBN 5-225-02709-1. (Главы 1-9).

<http://www.booksmed.com/biologiya/2131-biologicheskaya-ximiya-berezov-uchebnik.html>

Глоссарий

Первичный уровень – это химическая структура, отражающая систему химических связей

Вторичный уровень – это упорядоченное пространственное расположение отдельных участков биомакромолекулы.

Третичный уровень – это пространственное расположение биомакромолекулы, состоящей из одной цепи

Четвертичный уровень – это высший уровень пространственной организации биологических макромолекул

Вопросы для изучения:

1. Уровни структурной организации биомолекул
2. Внутри и межмолекулярные взаимодействия, поддерживающие нативную структуру биомолекул

1. Первичный уровень – это химическая структура, отражающая систему химических связей

2. Вторичный уровень – это упорядоченное пространственное расположение отдельных участков биомакромолекулы. Этот уровень обусловлен нековалентными взаимодействиями типа водородной связи, ионными мостиками и гидрофобными взаимодействиями.

3. Третичный уровень – это пространственное расположение биомолекулы, состоящей из одной цепи. Он обусловлен нековалентными взаимодействиями: гидрофобными взаимодействиями, ионными и водородными связями. К ним добавляются ковалентные взаимодействия – дисульфидные мостики.

4. Четвертичный уровень – это высший уровень пространственной организации биологических макромолекул. Биологическая макромолекула может состоять не из одной, а из нескольких полимерных цепей. Каждая такая цепь представляет собой самостоятельную пространственную структуру – субъединицу. Например, белок гемоглобин состоит из 4 субъединиц, которые

образуют единую молекулу, располагаясь в вершинах почти правильного тетраэдра. Субъединицы прилипают друг к другу благодаря тем же силам, что стабилизируют третичную структуру. Это гидрофобные взаимодействия, солевые мостики и водородные связи.



Контрольные вопросы по теме

- 1) Дайте характеристику основным уровням организации биологических молекул
- 2) В чем отличие между третичным и четвертичным уровнем пространственной организации биомакромолекул?

2.2. Аминокислоты строительные блоки белков

Аннотация. Данная тема описывает структуру и физико-химические свойства аминокислот и белков.

Ключевые слова. Аминокислоты, аминогруппа, карбоксильная группа, оптический изомер, глицин

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать рефераты по структуре и основным свойствам аминокислот и выступить с устными докладами.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Биохимия: Учебник / Под ред. Е.С. Северина. – 2-е изд., испр. – М.: ГЭОТАР-МЕД. 2004. - 784 с.: ил. – (Серия “XXI век”). ISBN 5-9231-0390-7. (Раздел 1).

<http://www.booksmed.com/biologiya/693-bioximiya-severin-uchebnik.html>

2) Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия: Учебник. – 3-е изд., перераб. И доп. М.: Медицина, 1998. – 704 с: ил. – (Учеб. Лит. Для студентов мед. вузов). ISBN 5-225-02709-1. (Глава 1).

<http://www.booksmed.com/biologiya/2131-biologicheskaya-ximiya-berezov-uchebnik.html>

Глоссарий

Белки состоят из остатков альфа-аминокислот

Аминокислоты содержат амино- и карбоксильную группу.

Аминокислоты делят на 4 класса, опираясь на различия свойств их боковой цепи: (1) Неполярные или гидрофобные; (2) Полярные, но незаряженные; (3) Полярные, положительно заряженные при рН 6; (4) Полярные, отрицательно заряженные при рН 6.

Вопросы для изучения:

1. Структура аминокислот, строительных блоков белков
2. Стереохимия аминокислот
3. Влияние рН на структуру аминокислот
4. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белков

Белки – это обязательные и необходимые участники всех биологических процессов. Не случайно этот термин происходит от греческого слова «первичный». Строительными блоками белков являются аминокислоты. Потрясающее воображение разнообразие, найденных в природе белков, создано

из всего лишь 20 аминокислот. Эти вещества обладают особыми свойствами, которые мы рассмотрим далее более детально.

Структура аминокислот

К карбоксильной группе химики относятся с большим почтением. Атому углерода в зависимости от степени удаленности от карбоксильной группы дают обозначение – альфа, бета или гамма. Соответственно, бывают альфа, бета или гамма-аминокислоты. Однако, природа выбрала для создания белков именно альфа-аминокислоты. Это обусловлено тем, что только альфа-аминокислоты, соединенные в длинные цепи, способны обеспечить достаточную прочность и устойчивость больших белковых молекул.

В каждой альфа-аминокислоте есть атом водорода, связанный с 4 заместителями (Рис. 1). Один из них – атом водорода, второй карбоксильная группа (-COOH). Она легко отщепляет ион водорода H^+ , благодаря чему в названиях аминокислот есть слово «кислота». Третий заместитель – аминогруппа (-NH₂). Она обладает основным характером и способна присоединять ион водорода H^+ . Четвертый заместитель - группа атомов, которые в общем случае обозначают R. Эти группы называют боковыми цепями. У всех аминокислот боковые группы разные и свойства аминокислот существенно зависят от состава боковых групп.

Классификация аминокислот

Структура и сокращенные обозначения 20 важнейших аминокислот представлены в Табл. 1 и на Рис. 2А-Г. Все аминокислоты содержат свободную амино- и карбоксильную группу. Аминокислоты обычно делят на 4 класса, опираясь на различия свойств их боковой цепи. Выделяют следующие аминокислоты: (1) Неполярные или гидрофобные; (2) Полярные, но незаряженные; (3) Полярные, положительно заряженные при pH 6; (4) Полярные, отрицательно заряженные при pH 6.

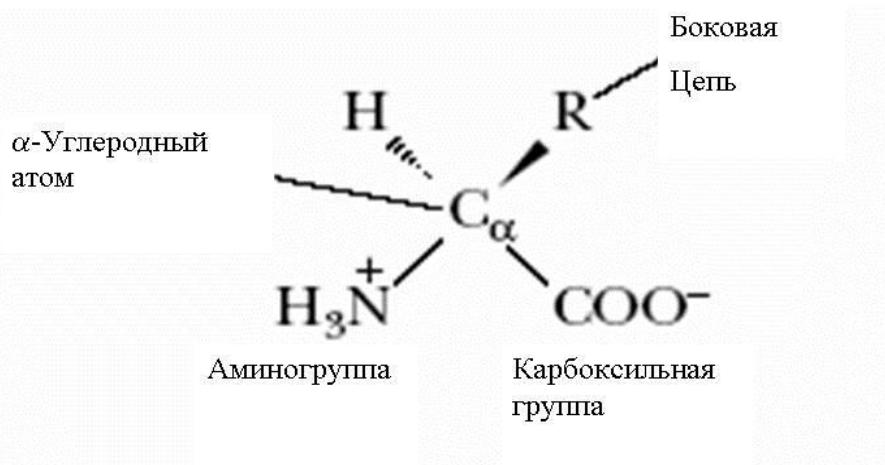


Рис. 1. Структура альфа-аминокислоты.

Неполярные аминокислоты

В эту группу включены аланин, валин, лейцин, изолейцин (содержат в качестве боковой цепи алкильный радикал) (Рис. 2А), а также пролин (он имеет необычную циклическую структуру). Кроме того, в нее входят метионин (одна из двух серусодержащих аминокислот) и две ароматические аминокислоты (фенилаланин и триптофан). Триптофан занимает промежуточное положение, поскольку может взаимодействовать с водой за счет N-H группы индольного кольца. Пролин, строго говоря, не является аминокислотой. Это – иминокислота.

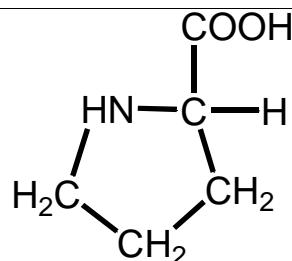
Полярные незаряженные аминокислоты

Эта группа (Рис. 2Б) включает в себя серин, треонин, тирозин, цистеин, аспарагин, глутамин, глицин. Боковые группы этих аминокислот могут образовывать водородные связи с водой, за исключением глицина. Поэтому, эти аминокислоты обычно лучше растворимы в воде, чем неполярные аминокислоты. Однако, имеется несколько исключений. Тирозин обладает самой низкой растворимостью в воде среди 20 общих аминокислот (0.453 г/л при 25°C). С другой стороны, валин и аланин имеют почти такую же растворимость в воде, как серин. Амидные группы аспарагина и глутамина,

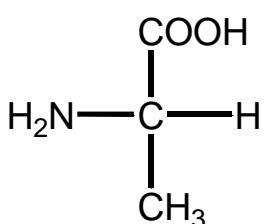
гидроксильные группы тирозина, треонина и серина и сульфогидрильная группа цистеина способны образовывать водородные связи с водой. Глицин, простейшая аминокислота, имеет в качестве боковой цепи атом водорода и эта группа не обладает высокой способностью к образованию водородных связей. Полярный характер глицина и его хорошая растворимость обусловлены полярными амино- и карбоксильной группами. Поэтому глицин обычно рассматривают как представитель полярных, незаряженных аминокислот. Следует также отметить, что тирозин приобретает заметные неполярные характеристики за счет ароматического кольца в боковой цепи. С другой стороны, его фенольный гидроксил, имея pK_a 10.1, является заряженной, полярной группой при высоких pH.

Полярные, положительно заряженные при pH ниже 6

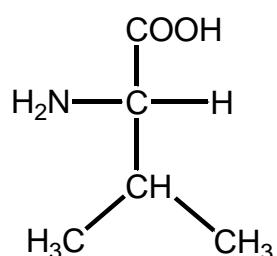
Эта группа (Рис. 2В) включает в себя гистидин, лизин, аргинин. Боковые группы этих аминокислот несут положительный заряд при низких значениях pH. Ионизируемая группа гистидина – это имидазол, аргинина – гуанидин, лизина – аминогруппа. Боковые группы последних двух аминокислот полностью протонированы при pH 6. Однако, гистидин, у которого боковая группа имеет pK_a 6.0, протонирован только на 10%. Боковая группа гистидина выступает как протонодонор и как протоноакцептор во многих ферментативных реакциях. Боковые группы аргинина и лизина, которые протонированы при физиологических условиях, участвуют в электростатических взаимодействиях в белках.



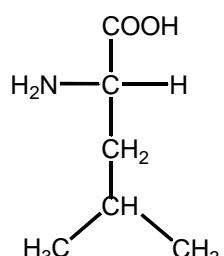
Пролин



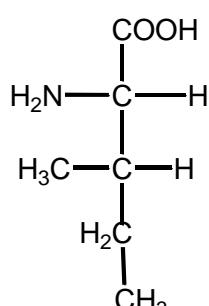
Аланин



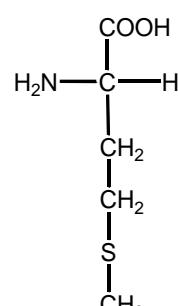
Валин



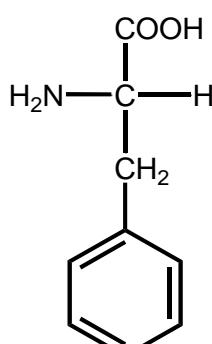
Лейцин



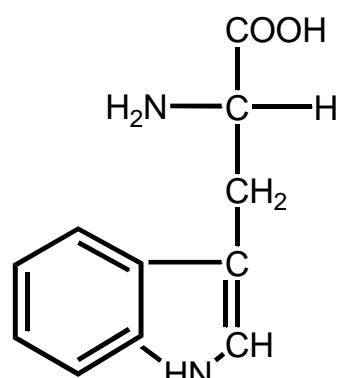
Изолейцин



Метионин

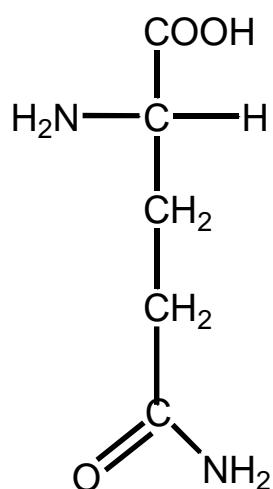


Фенилаланин

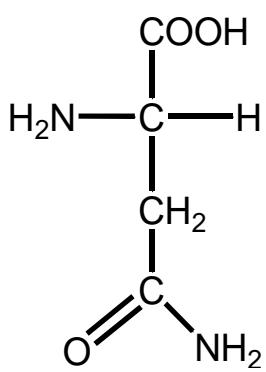


Триптофан

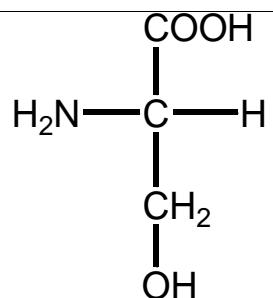
Рис. 2А. Структурные формулы неполярных (гидрофобных) аминокислот



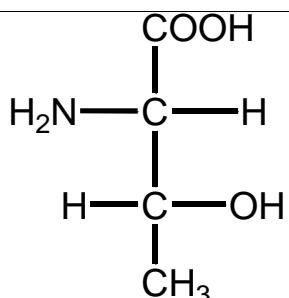
Глутамин



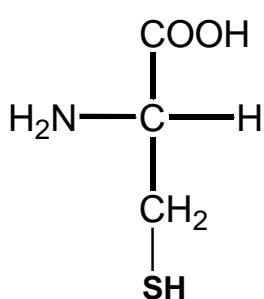
Аспаргин



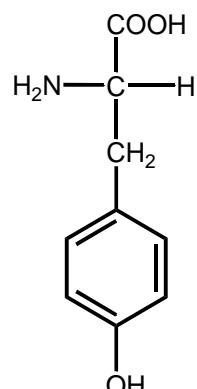
Серин



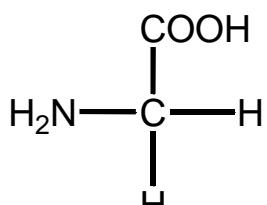
Тreonин



Цистеин



Тирозин



Глицин

Рис. 2Б. Структура полярных, незаряженных аминокислот

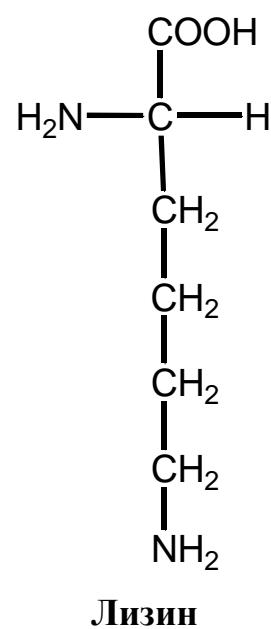
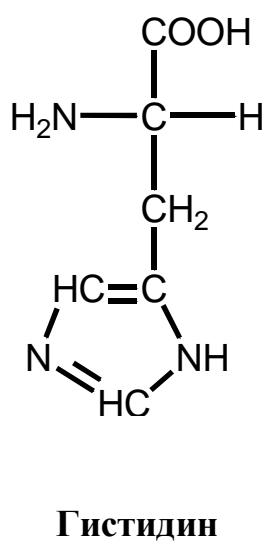
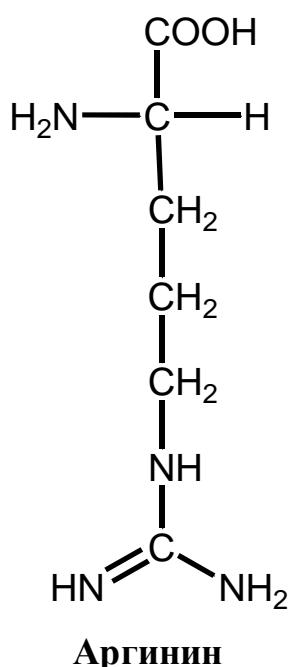
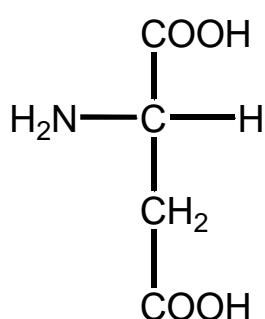
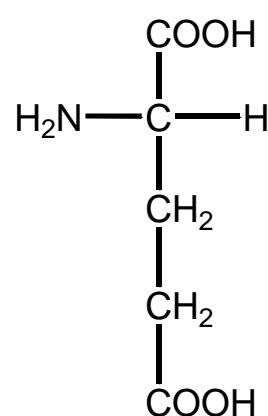


Рис. 2В. Структура аминокислот, чьи боковые группы заряжены положительно ниже pH 6.0



Аспарагиновая кислота



Глутаминовая кислота

Рис. 2Г. Структура аминокислот, чьи боковые группы заряжены отрицательно выше pH 6.0

Таблица 1

Величины pK_a карбоксильных и аминогрупп, а также величины pK_a боковых групп при $25^\circ C$

Аминокислота	Сокращенное обозначение	pK_a (COOH)	pK_a (NH ₂)	pK_a боковой группы
Аргинин	Arg (R)	2.2	9.0	12.5
Аланин	Ala (A)	2.4	9.7	-
Аспарагин	Asn (N)	2.0	8.8	-
Аспарагиновая кислота	Asp (D)	2.1	9.9	3.9
Валин	Val (V)	2.3	9.6	-
Глутамин	Gln (Q)	2.2	9.1	-
Глутаминовая кислота	Glu (E)	2.2	9.7	4.3
Гистидин	His (H)	2.3	9.6	-
Глицин	Gly (G)	1.8	9.2	6.0
Изолейцин	Ile (I)	2.4	9.7	-
Лейцин	Leu (L)	2.4	9.6	-
Лизин	Lys (K)	2.2	9.0	10.5
Метионин	Met (M)	2.3	9.2	-
Пролин	Pro (P)	2.1	10.6	-
Серин	Ser (S)	2.2	9.2	13
Тreonин	Thr (T)	2.6	10.4	13
Триптофан	Trp (W)	2.4	9.4	-
Тирозин	Tyr (Y)	2.2	9.1	10.1
Фенилаланин	Phe (F)	1.8	9.1	-
Цистеин	Cys (C)	1.7	10.8	8.3

Полярные, отрицательно заряженные при pH выше 6

Эта группа (Рис. 2Г) включает в себя аспарагиновую кислоту и глутаминовую кислоту. Боковые группы этих аминокислот – слабые кислоты, содержащие группу COOH. Эта группа находится в ионизированной, отрицательно заряженной форме при pH 6. Эти аминокислоты играют важную

роль в белках. Многие белки, взаимодействующие с ионами металлов для структурных и функциональных целей, обладают металл-связывающими центрами, содержащими остатки аспарагиновой или глутаминовой кислот. Карбоксильные группы могут действовать как нуклеофилы во многих ферментативных реакциях и участвовать в различных электростатических взаимодействиях.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ

Соотношение заряженной и незаряженной форм

Кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы.



Между нейтральной и заряженной формой кислот устанавливается равновесие, которое характеризуется константой диссоциации K_a .

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Из этого уравнения может быть получено уравнение Гендерсона-Хассельбаха, на основании которого может быть рассчитано соотношение $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ заряженной и нейтральной формы кислоты при данном рН.

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} - \text{p}K_a = \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

С химической точки зрения все аминокислоты многоосновные слабые кислоты. Степень диссоциации ионизируемых групп аминокислот зависит от pH среды. Рассмотрим кислотно-основное поведение глицина, самой простой аминокислоты. При низких значениях pH амино- и карбоксильная группа протонированы и молекула несет суммарный положительный заряд. Если противоионом в растворе является хлорид, то эта форма называется глицин гидрохлорид. При повышении pH карбоксильная группа начинает диссоциировать, приводя в результате к нейтральному цвиттер-иону Gly⁰ (Рис. 3).

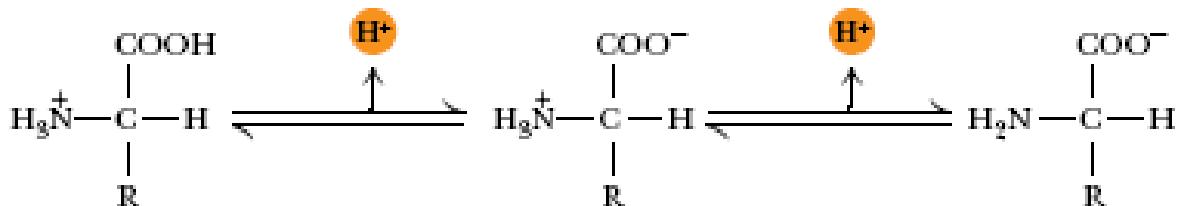
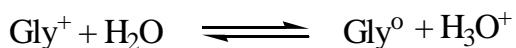


Рис. 3. Соотношения между заряженной и электронейтральной формой аминокислот.

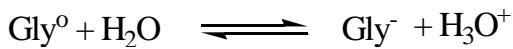
Дальнейшее повышение pH сопровождается образованием NH₃⁺ группы, приводя к отрицательно заряженному глицинату. Если обозначить описанные выше три формы как Gly⁺, Gly⁰, Gly⁻, мы можем записать для диссоциации Gly⁺



Для константы диссоциации K₁ имеем

$$K_1 = \frac{[\text{Gly}^0][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Gly}^+]}$$

Значение K₁ для белковых аминокислот обычно находится в пределах от 0.4 до 1.0*10⁻² моль/л. Поэтому типичные значения pK₁ от 2.0 до 2.4 (Табл. 1). Аналогично мы можем записать вторую константу диссоциации.



$$K_2 = \frac{[\text{Gly}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Gly}^0]}$$

Типичные значения pK_2 для второй константы диссоциации находятся в интервале от 9.0 до 9.8. При физиологических рН α -карбоксильная группа простой аминокислоты (не содержит ионизируемой группы в боковой цепи) полностью диссоциирована, в то время как α -аминогруппа еще не начинала своей диссоциацию. Кривая титрования для такой аминокислоты представлена на Рис. 4.

Заметим, что константы диссоциации α -карбоксильной группы и α -аминогруппы определяются в присутствии других групп. Так, присутствующая α -аминогруппа делает α -карбоксильную группу более сильной кислотой (т.е. понижает её pK_a). Например, pK_1 от 2.0 до 2.1 для α -карбоксильной группы аминокислот существенно ниже, чем для уксусной кислоты. ($pK_a = 4.76$).

Химическая причина низкого значения pK_a α -карбоксильной группы аминокислот лежит в следующем. NH_3^+ является сильной электроноакцепторной группой. Положительный заряд этой группы создает сильное поле и стабилизирует отрицательно заряженный карбоксилат-анион.

Каждая аминокислота имеет свое собственное значение рН, где ее заряд равен нулю. Эта точка называется изоэлектрической.

Ионизация боковых цепей аминокислот

Боковые цепи некоторых аминокислот также имеют ионизируемые группы. Так, аспарагиновая и глутаминовая кислота содержат дополнительную карбоксильную группу, лизин содержит дополнительную аминогруппу. Гистидин содержит имидазольную группу, аргинин – гуанидиниевую группу. Типичные значения pK_a этих групп представлены в Табл. 1. β -карбоксильная группа аспарагиновой кислоты и γ -карбоксильная группа глутаминовой кислоты имеют pK_a промежуточные между типичными алифатическими карбоксильными группами и α -карбоксильными группами аминокислот. Аналогично, ε -

аминогруппа лизина имеет значение pK_a выше, чем α -аминогруппа, но близкое тому, что наблюдается у алифатических аминогрупп.

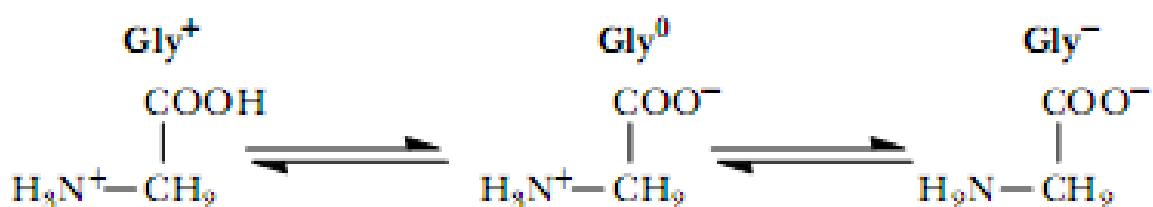
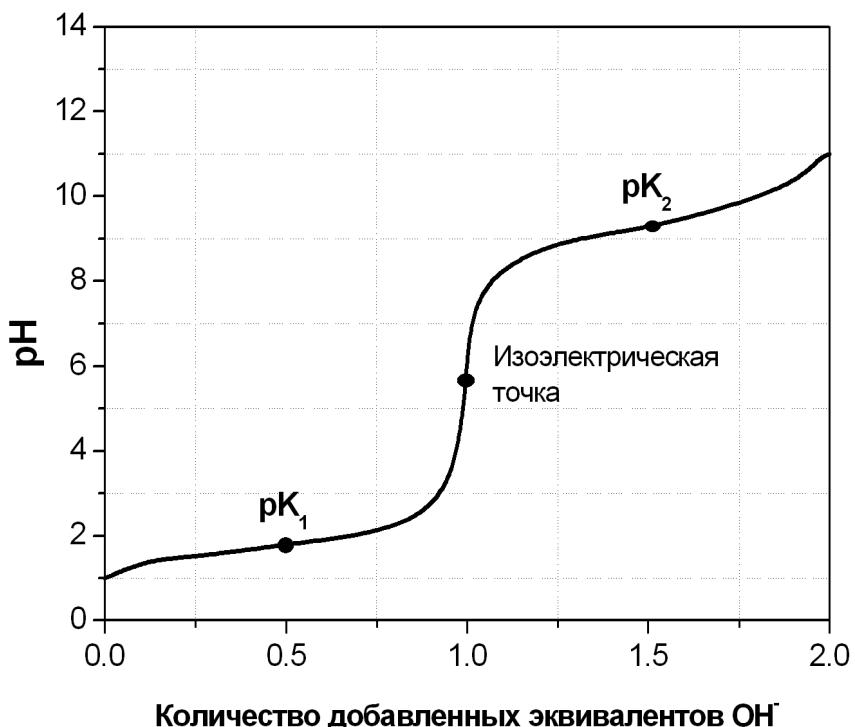


Рис. 4. Кривая титрования глицина.

Существуют и другие боковые группы, которые проявляют значительную степень диссоциации в зависимости от pH. Например, OH группа тирозина и SH группа цистеина. Значение pK_a тиольной группы цистеина – 8.32. При pH 7.0 она диссоциирована на 12%. OH группа – это очень слабая кислота, с pK_a 10.1. Эта полностью протонирована и не заряжена при pH 7.0.

Стереохимия аминокислот

Все альфа-аминокислоты, за исключением глицина, имеют четыре различные группы, присоединенные к α -атому углерода. В этом случае говорят, что α -углерод является ассиметричным или хиральным атомом (от греческого слова «хир», что значит – «рука»). Соответственно, каждая аминокислота может существовать в двух формах, энантиомерах. При отражении в зеркале одной из них мы получим молекулу, которая при наложении не будет совпадать с исходной (Рис. 5).

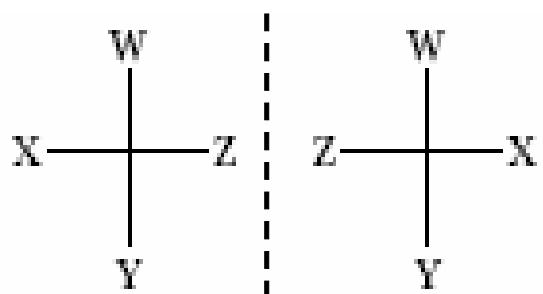


Рис. 5. Энантиомеры являются зеркальными отображениями друг друга.

Энантиомеры обладают особым свойством, которое называют оптической активностью. Они способны вращать плоскость вращения поляризованного света. Вращение света по ходу движения часовой стрелки называется правым вращением, против хода часовой стрелки – левым вращением. Значение и направление вращения зависит от свойств боковой цепи аминокислоты. Температура, длина волны света, величина pH раствора могут также оказывать влияние на оптическую активность. Как видно из Табл. 2, аминокислоты, участвующие в образовании белков, могут вращать плоскость поляризованного света как в правую, так и левую сторону, хотя все они находятся в L-конфигурации. Для обозначения направления оптического вращения используют обозначения: (+) – для правовращающих и (-) – для левовращающих соединений.

Номенклатура хиральных молекул

В настоящее время широко используется D, L-система. В D, L-системе право- и левовращающий изомеры глицеринового альдегида ((+) и (-), соответственно) обозначаются как D-глицериновый альдегид и L-глицериновый альдегид (Рис. 6). Абсолютная конфигурация всех других углеродсодержащих соединений сравнивается с D- и L-глицериновым альдегидом. Так, L- аминокислота по своей конфигурации соответствует L-глицериновому альдегиду.

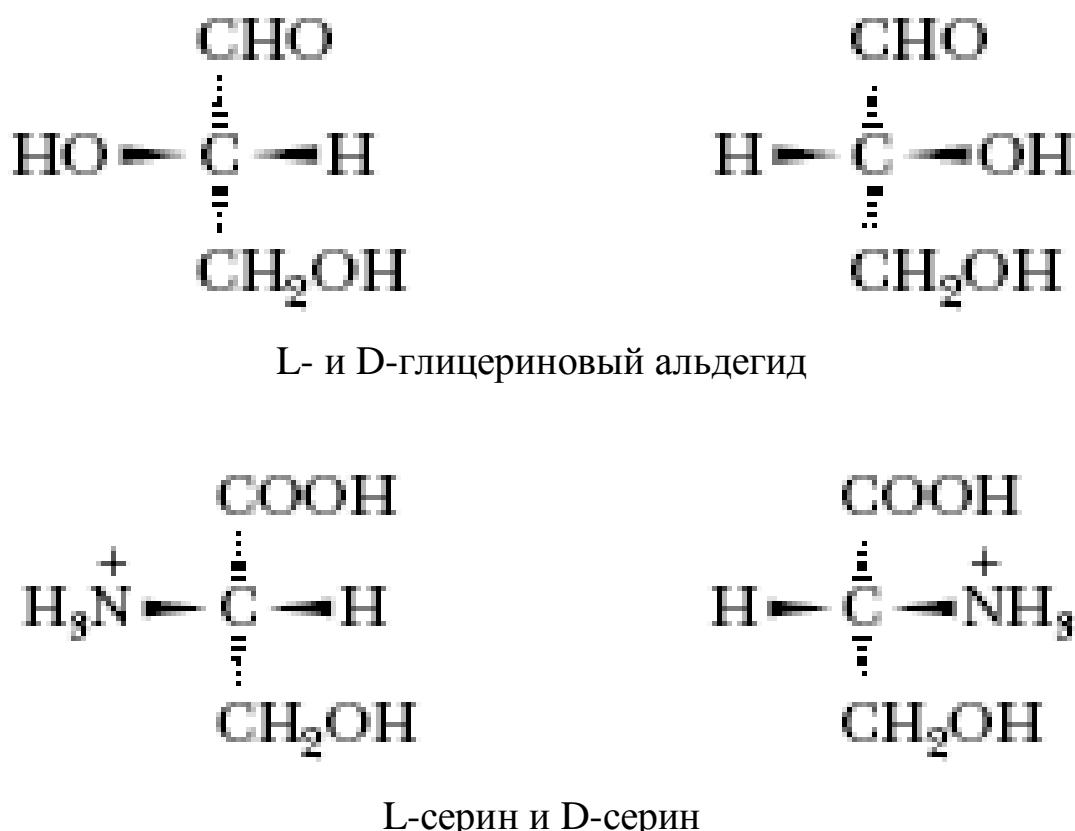


Рис. 6. Конфигурации аминокислот сравниваются с конфигурацией L-глицеринового альдегида, как представлено на рисунке. Представление молекул выполнено в виде Фишеровские проекций. Горизонтальные линии описывают связи, которые отходят от центрального атома и находятся перед листом. Вертикальные линии описывают связи, которые уходят за плоскость листа.

Было установлено, что в состав белков входят только L-аминокислоты. Белки созданы из оптически активных аминокислот и поэтому сами оптически активны. Они могут взаимодействовать с другими молекулами стереоспецифичным образом.

Тем не менее, было установлено, что D-аминокислоты также существуют в природе, как компоненты некоторых пептидных антибиотиков – валиномицина, грамицидина и актиномицина D.

Таблица 2

Оптическая активность некоторых аминокислот при 25°С

Аминокислота	Оптическая активность $[\alpha]_D^{25}$
L-Аланин	+1.8
L-Аргинин	+12.5
L-Триптофан	-33.7
L-Серин	-7.5

СТРУКТУРА БЕЛКОВ

ПЕРВИЧНАЯ СТРУКТУРА

Пептидная связь – это главная ковалентная связь, которая связывает аминокислоты в белках в полипептидную цепь (первичную структуру). Она образуется в результате реакции конденсации (Рис. 7). При этом высвобождается одна молекула воды.

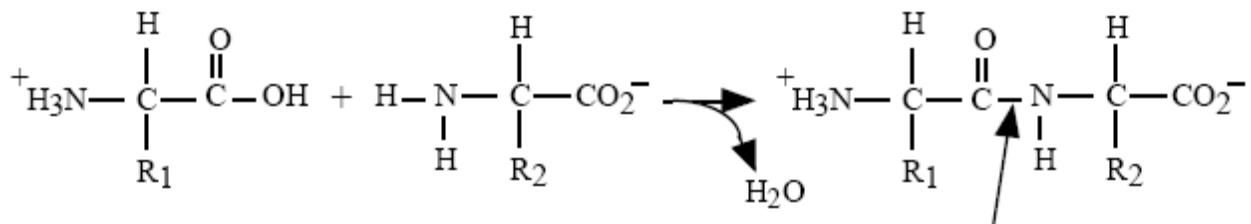


Рис. 7. Реакция конденсации, приводящая к образованию пептидной связи.

Образующееся соединение называется **дипептид**. Три аминокислоты образуют **трипептид**. Молекулы, которые имеют в своем составе более 12 остатков, но менее 20, называются **олигопептидами**. Соединения, которые имеют в своем составе более 20 остатков, называются **полипептидами**. При физиологических условиях такой полипептид (если

его первичная структура соответствует белку) сворачивается в нативный белок.

Пептидную связь обычно изображают как одинарную связь между карбонильным атомом углерода и амидным азотом (Рис. 8А). В данном случае возможно свободное вращение вокруг любой связи в полипептидной цепи (C_{α} -C, N- C_{α} и N-C пептидной связи). Это связано с тем, что любая из этих связей одинарная. При этом способе изображения атомы O и C пептидной группы находятся в sp^2 -гибридизации и связаны посредством π -связи, оставляя азоту неподеленную электронную пару на его 2p-орбитали.

Однако, возможна другая резонансная структура пептидной связи (Рис. 8Б). В этом случае атомы N и C связаны посредством π -связи, оставляя неподеленную электронную пару кислороду. Эта структура препятствует свободному вращению вокруг C-N пептидной связи, поскольку она становится двойной. Реальная природа пептидной связи лежит где-то между этими двумя экстремальными случаями. Это означает, что пептидная связь имеет частичный двойной характер.

Этот факт имеет ряд важных последствий.

- Во-первых, это ограничивает свободное вращение вокруг пептидной связи и оставляет только две степени свободы на одну аминокислотную группу: вращение вокруг C_{α} -C и N- C_{α} связей.

- Во-вторых, шесть атомов, участвующих в образовании пептидной связи имеют тенденцию к планарности (нахождению в одной плоскости).

- В третьих, длина C-N пептидной связи – 0.133 нм, что короче обычной одинарной C-N связи (Например, длина N- C_{α} связи – 0.145 нм), но длиннее, чем обычная двойная C=N связь (0.125 нм). Считается, пептидная связь на 40% имеет характер двойной связи.

А

Б

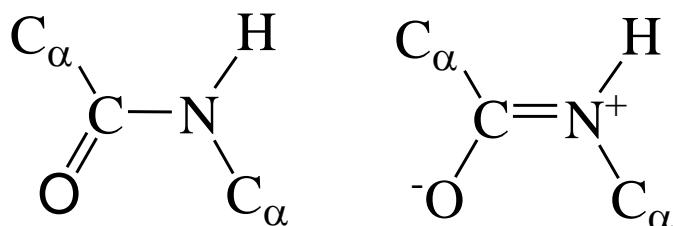


Рис. 8. Различные варианты изображения пептидной связи.

Запись структурной формулы первичной структуры пептидов и белков

Структуру полипептидной цепи принято изображать так чтобы N-концевой остаток (содержащий свободную α -аминокислоту) располагался слева, а C-концевой остаток (со свободной α -карбоксильной группой) – справа. Соответственно, за начало полипептидной последовательности принят N-концевой остаток.

Полипептидные цепи белков могут содержать 100 и более остатков, поэтому традиционные структурные формулы оказываются неудобными для представления первичной структуры. «Химическая скоропись» использует трехбуквенные и однобуквенные обозначения аминокислот. В **Табл. 1** приведены трехбуквенные и однобуквенные обозначения аминокислот. Однобуквенные обозначения применяются для записи наиболее длинных полипептидных цепей (например, полных аминокислотных последовательностей белков).

Если первичная структура однозначно установлена, то трехбуквенные обозначения соединяют чертами. Однобуквенные обозначения чертами не соединяют.

ВТОРИЧНАЯ СТРУКТУРА

В начале 50-х годов XX в. американские химики Полинг и Кори предположили, что некоторые участки полипептидной цепи в белках закручены в спираль. На основании данных метода рентгеноструктурного анализа (РСА) было установлено, что

- (1) Спираль закручена в правую сторону;
- (2) Через приблизительно 4 аминокислотных остатка (точно 3.6) образуются водородные связи между кислородом карбонильной группы (C=O) и водородом NH группы.
- (3) Эти нековалентные связи (**пептидные водородные связи**) - главная стабилизирующая сила белков

Этот тип вторичной структуры белков получил название **α -спирали**.

Второй тип вторичной структуры белков - **β -лист (β-слой)**. В этом случае

- (1) Полипептидная цепь полностью расправлена;

(2) Две цепи лежат параллельно (или антипараллельно) друг другу;

(3) Эти цепи взаимодействуют друг с другом с помощью пептидных водородных связей между кислородом карбонильной группы (C=O) одной цепи и водородом NH группы из другой цепи.

В большинстве белков **α -спиралы** и **β -слои** перемежаются всевозможными изгибами и фрагментами цепи без определенной структуры.

ТРЕТИЧНАЯ СТРУКТУРА

Знания первичной и вторичной структуры недостаточно, чтобы получить представления о пространственном расположении участков полипептидной цепи, объеме и форме молекулы белка. Общая пространственная структура полипептидной цепи называется **третичной структурой белка**.

При образовании третичной структуры белка проявляют активность боковые группы аминокислот. В живом организме белки всегда находятся в водной среде. Самое большое число аминокислот – восемь – содержат неполярные боковые группы. Белок стремится надежно спрятать внутрь своей молекулы неполярные боковые цепи, чтобы ограничить их контакт с водой. Благодаря **гидрофобным взаимодействиям** вся полипептидная цепочка принимает определенную форму в пространстве, т.е. образует третичную структуру.

В молекуле белка действуют и другие силы. Часть боковых цепей аминокислот заряжена отрицательно или положительно. Электростатические взаимодействия (солевые мостики), - еще одна важная сила, стабилизирующая третичную структуру.

У семи аминокислот есть полярные незаряженные боковые цепи. Между ними могут возникать водородные связи, тоже играющие важную роль в поддержании пространственной структуры белка.

Между двумя аминокислотными остатками цистеина могут образовываться ковалентные связи (-S-S-). Такие связи называют дисульфидными мостиками. Это самые немногочисленные взаимодействия в белках, зато самые прочные.

Силами, поддерживающими третичную структуру белков являются:

1) гидрофобные взаимодействия, 2) солевые мостики, 3) дисульфидные мостики, 4) водородные связи.

ЧЕТВЕРТИЧНАЯ СТРУКТУРА

Молекула белка может состоять не из одной, а из нескольких полипептидных цепей. Каждая такая цепь представляет собой самостоятельную пространственную структуру – **субъединицу**. Например, белок гемоглобин состоит из четырех субъединиц. Субъединицы «прилипают» друг к другу благодаря тем же силам, что стабилизируют третичную структуру. Если белок состоит из нескольких субъединиц, говорят, что он обладает **четвертичной структурой**. Это высший уровень организации белковой молекулы.

Контрольные вопросы по теме

- 1) Напишите структурную формулу лизина при pH 1 и pH 13.
- 2) Сколько атомов углерода и сколько атомов водорода содержится в нейтральной форме аланина?
- 3) Напишите структурные формулы аминокислот, боковые группы которых при pH больше 6.0 находятся в ионизированном состоянии.
- 4) Сколько π -электронов находится в ароматической системе фенилаланина?

2.3. Структура и физико-химические свойства важнейших представителей липидов

Аннотация. Данная тема описывает структуру и физико-химические свойства важнейших представителей липидов.

Ключевые слова. Липид, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, глицерин, триглицерид, фосфоглицерид, холин

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме

- В качестве самостоятельной работы предлагается написать рефераты по основным физико-химическим свойствам липидов и выступить с устными докладами
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Биохимия: Учебник / Под ред. Е.С. Северина. – 2-е изд., испр. – М.: ГЭОТАР-МЕД. 2004. - 784 с.: ил. – (Серия “XXI век”). ISBN 5-9231-0390-7. (Раздел 8).

<http://www.booksmed.com/biologiya/693-bioximiya-severin-uchebnik.html>

2) Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия: Учебник. – 3-е изд., перераб. И доп. М.: Медицина, 1998. – 704 с: ил. – (Учеб. Лит. Для студентов мед. вузов). ISBN 5-225-02709-1. (Главы 6 и 9).

<http://www.booksmed.com/biologiya/2131-biologicheskaya-ximiya-berezov-uchebnik.html>

Глоссарий

Липиды – это класс биологических молекул, характеризующийся низкой растворимостью в воде и высокой в неполярных органических растворителях.

Жир – это триглицерид, твердый при комнатной температуре, содержит преимущественно насыщенные кислоты из животных источников.

Масло – это триглицерид, жидкий при комнатной температуре, содержит преимущественно ненасыщенные кислоты из растительных источников

Вопросы для изучения:

1. Структура и свойства насыщенных и ненасыщенных жирных кислот
2. Структура и свойства триглицеридов
3. Структура и свойства фосфолипидов

Липиды – это класс биологических молекул, характеризующийся низкой растворимостью в воде и высокой в неполярных органических растворителях. Липиды содержат, как правило, атомы углерода в сильно восстановленной форме. При окислении липидов в ходе метаболизма выделяется большое количество энергии. Поэтому липиды являются источниками запасенной энергии в растениях и живых организмах.

Липиды найдены в биологических системах как в виде гидрофобных (содержащих только неполярные группы), так и в виде амфифильных (содержащих как полярные, так и неполярные группы) соединений. Амфифильная природа молекул липидов позволяет, в частности, выступать клеточным мембранам в качестве эффективных барьеров для полярных молекул.

Липиды являются важной составной частью пищевых продуктов не только вследствие высокой энергетической ценности, но также и потому, что в натуральных пищевых жирах содержатся жирорастворимые витамины и «незаменимые» жирные кислоты. Знание структуры и физико-химических свойств липидов необходимо для понимания многих областей современной науки, например, проблем ожирения, атеросклероза. Большое значение имеет также понимание роли различных полиненасыщенных жирных кислот в рациональном питании и для поддержания здоровья.

ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Жирные кислоты состоят из длинной углеводородной цепи («хвоста») и карбоксильной группы («головы»). Карбоксильная группа обычно ионизирована при физиологических условиях. Жирные кислоты присутствуют в больших количествах в биологических системах, но редко в свободном состоянии. Обычно они образуют сложные эфиры с глицерином. Большинство жирных кислот, найденных в природе, содержат четное число атомов углерода (обычно от 14 до 24). Жирные кислоты бывают насыщенными (все связи

углерод-углерод – одинарные) и ненасыщенными (содержат одну или две двойные связи в углеводородной цепи). Двойная связь в боковом радикале имеет цис-конфигурацию. Основные структурные характеристики наиболее важных насыщенных и ненасыщенных жирных кислот даны в **Таблице 3**. Структура типичных представителей насыщенных и ненасыщенных жирных кислот представлена на **Рис. 9 и 10**.

Таблица 3

Основные биологически важные жирные кислоты

Число атомов углерода	Тривиальное название	Систематическое название	Символ	Структура
Насыщенные жирные кислоты				
14	Миристиновая	Тетрадекановая	14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
16	Пальмитиновая	Гексадекановая	16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
18	Стеариновая	Октадекановая	18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ненасыщенные жирные кислоты				
18	Олеиновая	9-Октадециновая	$18:1^{\Delta 9}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
18	Линолевая	9,12-Октацадекадиеновая	$18:2^{\Delta 9,12}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
18	Линоленовая	9,12,15-Октацадекатриеновая	$18:3^{\Delta 9,12,15}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$

Таблица 4. Содержание жирных кислот (%) в пищевых продуктах

Источник	Миристиновая	Пальмитиновая	Стеариновая	Олеиновая	Линолевая
Мясо	5	24-32	20-25	37-43	2-3
Молоко	-	25	12	33	3
Кокос	74	10	2	7	-
Оливковое масло	-	9	2	84	4
Пальмовое масло	-	39	4	40	8
Подсолнечное масло	-	6	2	21	66

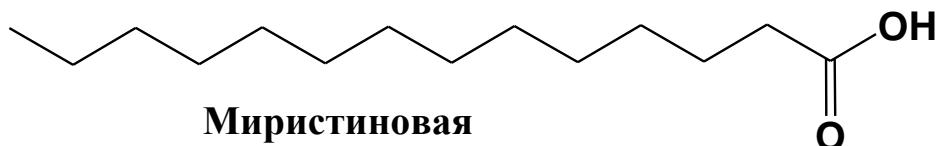


Рис. 9. Химическая структура насыщенных жирных кислот.

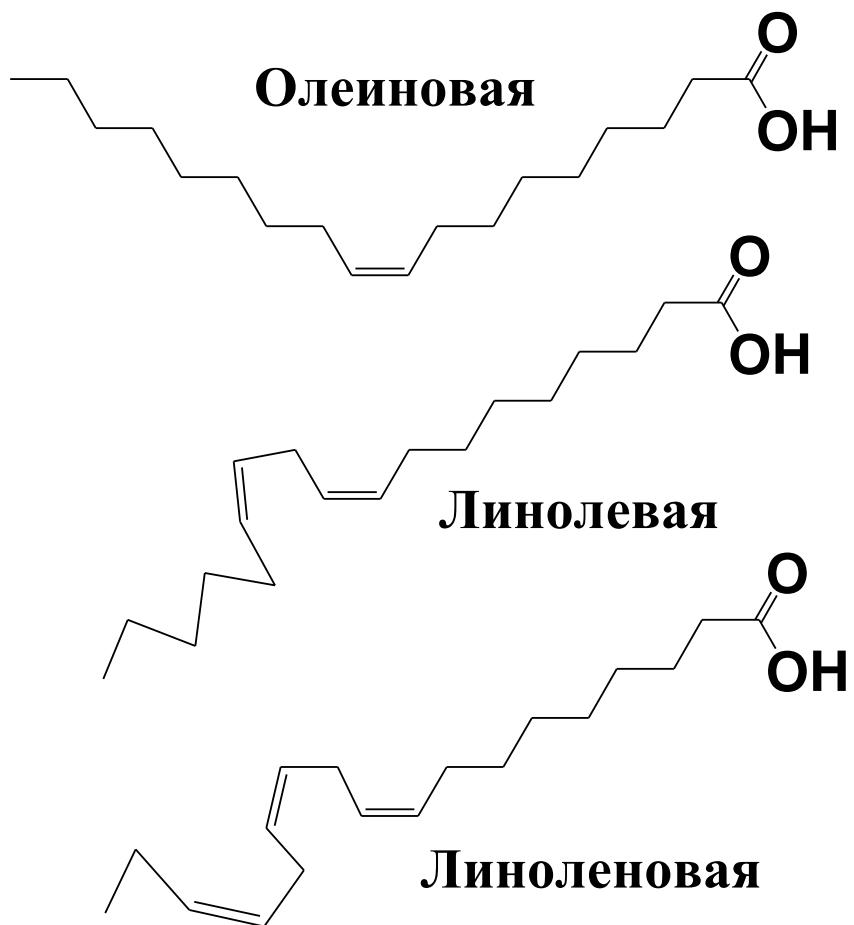


Рис. 10. Химическая структура ненасыщенных жирных кислот.

ТРИГЛИЦЕРИДЫ

Триглицериды представляют собой сложные эфиры глицерина. Химические структуры глицерина и триглицерида представлены на Рис. 11.

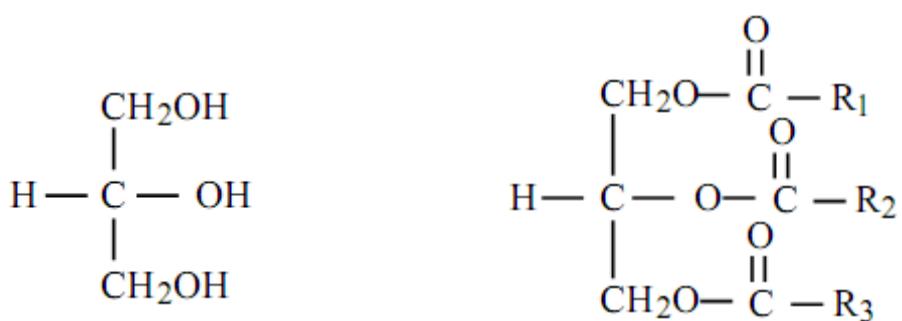


Рис. 11. Химическая структура глицерина и триглицерида. $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ – боковые группы жирных кислот.

С точки зрения терминологии важно охарактеризовать несколько понятий. **Жир** – это триглицерид, твердый при комнатной температуре, содержит преимущественно насыщенные кислоты и из животных источников. **Масло** – это триглицерид, жидкий при комнатной температуре, содержит преимущественно ненасыщенные кислоты, из растительных источников. **Простой триглицерид** – все остатки жирных кислот (R_1 , R_2 , R_3 на Рис. 12) одинаковы. **Смешанный триглицерид** – два или три остатка жирных кислот различаются.

С точки зрения диетического питания надежно показано, что пища должна быть богата ненасыщенными и бедна насыщенными жирными кислотами. Масло необходимо, чтобы обеспечить человека ненасыщенными жирными кислотами, которые он сам не может синтезировать (например, линолевая и линоленовая кислоты). В Табл. 4 показано содержание насыщенных и ненасыщенных кислот в различных пищевых продуктах.

Триглицериды хорошо растворимы в органических растворителях (бензол, хлороформ) и плохо в воде. По сравнению с углеводами и белками углерод в триглицеридах находится в менее окисленной форме. Поэтому при полном окислении из них выделяется больше энергии, чем из белков и углеводов. Так, в среднем при полном окислении 1 г триглицеридов выделяется 38 кДж тепла. В то же время при окислении 1 г белков или углеводов выделяется около 17 кДж тепла. Поэтому триглицериды являются одним из важнейших источников запасенной энергии в растениях и живых организмах.

ФОСФОГЛИЦЕРИДЫ

Эти представители липидов состоят из остатков глицерина, двух жирных кислот, фосфатной группы и спирта. Ключевая особенность структуры фосфоглицирида: молекула содержит полярную и большую неполярную часть.

Это делает ее амфифильной. Фосфоглициериды - один из важных компонентов биологических мембран. В этом случае полярная часть фосфоглициерида взаимодействует с водой, а неполярная экранирована от воды. Химическая структура фосфоглициерида представлена на Рис. 12.

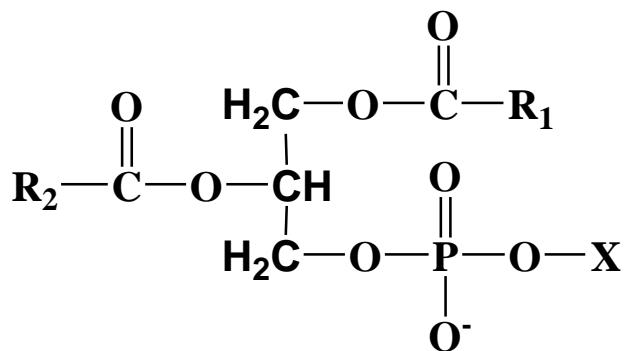
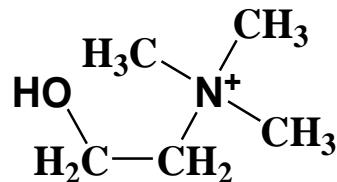
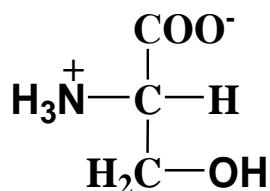


Рис. 12. Химическая структура фосфоглициерида. X – остаток спирта.

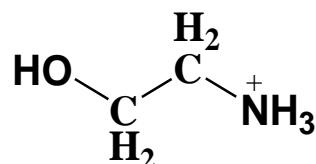
Наиболее известный фосфоглициерид – фосфатидилхолин (лецитин). Содержит спирт холин – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Другие спирты – серин и этаноламин (Рис. 13).



Холин



Серин



Этаноламин

Рис. 13. Спирты, участвующие в образовании фосфоглициеридов.

Контрольные вопросы по теме

- 1) Напишите структурную формулу олеиновой кислоты.
- 2) При каких атомах углерода находятся двойные связи в линоленовой кислоте?
- 3) Сколько атомов углерода и сколько атомов водорода содержится в нейтральной форме линолевой кислоты?
- 4) Напишите структурную формулу тристеарина (простого триглицерида).
- 5) Напишите структурную формулу фосфатидилхолина (лецитина).

2.4. Структура и физико-химические свойства углеводов

Аннотация. Данная тема описывает структуру и физико-химические свойства важнейших представителей углеводов

Ключевые слова. Углевод, моносахарид, дисахарид, полисахарид, крахмал, целлюлоза, оптический изомер, проекция Фишера

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать рефераты по основным свойствам углеводов и выступить с устными докладами
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты

Рекомендуемые информационные ресурсы:

- 1) Биохимия: Учебник / Под ред. Е.С. Северина. – 2-е изд., испр. – М.: ГЭОТАР-МЕД. 2004. - 784 с.: ил. – (Серия “XXI век”). ISBN 5-9231-0390-7.

(Раздел 7)

<http://www.booksmed.com/biologiya/693-bioximiya-severin-uchebnik.html>

- 2) Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия: Учебник. – 3-е изд., перераб. И доп. М.: Медицина, 1998. – 704 с: ил. – (Учеб. Лит. Для студентов мед. вузов). ISBN 5-225-02709-1. (Глава 5)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2131-biologicheskaya-ximiya-berezov-uchebnik.html>

Глоссарий

Триозы содержат три атома углерода.

Глицериновый альдегид – простейший представитель альдоз

Сахароза состоит из глюкозы и фруктозы

Амилоза – это линейный гомополимер глюкозы

Амилопектин – это разветвленный гомополимер глюкозы

Вопросы для изучения:

1. Номенклатура углеводов
2. Стереохимия углеводов
3. Гликозидные связи

Название «углеводы» происходит от их молекулярной формулы $(\text{CH}_2\text{O})_n$, которая может быть переписана как $(\text{C}^*\text{H}_2\text{O})_n$. Эта формула показывает, что эти вещества являются гидратами углерода, где n равно 3 и более. Углеводы представляют собой уникальный класс молекул. Энергия солнца, собранная растениями и бактериями в ходе фотосинтеза, запасается в виде углеводов. С другой стороны, углеводы являются метаболическими предшественниками большинства биомолекул. Переработка углеводов обеспечивает энергией живые организмы. Так, в ходе полного метаболизма одной молекулы глюкозы по реакции $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ выделяется 2808 кДж тепла.

Углеводы связаны с молекулами липидов или **гликолипидами** - важных компонентов биологических мембран. Белки связываются ковалентно с углеводами, образуя **гликопротеины**. Эти два класса биомолекул вместе называются гликоконъюгатами. Они являются важными компонентами клеточных стенок и межклеточных структур в растениях, животных и бактериях. Кроме того, эти молекулы участвуют в процессах **распознавания**

между клеточными структурами и другими молекулами. Процессы распознавания важны для нормального клеточного роста, распада или трансформации.

Все эти функции стали возможными благодаря особой химической структуре углеводов: (1) существованию одного или более ассиметрических атомов; (2) способности существовать в линейной и циклической формах; (3) способности образовывать полимерные структуры за счет **гликозидных** связей; (4) высокому потенциалу к образованию множественных водородных связей с водой и другими молекулами в их окружении.

НОМЕНКЛАТУРА

Углеводы разделяются на три группы: моносахариды, олигосахариды и полисахариды. Моносахариды (их также называют сахарами) имеют формулу $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Они не могут быть разбиты на более простые сахара при мягких условиях. Олигосахариды берут свое название от греческого слова «oligo», означающего «несколько». Они состоят из 2-10 простых молекул сахаров. Дисахариды и трисахариды широко распространены в природе. Олигосахариды, состоящие из 4-6 сахарных единиц, обычно связаны ковалентно с другими молекулами, включая гликопротеины. Полисахариды представляют собой линейные или разветвленные полимеры с молекулярной массой до 1 миллиона и более.

МОНОСАХАРИДЫ

Моносахариды содержат от 3 до 6 атомов углерода и называются либо альдозами, либо кетозами, в зависимости от того, обладает молекула альдегидной или кетонной группой (Рис. 14). Простейшая альдоза – глицериновый альдегид. Простейшая кетоза – дигидроксиацетон. Эти два простейших моносахарида называются триозами, поскольку содержат три атома углерода.

Простейшие моносахариды растворимы в воде и сладкие на вкус.

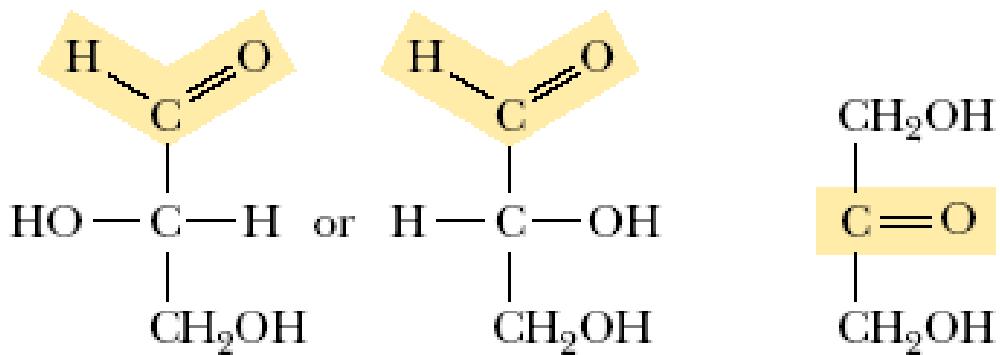


Рис. 14. Структурные формулы альдоз (L- и D-глицеринового альдегида) и кетозы (дигидроксиацетона).

СТЕРЕОХИМИЯ МОНОСАХАРИДОВ

Альдозы, содержащие три и более атома углерода, и кетозы, содержащие 4 и более атомов углерода, имеют хиральные центры. Поэтому стереохимическая номенклатура должна учитывать конфигурацию каждого асимметрического центра, а схемы этих молекул должны ясно описывать эти конфигурации. Для этих целей широко используется система проекций Фишера.

Согласно этой системе, для моносахаридов с двумя или более асимметрическими центрами, префикс D- или L- относится к конфигурации углеродного атома, самого дальнего от карбонильной группы. Моносахарид обозначается буквой D, если гидроксильная группа этого атома расположена справа на Фишеровской проекции, как для D-глицеринового альдегида (Рис. 15). Отметим, что обозначение D или L связано с конфигурацией данной молекулы по отношению к глицериновому альдегиду и не отражает знак вращения плоско поляризованного света. Так, D-глюкоза вращает плоскость

света вправо и поэтому может быть записана как D(+)-глюкоза. D-фруктоза вращает плоскость света влево и записывается как D(-)-фруктоза.

Согласно принятой системе, D- и L-формы моносахаридов являются зеркальными отображениями друг друга и называются энантиомерами (Рис. 15).

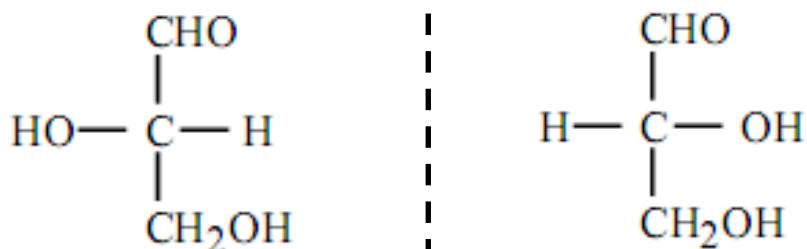


Рис. 15. Фишеровские проекции L- и D-глициеринового альдегида. Эти химические соединения являются энантиомерами.

В природе распространены преимущественно D-формы моносахаридов и L-формы аминокислот. По-видимому, этот случайный выбор был сделан в ходе эволюции. Важными представителями D-моносахаридов являются альдопентозы: D-рибоза и 2-дезокси-D-рибоза (Рис. 16). Они являются компонентами нуклеиновых кислот. L-моносахариды тоже существуют в природе, выполняя специальные роли. Так, например, L-арabinоза является компонентом бактериальных клеточных стенок.

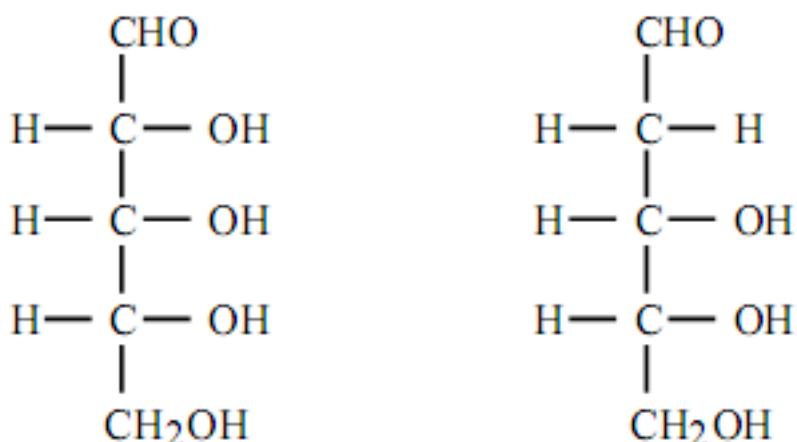


Рис. 16. Фишеровские проекции D-рибозы и 2-дезокси-D-рибозы.

ДИСАХАРИДЫ

Наиболее известными представителями дисахаридов являются мальтоза, лактоза и сахароза. Мальтоза образуется в результате частичного расщепления крахмала. Она также является промежуточным продуктом в ходе приготовления пива. Мальтоза расщепляется на две молекулы глюкозы в ходе реакции гидролиза, катализируемой ферментом мальтазой.

Мальтоза состоит из двух глюкозных единиц. Они образуют между собой $\alpha 1 \rightarrow 4$ гликозидную связь. Это означает, что углерод одной глюкозной единицы в положении 1 в α -аномерной конфигурации образует связь с углеродом второй глюкозной единицы в положении 4. Ее структура представлена на Рис. 17.

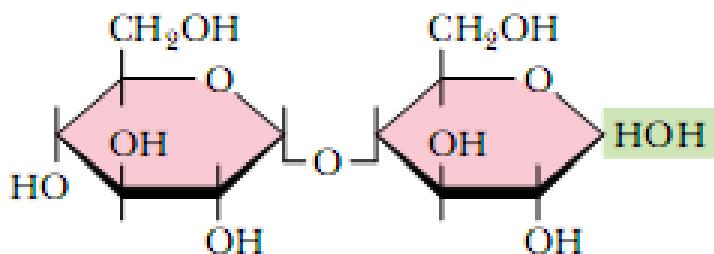


Рис. 17. Химическая структура мальтозы (глюкоза- α -1,4-глюкоза). Элемент НОН означает, что мальтоза может находиться в двух аномерных конфигурациях - α и β .

Дисахарид лактоза был найден в молоке. Лактоза расщепляется на галактозу и глюкозу в ходе реакции гидролиза, катализируемой ферментом лактазой. Многие люди не способны переваривать лактозу, что приводит к непереносимости этого дисахарида.

Лактоза состоит из галактозной и глюкозных единиц. Они образуют между собой $\beta 1 \rightarrow 4$ гликозидную связь. Это означает, что углерод галактозной единицы в положении 1 в β -аномерной конфигурации образует связь с

углеродом глюкозной единицы в положении 4. Ее структура представлена на

Рис. 18.

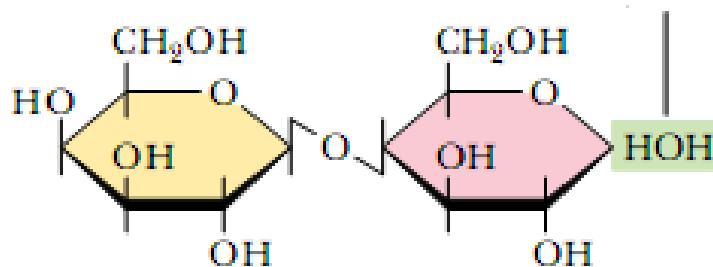


Рис. 18. Химическая структура лактозы (галактоза- β -1,4-глюкоза). Элемент НОН означает, что мальтоза может находиться в двух аномерных конфигурациях - α и β .

Сахарозу получают из сахарного тростника или свеклы. Сахароза расщепляется на глюкозу и фруктозу в ходе реакции гидролиза, катализируемой ферментом сахаразой. Глюкозная и фруктозная единицы связаны между собой $\alpha 1 \rightarrow \beta 2$ гликозидной связью (Рис. 19). В отличие от лактозы и мальтозы, сахароза не имеет свободных полуацетальных и полуketальных групп и аномерных атомов.

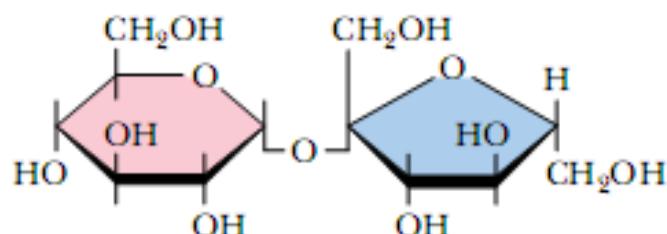


Рис. 19. Химическая структура сахарозы (глюкоза- α -1,2-фруктоза).

ПОЛИСАХАРИДЫ

Полисахариды - это высокомолекулярные соединения, состоящие из моносахаридных единиц, связанных ацетальными или кетальными связями. Они выполняют две важнейшие биологические функции: (а) являются источниками энергии и (б) выполняют структурообразующую функцию. Два наиболее важных представителя полисахаридов – это крахмал и целлюлоза.

Крахмал является источником запасенной энергии в растениях. Он представляет собой смесь двух полимеров – амилозы и амилопектина.

Амилоза – это линейный гомополимер глюкозы. Мономерные единицы связаны между собой посредством $\alpha 1 \rightarrow 4$ гликозидных связей (Рис. 20). Амилозные полимерные цепи имеют тенденцию к образованию спиралей. Характерной реакцией на наличие крахмала является образование фиолетового окрашивания при добавлении йода (I_2).

Амилопектин – это разветвленный гомополимер глюкозы. Главная связь – это $\alpha 1 \rightarrow 4$ гликозидная связь. Однако, примерно 1 из 25 глюкозных единиц образует одновременно $\alpha 1 \rightarrow 4$ и $\alpha 1 \rightarrow 6$ гликозидные связи (Рис. 21).

Рис. 20. Структура амилозы.

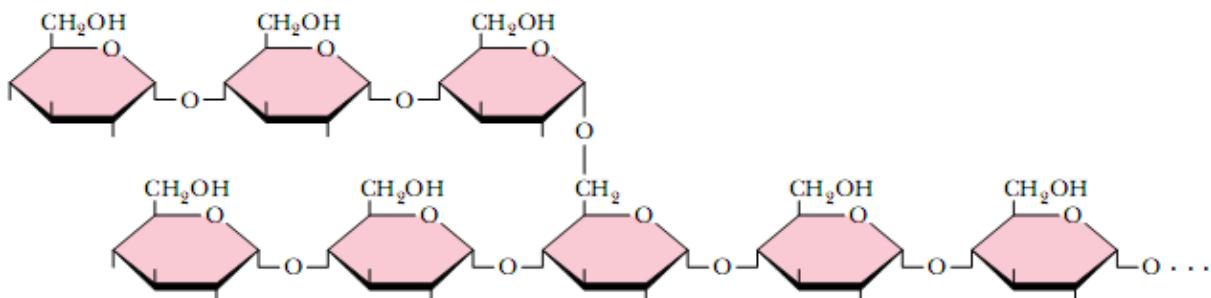


Рис. 21. Структура амилопектина.

Целлюлоза – это структурообразующий полимер в растениях. Мономерные единицы связаны между собой посредством $\beta 1 \rightarrow 4$ гликозидных связей. В

отличие от амилозы, имеет тенденцию к образованию листов. В результате возникают обширные межмолекулярные водородные связи. Многие организмы, в том числе и человек, не способны переваривать целлюлозу.

Контрольные вопросы по теме

- 1) Нарисуйте структурные формулы L- и D-глицеринового альдегида.
- 2) Нарисуйте Фишеровские проекции D-рибозы и 2-дезокси-D-рибозы.
- 3) Какими связями связаны мономерные единицы в целлюлозе?
- 4) Что образуется в ходе гидролиза сахарозы?
- 5) Назовите характерную реакцию на наличие крахмала.

2.5. Структура и физико-химические свойства нуклеиновых кислот

Аннотация. Данная тема описывает структуру и физико-химические свойства важнейших представителей нуклеиновых кислот

Ключевые слова. ДНК, РНК, азотистое основание, нуклеотид, нуклеозид

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать рефераты по основным свойствам нуклеиновых кислот и выступить с устными докладами
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты

Рекомендуемые информационные ресурсы:

- 1) Биохимия: Учебник / Под ред. Е.С. Северина. – 2-е изд., испр. – М.: ГЭОТАР-МЕД. 2004. - 784 с.: ил. – (Серия “XXI век”). ISBN 5-9231-0390-7.
(Раздел 4)

<http://www.booksmed.com/biologiya/693-bioximiya-severin-uchebnik.html>

2) Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия: Учебник. – 3-е изд., перераб. И доп. М.: Медицина, 1998. – 704 с: ил. – (Учеб. Лит. Для студентов мед. вузов). ISBN 5-225-02709-1. (Глава 3).

<http://www.booksmed.com/biologiya/2131-biologicheskaya-ximiya-berezov-uchebnik.html>

Глоссарий

Нуклеиновые кислоты - биологические макромолекулы, которые содержат гетероциклические азотистые основания, моносахариды и остатки фосфорной кислоты

Цитозин, урацил и тимин – производные пиrimидина

Аденин и гуанин – производные пурина

Вопросы для изучения:

1. Типы нуклеиновых кислот
2. Азотистые основания
3. Моносахариды в нуклеиновых кислотах

НУКЛЕОТИДЫ – СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Нуклеиновые кислоты - биологические молекулы, которые содержат гетероциклические азотистые основания, как основные компоненты их структуры. Как белки являются линейными полимерами аминокислот, так и нуклеиновые кислоты являются линейными полимерами нуклеотидов. Полный гидролиз нуклеиновых кислот высвобождает азотистые основания, моносахарид (пентозу) и остаток фосфорной кислоты в равных соотношениях. Существует два основных типа нуклеиновых кислот – дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновая кислота (РНК). Пентоза в ДНК – это 2-дезокси-D-рибоза, в РНК – D-рибоза.

ДНК – это хранитель генетической информации в клетках, в то время как РНК осуществляет транскрипцию (перепись) и трансляцию (передачу) этой информации. Интересное исключение из этого правила – некоторые вирусы хранят свою генетическую информацию в РНК.

АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ

Азотистые основания являются производными пиримидина или пурина. Пиримидины – шестичленные гетероциклические ароматические соединения, содержащие 2 атома азота (Рис. 22). Атомы пронумерованы по часовой стрелке. Пуриновая структура представляет собой комбинацию пиримидинового кольца с пятичленным имидазольным кольцом. Нумерация атомов в пурине представлена на Рис. 22.

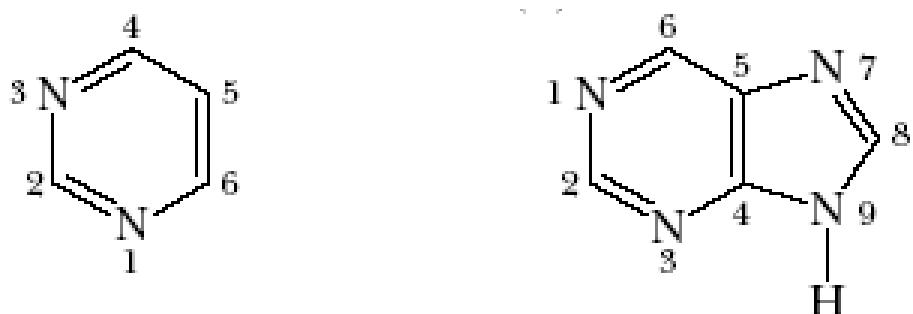


Рис. 22. Структура пиримидина и пурина.

Пиримидиновая система планарна, в то время как пуриновая система имеет небольшие отклонения от планарности между имидазольной и пиримидиновой частями. Оба соединения практические нерастворимы в воде, как следует из их выраженной ароматической структуры.

Азотистыми основаниями, производными пиримидина, являются цитозин, урацил и тимин (Рис. 23). Цитозин и урацил содержатся в РНК, в то время как цитозин и тимин в ДНК.

Аденин (6-аминопурин) и гуанин (2-амино-6-пурин), производные пурина, найдены как ДНК, так и РНК (Рис. 24).

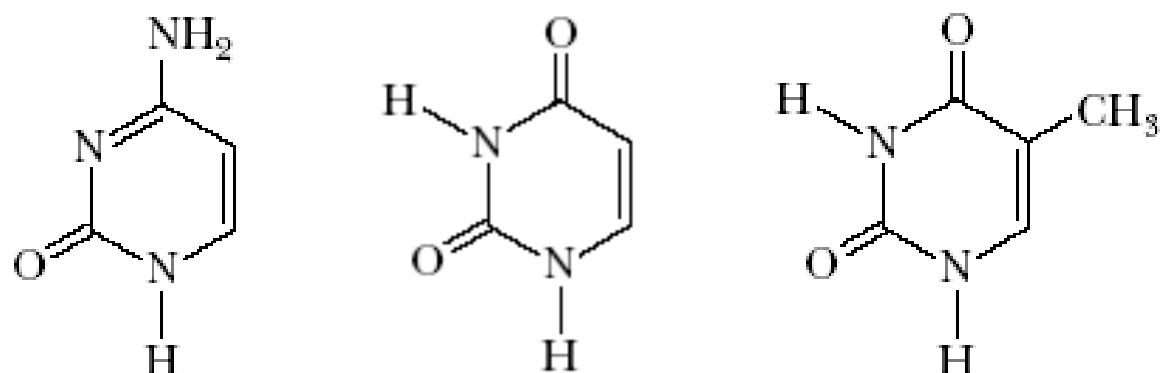


Рис. 23. Структура цитозина (C), урацила (U) и тимина (T).

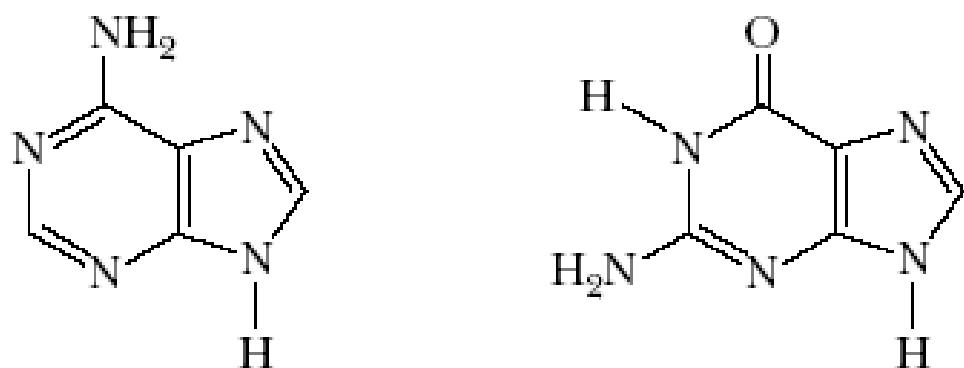


Рис. 24. Структура аденина (A) и гуанина (G).

СВОЙСТВА ПУРИНОВ И ПИРИМИДИНОВ

Ароматичность пуриновых и пириимидиновых систем и нуклеофильная природа их заместителей - NH₂ и OH – обеспечивает им возможность претерпевать кето-енольный таутомерный сдвиг. Пириимидины существуют в виде таутомерных пар, представленных на Рис. 25 для урацила.

Кето-таутомер называется лактам, в то время как енольная форма – лактим. Лактамная форма преобладает при нейтральных pH. Пурины существуют в виде таутомерных пар, представленных на Рис. 26 для гуанина.

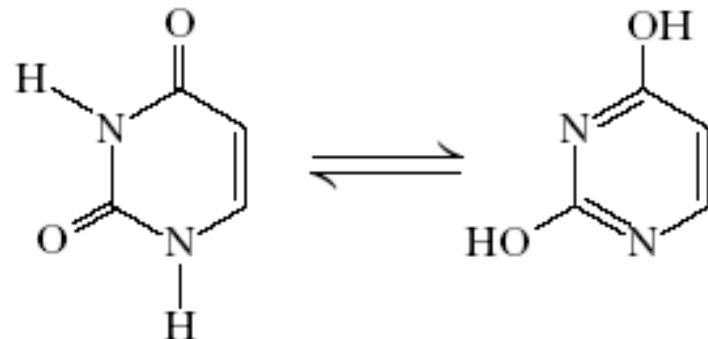


Рис. 25. Кето-енольный таутомеризм для урацила.

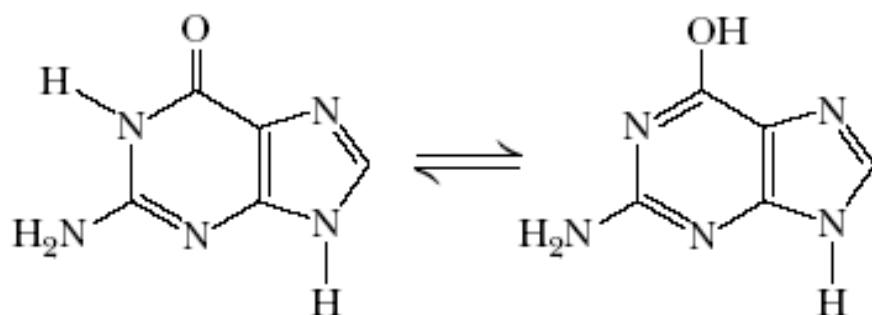


Рис. 26. Кето-енольный таутомеризм для гуанина.

МОНОСАХАРИДЫ В НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТАХ

В состав нуклеиновых кислот входят два моносахарида - 2-дезокси-D-рибоза и D-рибоза. Циклическая фуранозная форма этих пентоз представлена на Рис. 27. OH группа 2-дезокси-D-рибозы и D-рибозы в положении 1 находится в β -аномерной форме. Как видно из Рис. 27, 2-дезокси-D-рибоза и D-рибоза имеют одно отличие. У 2-дезокси-D-рибозы в положении 2 отсутствует OH группа. Это отличие оказывает значительное влияние на структуру и химические свойства ДНК и РНК.

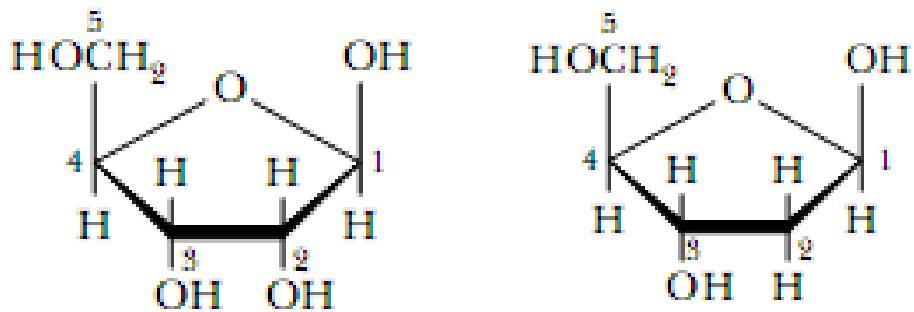


Рис. 27. Циклические формы D-рибозы и 2-дезокси-D-рибозы.

НУКЛЕОЗИДЫ

Образование химической связи между OH группой 2-дезокси-D-рибозы и D-рибозы в положении 1 и NH группой пиримидинов в положении 3 или NH группой пуринов в положении 9 приводит к образованию химического соединения, которое называется **нуклеозид**. Когда 2-дезокси-D-рибоза и D-рибоза находятся в составе нуклеозидов и нуклеотидов, их атомы углерода нумеруются как 1', 2', 3', 4' и 5'. Примеры пуриновых и пиримидиновых нуклеозидов представлены на Рис. 28 и 29. Структуры, представленные на Рис. 28 и 29, являются рибонуклеозидами. Дезоксирибонуклеозиды не содержат OH группы в положении 2'.

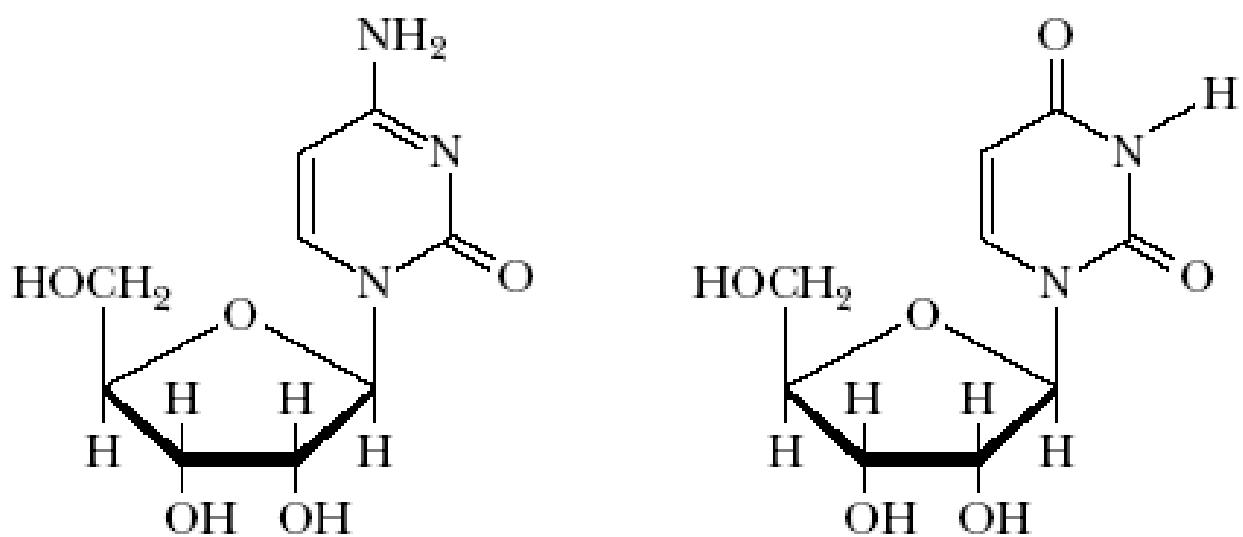


Рис. 28. Структура цитидина и уридина.

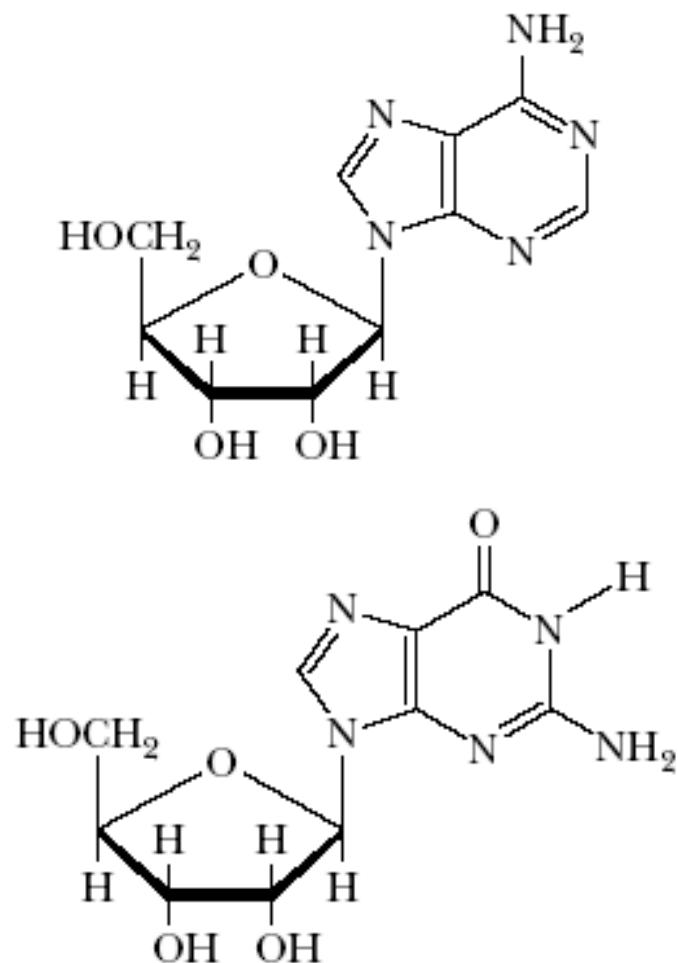
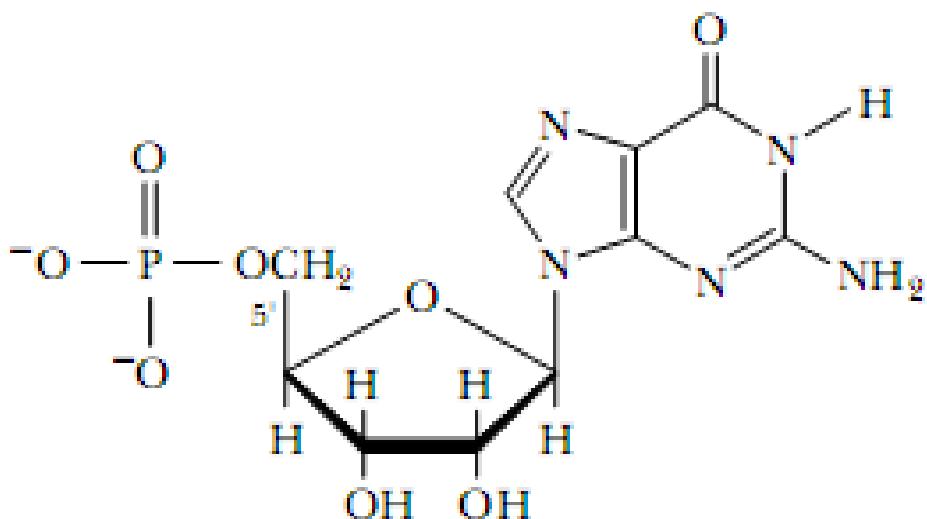


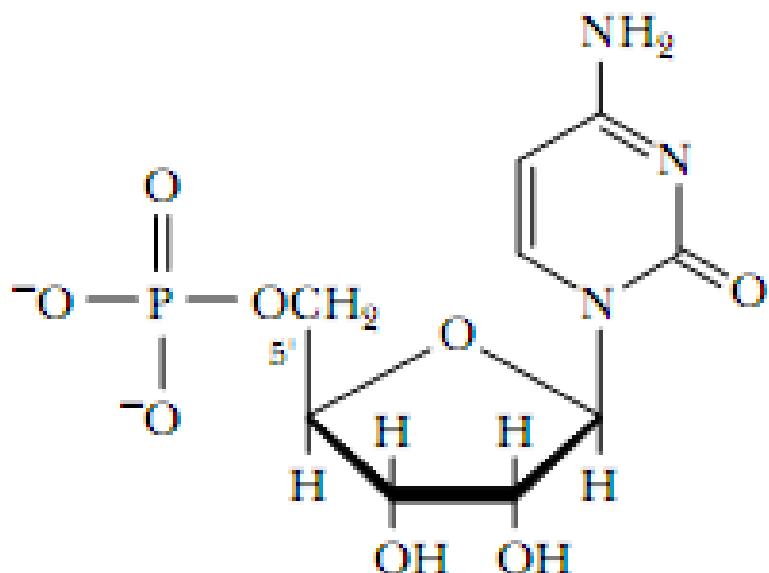
Рис. 29. Структура аденоцина и гуанозина.

НУКЛЕОТИДЫ

Нуклеотид образуется, когда фосфорная кислота этерифицирует рибозную или дезоксирибозную OH группу нуклеозида. Рибозное кольцо нуклеозида имеет три OH группы, доступные для этерификации. Дезоксирибозное кольцо нуклеозида имеет только две таких OH группы. Большинство мономерных нуклеотидов, найденных в клетках, имеют 5'-фосфатную группу. На Рис. 30 представлены структуры двух типичных рибонуклеотидов.



Гуанозин-5'-фосфат



Цитидин-5'-фосфат

Рис. 30. Структура гуанозин-5'-фосфата и цитидин-5'-фосфата.

Поскольку величина pK_{a1} для первой ступени диссоциации остатка фосфорной кислоты около 1.0, нуклеотиды имеют кислотный характер. Величина pK_{a2} для второй ступени диссоциации – около 6.0. Соответственно, при нейтральных значениях pH или выше суммарный заряд нуклеотида составляет -2. Нуклеиновые кислоты, которые являются полимерами нуклеотидов, приобрели свое название за счет кислотности этих фосфатных групп.

ПЕРВИЧНАЯ СТРУКТУРА НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

На Рис. 31 и 32 представлены участки первичной структуры ДНК и РНК. Нуклеиновые кислоты – это линейные полимеры нуклеотидов. Нуклеотиды соединяются в полинуклеотидную цепь с помощью фосфатных групп. Способ соединения одинаков в ДНК и РНК. Фосфатная группа соединяет OH группу в положении в 5' в рибозном или дезоксирибозном кольце одного нуклеотида с OH группой в 3' положении моносахаридного кольца другого нуклеотида. Полинуклеотидная цепь имеет направление: она читается от 5' конца к 3' концу.

В случае ДНК полинуклеотидная цепь может содержать сотни миллионов нуклеотидных единиц. Поэтому были разработаны способы более простого представления первичной структуры нуклеиновых кислот. Они представлены на Рис. 33. На этом рисунке вертикальная линия отражает сахарный остаток, диагональная – фосфатный.

Наиболее существенной вариацией в химической структуре нуклеиновых кислот – это природа азотистого основания в каждом нуклеотиде. Эти основания не включены в основную сахаро–фосфатную цепь. Они исполняют роль боковых цепей, подобно тому, что имеет место для боковых групп аминокислот в полипептидной цепи белков. Именно азотистые основания

придают полимеру его уникальность. Поэтому одним из общих способов представления полинуклеотидных последовательностей – это запись последовательности азотистых оснований буквами: А – аденин, Г – гуанин, Т – тимин, С – цитозин и У – урацил. Например: GATCA. На основании такой простой 5-буквенной записи любой специалист может нарисовать химическую структуру пентануклеотида, содержащего около 200 атомов.

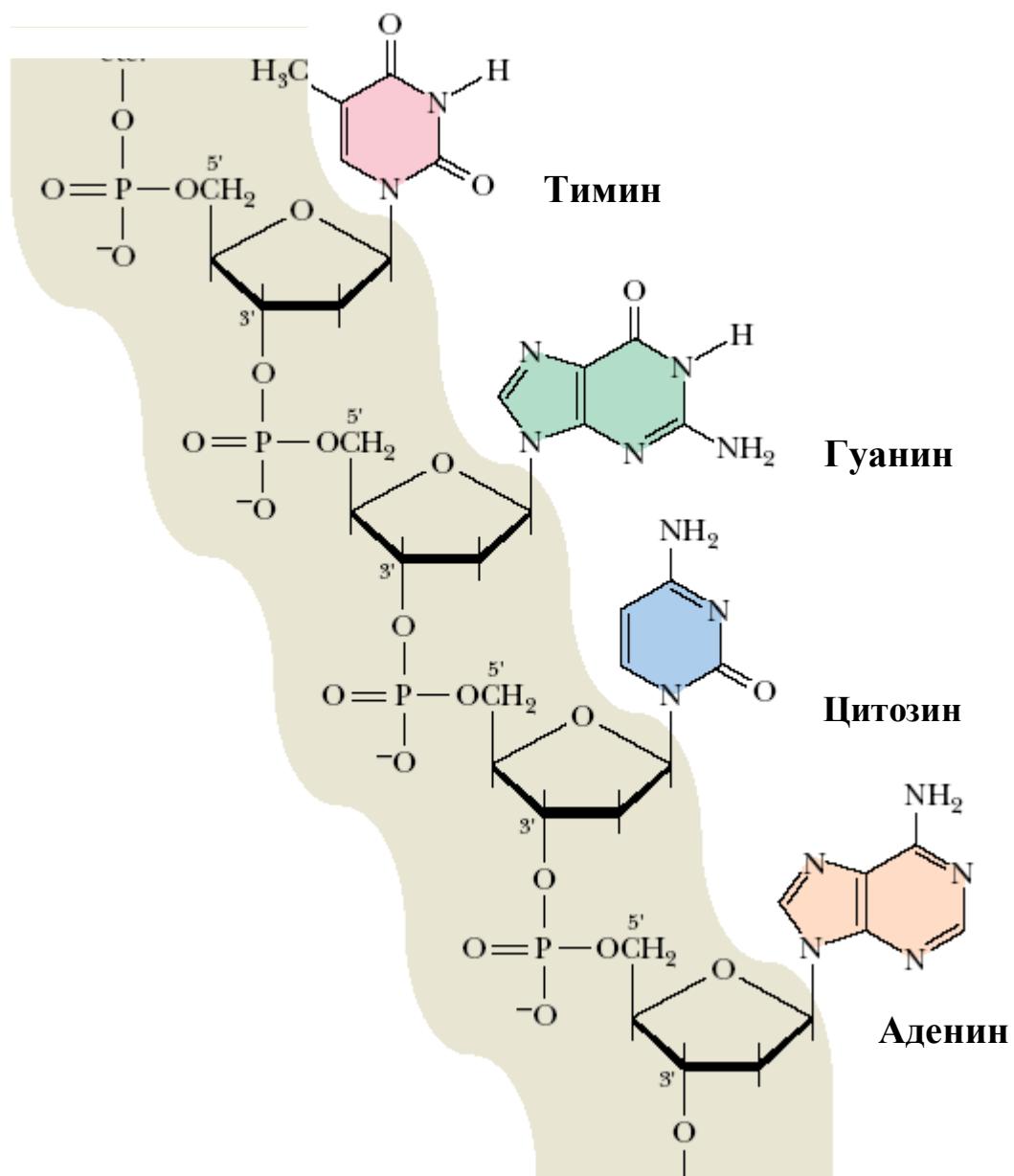


Рис. 31. Первичная структура ДНК.

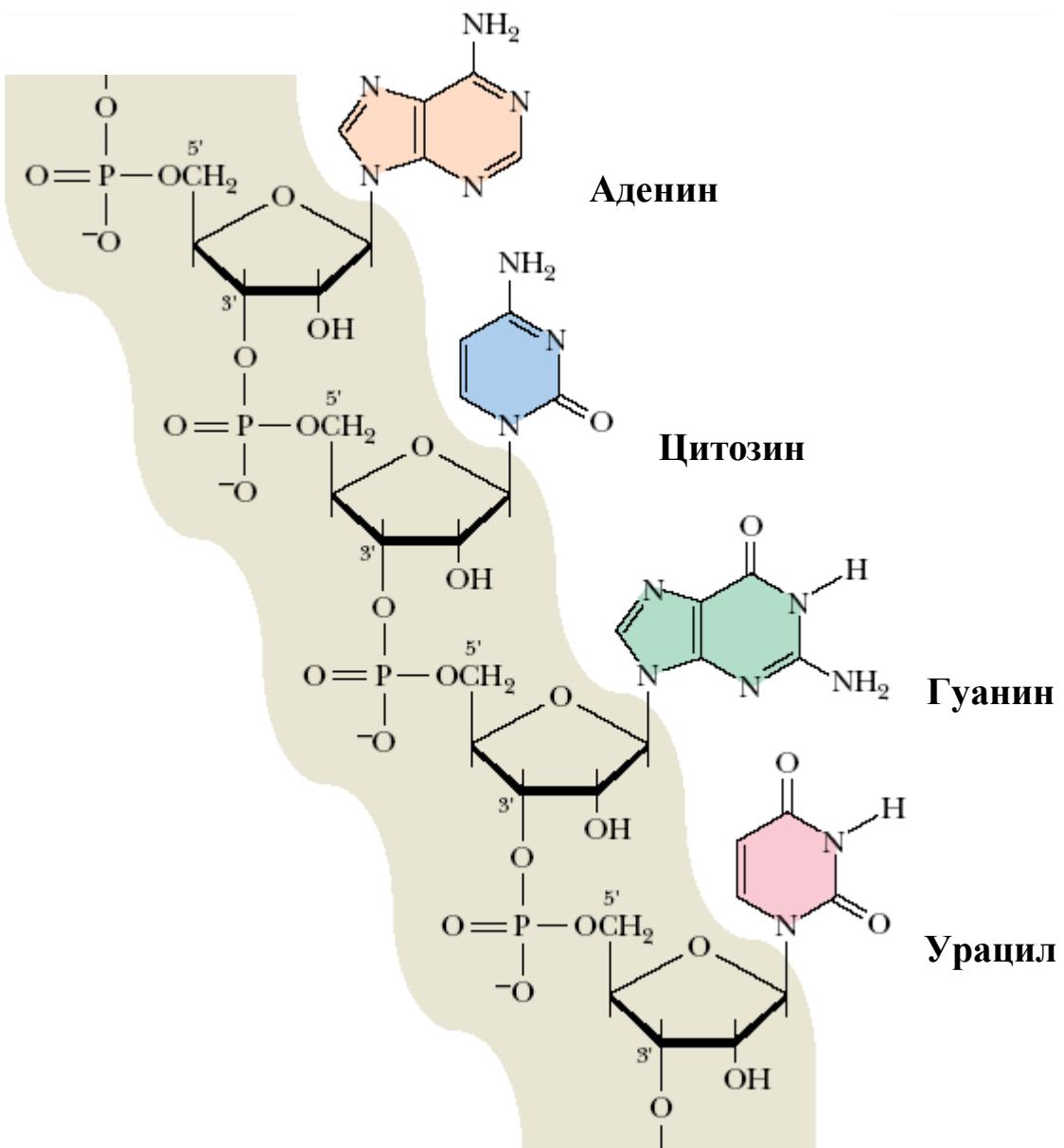


Рис. 32. Первичная структура РНК.

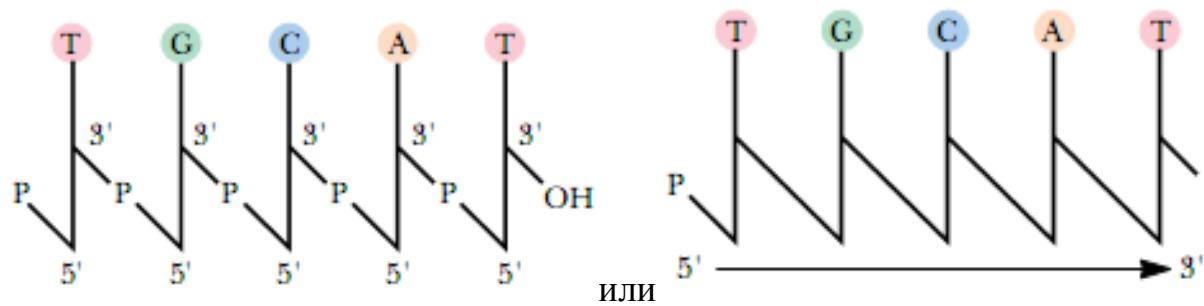


Рис. 33. Упрощенные способы представления полинуклеотидных цепей.

ВТОРИЧНАЯ СТРУКТУРА ДНК. ДВОЙНАЯ СПИРАЛЬ

Молекулы ДНК состоят из двух антипараллельных цепей с комплементарной последовательностью нуклеотидов. Цепи закручены относительно друг друга в правозакрученную **двойную спираль** так, что на один виток приходится примерно 10 пар нуклеотидов.

Все азотистые основания цепей ДНК расположены внутри **двойной спирали**, а пентозофосфатный остав - снаружи.

Комплементарные основания уложены в стопку в сердцевине спирали. Между основаниями двухцепочечной молекулы в стопке возникают **гидрофобные взаимодействия**, стабилизирующие двойную спираль. Такая структура исключает контакт азотистых остатков с водой, но стопка оснований не может быть абсолютно вертикальной. Пары оснований слегка смещены относительно друг друга. В образованной структуре различают две бороздки - большую, шириной 2.2 нм, и малую, шириной 1.2 нм. Азотистые основания в области большой и малой бороздок взаимодействуют со специфическими белками, участвующими в организации структуры хроматина.

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ АЗОТИСТЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Полинуклеотидные цепи удерживаются относительно друг друга за счёт **водородных связей** между комплементарными пуриновыми и пиридиновыми азотистыми основаниями А и Т (две связи) и между Г и С (три связи).

Правило Чаргаффа

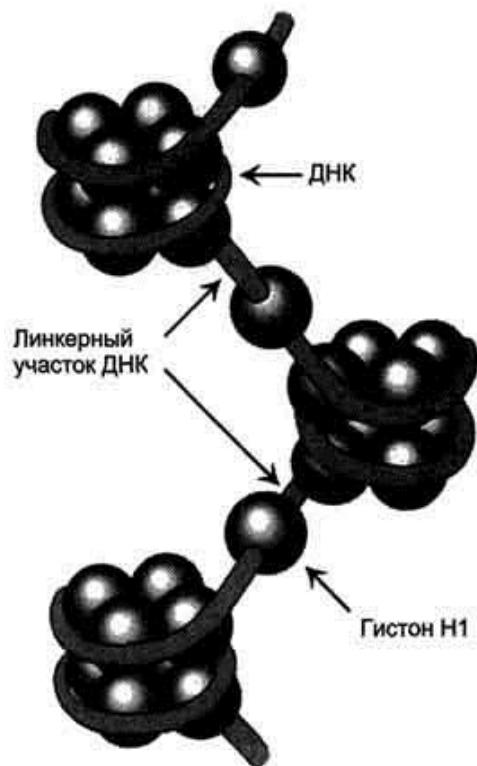
Последовательность нуклеотидов одной цепи полностью комплементарна последовательности нуклеотидов второй цепи. Согласно правилу Чаргаффа (Эрвин Чаргафф в 1951 г. установил закономерности в соотношении пуриновых и пиридиновых оснований в молекуле ДНК): число пуриновых оснований (А + Г) равно числу пиридиновых оснований (Т + С).

Водородные связи при других сочетаниях оснований в паре возможны, но они значительно слабее.

ТРЕТИЧНАЯ СТРУКТУРА ДНК

Каждая молекула ДНК упакована в отдельную хромосому. В диплоидных клетках человека содержится 46 хромосом. Общая длина ДНК всех хромосом клетки составляет 1.74 м, но она упакована в ядре, диаметр которого в миллионы раз меньше. Чтобы расположить ДНК в ядре клетки, должна быть сформирована очень компактная третичная структура. Компактизация ДНК осуществляется с помощью особых белков (**гистонов**), взаимодействующих с определёнными последовательностями в структуре ДНК.

Комплекс белков с ядерной ДНК клеток называют **хроматином**. **Гистоны** - белки с молекулярной массой 11-21 кДа содержат много остатков аргинина и лизина. Благодаря положительному заряду **гистоны** образуют ионные связи с отрицательно заряженными фосфатными группами, расположенными на внешней стороне двойной спирали ДНК.



Контрольные вопросы по теме

- 1) Нарисуйте химическую структуру пурина и пиримидина
- 2) Сколько атомов азота, углерода и водорода содержится в тимине и аденине?
- 3) Нарисуйте циклическую форму D-рибозы.
- 4) В какой аномерной конфигурации находится 2-дезокси-D-рибоза в ДНК?
- 5) Нарисуйте химическую структуру тринуклеотида GAT.

Тема 3.

Основные понятия первого и второго закона термодинамики в приложении к биологическим системам

3.1. Основные понятия термодинамики

Аннотация. Данная тема раскрывает основные понятия термодинамики.

Ключевые слова. Система, окружающая среда, функция состояния, термодинамические параметры, работа, теплота, внутренняя энергия.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать рефераты по основным понятиям термодинамики и выступить с устными докладами
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты

Рекомендуемые информационные ресурсы:

- 1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (Глава 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

2) Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии: Учебник. – М.: БИНОМ, 2014. – 407с. ISBN 978-5-9963-0546-9. (Глава 2)

Глоссарий

Предмет термодинамики – изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы.

Термодинамическая система – материальный объект, отделенный от окружающей среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и/или веществом

Гомогенная система - каждый ее параметр имеет во всех частях системы одно и то же значение или непрерывно изменяется от точки к точке; внутри нее нет поверхностей раздела, которые отделяли бы друг от друга части системы, отличающиеся по свойствам.

Гетерогенная система состоит из нескольких макроскопических частей, отделенных одна от другой видимыми поверхностями раздела; на этих поверхностях некоторые параметры изменяются скачком.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам и отделенных друг от друга поверхностью раздела. Гомогенная система представляет собой одну фазу, гетерогенная содержит не менее двух.

Вопросы для изучения:

1. Основные понятия термодинамического метода
2. Термодинамическая система и окружающая среда
3. Функция состояния

Предмет термодинамики – это изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы.

Особенность термодинамики (ее отличия от других разделов физической химии):

- она не рассматривает «внутренний мир» термодинамической системы, механизм процесса и скорость его протекания;
- термодинамика изучает только макроскопические свойства; сопоставляя эти свойства в исходном и конечном состояниях, термодинамика количественно описывает происходящие в системе изменения.

Объектом исследования является *термодинамическая система* – материальный объект, отделенный от окружающей среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и/или веществом

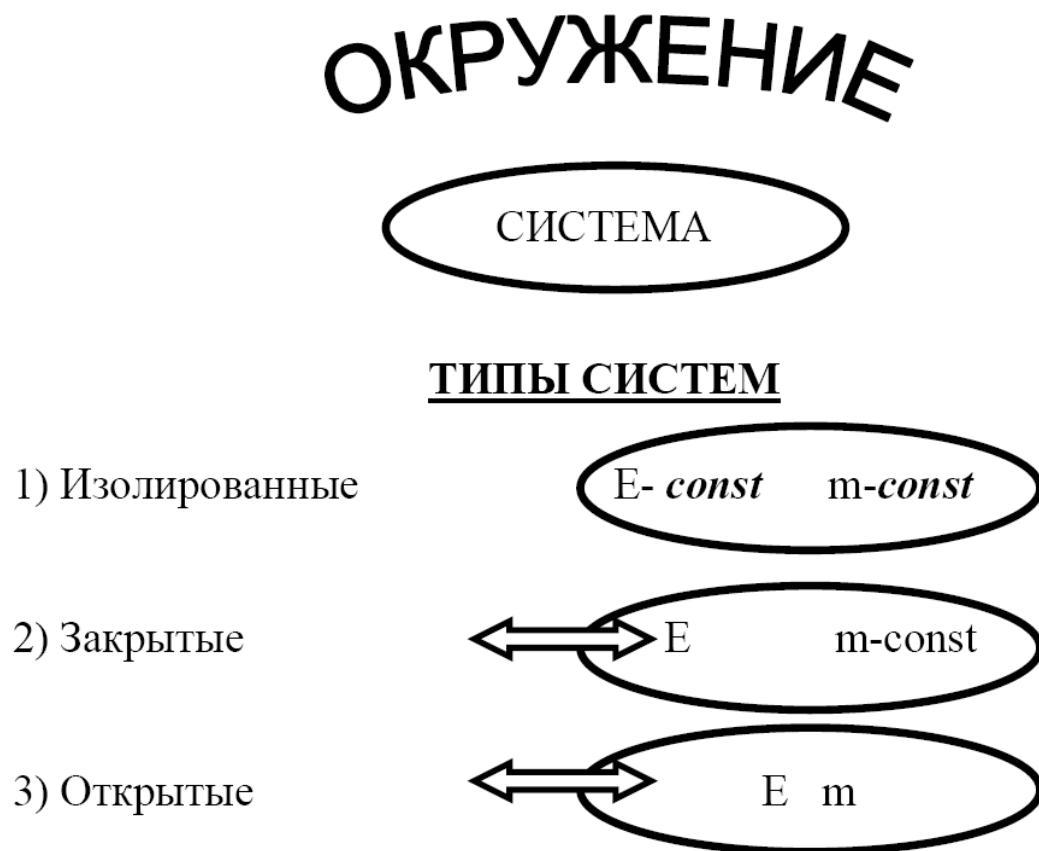


Рис. 34. Схема, иллюстрирующая различные типы термодинамических систем.

Система, которая не может обмениваться с окружающей средой веществом и энергией (в форме теплоты и работы), называется *изолированной системой*. *Закрытая система* лишена возможности обмениваться с окружающей средой веществом, но может обмениваться энергией. *Открытая система* имеет возможность обмениваться с окружающей средой энергией и веществом.

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует ее *состояние*. Изменение каких-либо свойств (даже одного) означает изменение термодинамического состояния системы. *Параметр состояния (термодинамический параметр)* – любая из величин, служащая для характеристики состояния системы (объем, давление, температура, химический состав, масса и др.). Эти свойства системы связаны уравнением состояния и другими уравнениями, поэтому, для однозначной характеристики состояния системы достаточно знать не все свойства, а лишь некоторые из них. Количество параметров, необходимое для определения состояния системы, зависит от степени её сложности. Например, для газа в качестве параметров состояния могут быть выбраны любые два из трёх: давление, объем и температура.

Экстенсивные параметры (выражают количественные характеристики системы) – свойства, прямо пропорциональные массе системы или числу частиц (например, объем, энергия, энтропия, энталпия, теплоемкость, количество вещества). Обладают аддитивностью, т.е. любое экстенсивное свойство системы равно сумме соответствующих свойств её частей.

Интенсивные параметры (выражают качественные характеристики системы) – свойства, не зависящие от массы системы и числа частиц (например, температура, плотность, давление, поверхностное натяжение, удельная теплоёмкость, концентрация, мольный объем, электрический потенциал). Не обладают аддитивностью.

Состояния термодинамических систем

Выделяют три состояния термодинамических систем:

- ▶ Равновесное
- ▶ Неравновесное (неустойчивое, лабильное)
- ▶ Стационарное

Равновесное состояние – такое состояние системы, при котором её параметры (давление, объём, температура и др.) не изменяются во времени и в ней отсутствуют потоки вещества и энергии. В равновесном состоянии не может быть таких явлений как диффузия, фазовые превращения и т.п.

Необходимым условием для того, чтобы процесс был равновесным, является равенство интенсивных параметров, действующих на систему со стороны окружающей среды и со стороны системы на окружающую среду.

Стационарное состояние - такое состояние системы, при котором её параметры (давление, объём, температура и др.) не изменяются во времени, но имеются потоки вещества или энергии.

- ▶ Если на границе системы со стороны окружающей среды поддерживаются одинаковые значения интенсивных параметров, то система с течением времени обязательно придет в состояние равновесия.
- ▶ Если значения интенсивных параметров неодинаковы, то система придет в стационарное состояние.

Неравновесное состояние – состояние, при котором хотя бы один параметр не имеет определённого значения (т.е. система настолько далека от равновесного состояния, что её нельзя охарактеризовать определёнными значениями температуры, давления и концентрации частиц).

Пример: система с различной температурой в разных точках. Если такую систему изолировать, то температура во всех точках системы постепенно выровняется, т.е. система придет в равновесное состояние.

Параметры состояния (термодинамические переменные) – макроскопические величины, которые можно экспериментально измерить:

p – давление

T – температура

V – объем

n - количество вещества

Любое изменение параметров состояния является термодинамическим процессом. Изменение параметров состояния ведет к возникновению нового состояния системы. **Термодинамический процесс** – последовательность состояний системы, ведущих от одного начального набора термодинамических переменных к другому – конечному.

- ▶ Самопроизвольные процессы – для их осуществления не надо затрачивать энергию
- ▶ Несамопроизвольные процессы – происходят только при затрате энергии
- ▶ Обратимые процессы – процессы, в которых переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить через последовательность одних и тех же состояний, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений
- ▶ Необратимые (неравновесные) процессы – процессы, в результате которых невозможно возвратить систему в первоначальное состояние

В ходе процесса некоторые термодинамические параметры могут быть зафиксированы:

- 1) $V=const$, изохорный процесс;
- 2) $P=const$, изобарный процесс;
- 3) $T=const$, изотермический процесс;
- 4) $Q=const$, адиабатический процесс

Термодинамические функции:

Функции состояния (термодинамические потенциалы) – величины, значение которых зависит только от состояния системы и не зависит от пути, по которому это состояние получено. Их нельзя экспериментально измерить и рассчитать; вычислить можно только их изменение.

U - внутренняя энергия, Дж

H - энталпия, Дж

F - свободная энергия Гельмгольца, Дж

G - энергия Гиббса, Дж

S - энтропия, Дж/К

Функции процесса – величины, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение состояния системы.

Q - теплота, Дж

W – работа, Дж.

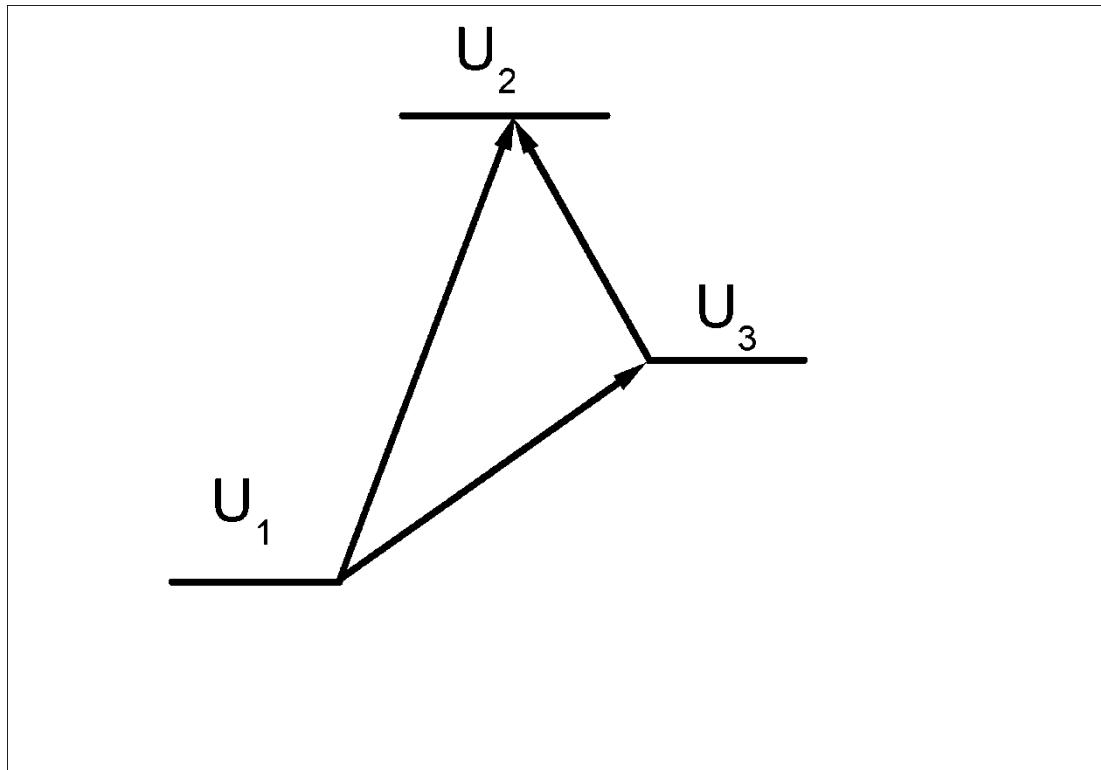


Рис. 35. Схема, иллюстрирующая внутреннюю энергию как функцию состояния

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (U_3 - U_1) + (U_2 - U_3)$$

Контрольные вопросы по теме

- 1) Что такое термодинамическая система?
- 2) Дайте определение понятию функция состояния
- 3) Дайте определение понятию термодинамический процесс

- 4) В чем различие между интенсивными и экстенсивными параметрами?

3.2. Первый закон термодинамики

Аннотация. Данная тема раскрывает первый закон термодинамики.

Ключевые слова. Работа, теплота, внутренняя энергия, энталпия, уравнение состояния идеального газа

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать рефераты по первому закону термодинамики и выступить с устными докладами
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (Глава 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

2) Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии: Учебник. – М.: БИНОМ, 2014. – 407с. ISBN 978-5-9963-0546-9. (Глава 2)

Глоссарий

Первый закон термодинамики: Существует аддитивная функция состояния термодинамической системы, называемая внутренней энергией, U . Внутренняя энергия изолированной системы постоянна. В неизолированной системе она может меняться за счет

- А) совершения работы W над окружающей средой (или среды над системой)
- Б) обмена теплотой Q с окружающей средой.

Изохорический процесс – Термодинамический процесс, протекающий при постоянном объеме.

Изобарический процесс – Термодинамический процесс, протекающий при постоянном давлении.

Теплоемкость – это количество теплоты, поглощенное веществом при нагревании на 1 градус.

Вопросы для изучения:

1. Первый закон термодинамики
2. Работа расширения идеального газа в различных процессах
3. Энталпия

Многочисленными опытами было показано, что различные виды энергии переходят друг в друга в эквивалентных количествах. В результате обобщения этих исследований был открыт и сформулирован закон сохранения энергии, являющийся одним из важнейших всеобщих законов природы:

В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна; при их взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь.

Закон сохранения энергии универсален: он применим и к явлениям, протекающим в сколь угодно больших телах, и к явлениям, происходящим с участием одной или нескольких молекул.

Первый закон термодинамики – это частный случай закона сохранения энергии в применении к теплоте и работе.

Математическая формулировка первого закона:

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ (дифференциальная форма)} \quad (2.1)$$

$$\Delta U = Q + W \text{ (интегральная форма)} \quad (2.2)$$

Символ δ в уравнении (2.1) отражает тот факт, что Q и W - функции перехода и их бесконечно малое изменение не является полным дифференциалом. Согласно рекомендациям ИЮПАК, в уравнениях (2.1) и (2.2) знаки теплоты и работы выбраны следующим образом. Теплота считается положительной, если она *передается системе (получена системой)*. Работа считается положительной, если *окружение* совершает работу над системой. Напротив, работа считается отрицательной, если она *совершается системой* над окружающей средой.

Внутренняя энергия системы, U , является функцией состояния, изменение которой не зависит от пути процесса, а определяется только начальными и конечными параметрами системы. Для кругового процесса, при котором начальные и конечные параметры совпадают, изменение внутренней энергии равно нулю. Приращение внутренней энергии, имеющей указанные свойства, является полным дифференциалом.

Одна из важнейших задач первого закона термодинамики – вычисление теплоты и работы процесса расширения системы. Работа расширения системы может быть рассчитана, если известно уравнение состояния системы (**уравнение состояния идеального газа**), представляющее собой функциональную зависимость между давлением P , температурой T и объемом V :

$$PV=nRT$$

где R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль*К).

Работу расширения, производимую против внешнего давления, рассчитывают по формуле:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{внеш}} dV$$

Теплоемкость (C) – это количество теплоты, поглощенное 1 граммом (**удельная теплоемкость**) или 1 молем (**молярная теплоемкость**) вещества при нагревании на 1 градус:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T}$$

Различают

- изохорную теплоемкость – теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_V$$

- изобарную теплоемкость – теплоемкость при постоянном давлении

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P$$

Для идеального газа разность теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме равна универсальной газовой постоянной:

$$c_p - c_v = R$$

Важнейшими термодинамическими процессами являются следующие:

А) Изохорический процесс (процесс при постоянном объеме $V=const$).

При совершении этого процесса изменение объема равно нулю. Поэтому работа расширения также равна нулю. Теплота изохорического процесса определяется по уравнению:

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

При постоянной теплоемкости теплоту изохорического процесса можно вычислить по формуле

$$Q_V = C_v (T_2 - T_1)$$

Б) Изобарический процесс (процесс при постоянном давлении $P=const$)

Работа расширения от объема V_1 до объема V_2 определяется по формуле:

$$W = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V$$

Теплота изобарического процесса определяется по формуле:

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

При постоянной теплоемкости теплоту изобарического процесса можно вычислить по формуле:

$$Q_P = C_P(T_2 - T_1)$$

В) Изотермический процесс (процесс при T=const)

Работу расширения 1 моль идеального газа вычисляют по формуле:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Теплота изотермического процесса, совершающегося идеальным газом, равна работе расширения: $Q_T = -W_T$.

Г) Адиабатический процесс (процесс без теплообмена $Q = 0$)

Работа адиабатического процесса производится за счет уменьшения внутренней энергии:

$$W_{ad} = \Delta U$$

Во всех процессах с идеальным газом изменение внутренней энергии определяется только разностью конечной и начальной температур:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1) = C_V \Delta T$$

Поэтому работа идеального газа в адиабатическом процессе может быть рассчитана по формуле:

$$W_{a\delta} = C_V \Delta T$$

Энталпия.

В термодинамике, кроме внутренней энергии, используются и другие термодинамические функции. Одной из важнейших является энталпия, определяемая следующим образом:

$$H \equiv U + PV$$

Приращение энталпии в изобарическом процессе равно теплоте этого процесса:

$$\Delta H = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

При постоянной теплоемкости энталпию изобарического процесса можно вычислить по формуле:

$$\Delta H = Q_P = C_P \Delta T$$

Таблица 5

Математические выражения для работы расширения идеального газа в различных процессах

Процесс	Математическое выражение	W
Изотермический $T=const$	$Q_T = -W$	$W = -nRT \ln V_2/V_1$
Изобарический $P=const$	$Q_P = \Delta H$ $\Delta H = nC_P(T_2 - T_1)$	$W = -P(V_2 - V_1)$
Изохорический $V=const$	$Q_V = \Delta U$ $\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$	$W = 0$
Адиабатический $Q=0$	$W = \Delta U$	$W = nC_V(T_2 - T_1)$

Контрольные вопросы по теме

- 1) Дайте определение изобарическому процессу
- 2) В чем различия между адиабатическим и изотермическим процессом?

- 3) Дайте определение понятию теплоемкость
- 4) Сформулируйте первый закон термодинамики

3.3. Законы термохимии

Аннотация. Данная тема раскрывает законы термохимии.

Ключевые слова. Внутренняя энергия, энталпия, закон Гесса, закон Кирхгофа

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать рефераты по закону Гесса и Кирхгофа и выступить с устными докладами
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер. - М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (Глава 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

2) Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии: Учебник. – М.: БИНОМ, 2014. – 407с. ISBN 978-5-9963-0546-9. (Глава 2)

Глоссарий

Закон Гесса - Термический эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Стандартное состояние - это состояние чистого вещества при давлении 1 атм ($= 10^5$ Па) и заданной температуре.

Вопросы для изучения:

- 1) Закон Гесса
- 2) Теплоемкость
- 3) Закон Кирхгофа

Закон Гесса. Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Во многих случаях эти реакции протекают при постоянном объеме или постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота является функцией состояния. При постоянном объеме теплота равна изменению внутренней энергии:

$$\delta Q_V = dU \quad \text{или} \quad Q_V = \Delta U$$

а при постоянном давлении - изменению энталпии:

$$\delta Q_P = \Delta H \quad \text{или} \quad Q_P = \Delta H$$

Эти равенства в применении к химическим реакциям составляют суть **закона Гесса:**

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Другими словами, тепловой эффект химической реакции равен изменению функции состояния. В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, т.е. если $\Delta H < 0$ или $\Delta U < 0$. Под тепловым эффектом химической реакции понимают значение ΔH (которое называют просто "энталпией реакции") или ΔU реакции.

Если реакция протекает в растворе $Q_P = \Delta H$ или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \approx \Delta U$$

Если же в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta nRT$$

где Δn - изменение числа молей газов в реакции.

Для сравнения энталпий различных реакций, используют понятие "стандартного состояния". *Стандартное состояние - это состояние чистого вещества при давлении 1 атм (= 10⁵ Па) и заданной температуре.* Для газов - это гипотетическое состояние при давлении 1 бар, обладающее свойствами бесконечно разреженного газа. Энталпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре T , обозначают $\Delta_r H_T^o$ (r означает "reaction"). В термохимических уравнениях указывают не только формулы веществ, но и их агрегатные состояния или кристаллические модификации.

Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энталпии химических реакций.

Следствие 1. Стандартная энталпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

равна разности стандартных энталпий образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^o = \sum_j \nu_j \Delta_f H_T^o (B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^o (A_i)$$

Стандартной энталпиией (теплотой) образования вещества $\Delta_f H_T^o$ (*f* означает "formation") называют энталпию реакции образования одного моля этого вещества *из элементов*, находящихся в наиболее устойчивом стандартном состоянии при давлении 1 атм и заданной температуре. Стандартные энталпии образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках.

Следствие 2. Стандартная энталпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

равна разности энталпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^o = \sum_j \nu_j \Delta_c H_T^o (A_j) - \sum_i \nu_i \Delta_c H_T^o (B_i)$$

(*c* означает "combustion"). Стандартной энталпиией (теплотой) сгорания вещества называют энталпию реакции полного окисления одного моля вещества. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.

Закон Кирхгофа. Тепловые эффекты химических и биологических процессов зависят от температуры. Для расчета тепловых эффектов при других температурах используют *уравнение Кирхгофа*:

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta C_p - \text{(дифференциальная форма)}$$

$$\Delta_r H^o (T_2) = \Delta_r H^o (T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT - \text{(интегральная форма)}$$

где $\Delta_r C_p$ - разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ. Для аналитического вычисления нужно знать зависимость $\Delta_r C_p$ от температуры. Выделяют несколько случаев.

1) $\Delta_r C_p = 0$. Это наиболее грубое приближение. Однако, его широко применяют, когда влияние температуры на $\Delta_r H$ оценивают в узком интервале температур, а также для сложных систем (в частности, биологических), когда определить изменения теплоемкостей веществ достаточно сложно. С учетом этого приближения получаем:

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1)$$

2) Если разность $T_2 - T_1$ невелика, то можно принять $\Delta_r C_p = const$. В этом случае получаем

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + a(T_2 - T_1)$$

3) Наиболее точные результаты получаются, если использовать интерполяционные уравнения типа $C_p = a + bT + cT^{-2}$ (где коэффициенты a, b, c для отдельных веществ берут из справочника). При этом для зависимости $\Delta_r C_p$ от температуры получаем

$$\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$$

Величина $\Delta_r C_p$ может быть как положительной, так и отрицательной. Характер изменения величины $\Delta_r H$ с температурой определяется соотношением между величинами теплоемкостей продуктов и реагентов (Рис. 36).

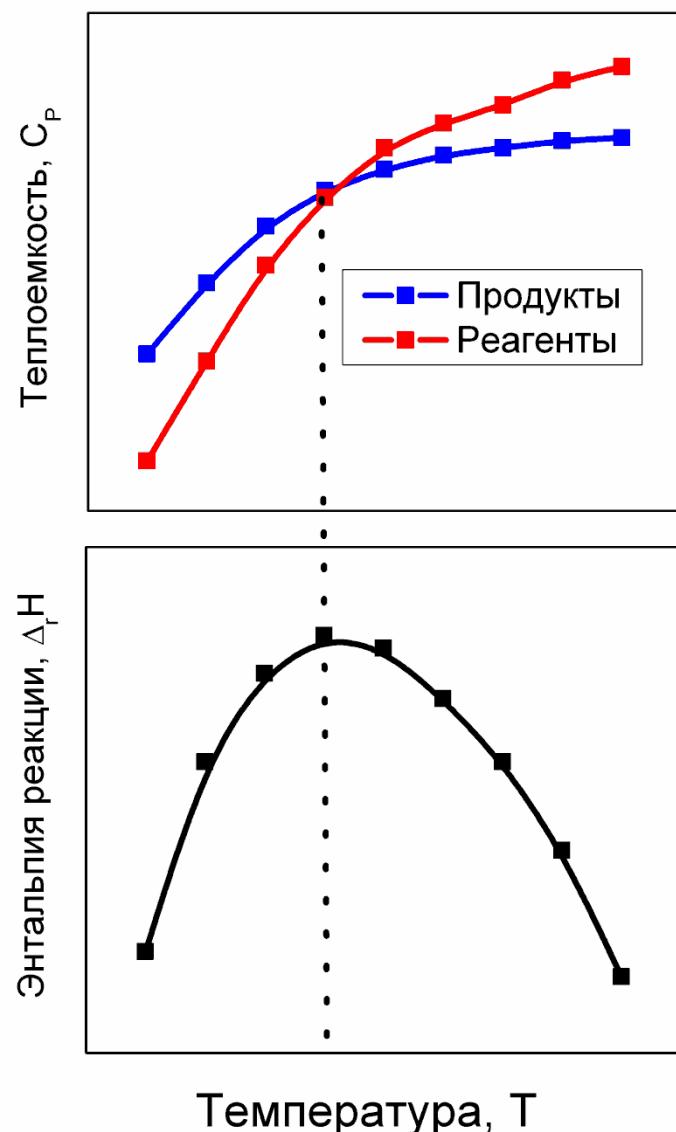


Рис. 36. Схема, описывающая соотношения между температурными зависимостями теплоемкостей продуктов и реагентов, C_p , и энталпии реакции Δ_rH .

Контрольные вопросы по теме

- 1) Сформулируйте первое следствие из закона Гесса
- 2) Сформулируйте второе следствие из закона Гесса
- 3) Что такое стандартное состояние

3.4. Второй закон термодинамики. Критерии протекания термодинамических процессов

Аннотация. Данная тема раскрывает основы 2 закона термодинамики.

Ключевые слова. Энтропия, 2 закон термодинамики, энергия Гиббса

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать рефераты по энтропии и 2 закону термодинамики и выступить с устными докладами
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (Глава 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

2) Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии: Учебник. – М.: БИНОМ, 2014. – 407с. ISBN 978-5-9963-0546-9. (Глава 2)

Глоссарий

Энтропия S – это функция состояния, которая в обратимом процессе равна приведенной теплоте процесса, а в необратимом – больше этой величины
Функция $G = H - TS$ называется изобарно-изотермическим потенциалом

Вопросы для изучения

- 1) Второй закон термодинамики
- 2) Критерии протекания термодинамических процессов
- 3) Энтропия
- 4) Свободная энергия

В рамках представлений первого начала термодинамики возможны и равновероятны любые процессы, в которых происходит эквивалентный обмен различных форм энергии, в частности, внутренней энергии, теплоты и работы. Так, например, первому закону термодинамики не противоречит передача тепловой энергии от более холодного тела к более теплому, ибо этот процесс означает лишь перераспределение энергии внутри системы. Первое начало термодинамики не исключает, например, поднятие камня над землей за счет охлаждения окружающего воздуха или процесса самопроизвольного сжатия газа. Иначе говоря,

первое начало термодинамики ничего не говорит о направленности того или иного процесса, о его самопроизвольности.

В то же самое время наблюдение за процессами, происходящими в природе, говорит о том, что физические, химические и биологические превращения совершаются в определенном направлении: газ самопроизвольно заполняет весь имеющийся объем, тепловая энергия передается от более холодного до тех пор, пока температура этих двух тел не сравняется. Все эти превращения являются **самопроизвольными**, иначе говоря, спонтанными. И, наоборот, обратные превращения самопроизвольно не происходят. Газ не сжимается самопроизвольно; холодное тело не отдает тепловую энергию горячему телу.

Следовательно, все процессы, происходящие в природе и осуществляемые человеком, можно разбить на две группы: на самопроизвольные процессы, протекающие сами собой, и не самопроизвольные. Для осуществления последних необходимо затратить работу в количестве, пропорциональном происходящему изменению.

Рассмотрение многочисленных экспериментальных данных показывает, что изменение внутренней энергии или энталпии, которое сопровождает химическую реакцию, не может служить критерием, позволяющим предвидеть направление реакции. Самопроизвольные (спонтанные) химические реакции

могут быть как экзотермическими, так и эндотермическими. Очень важно иметь критерии, позволяющие предвидеть, может ли химическая реакция происходить самопроизвольно, и если может, то уметь определить количества образовавшихся продуктов. Это требует введения новой термодинамической функции.

Второй закон термодинамики устанавливает критерии необратимости термодинамических процессов. Согласно 2 закону термодинамики, существует функция состояния – энтропия S , которая в обратимом процессе равна приведенной теплоте процесса, а в необратимом – больше этой величины:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Для изолированных систем 2 закон утверждает: $dS > 0$, т.е. энтропия изолированных систем в необратимых процессах может только возрастать, а в состоянии равновесия она достигает максимума: $dS = 0$.

Расчеты изменения энтропии в различных процессах производятся путем интегрирования частных производных по термодинамическим параметрам и имеют вид:

А) Нагревание или охлаждение при постоянном давлении:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Б) Нагревание или охлаждение при постоянном объеме:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

В) Изотермическое расширение или сжатие

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Г) Фазовые переходы

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.}}$$

Д) Смешение газов

$$\Delta S_{cm} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ЭНЕРГИЯ ГИБСА

Термодинамическими потенциалами, или характеристическими функциями, называют термодинамические функции, которые содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе. Все термодинамические потенциалы являются функциями состояния. Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала:

- 1) **внутренняя энергия** $U(S, V)$
- 2) **энталпия** $H(S, p) = U + pV$
- 3) **энергия Гельмгольца** $F(T, V) = U - TS$
- 4) **энергия Гиббса** $G(T, p) = H - TS = F + pV$

В скобках указаны термодинамические параметры, которые получили название естественных переменных для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии и все они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается *основным уравнением термодинамики*, которое объединяет первое и второе начала термодинамики. Это уравнение можно записать в четырех эквивалентных формах:

- 1) $dU = TdS - pdV$
- 2) $dH = TdS + Vdp$
- 3) $dF = -pdV - SdT$
- 4) $dG = Vdp - SdT$

Эти уравнения записаны в упрощенном виде - только для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа. Зная любой из четырех потенциалов как функцию естественных переменных, можно с

помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы.

Другой важный смысл термодинамических потенциалов состоит в том, что они позволяют предсказывать направление термодинамических процессов. Так, например, наибольшее значение в термодинамических расчетах имеет энергия Гиббса, G , поскольку ее естественные переменные (P и T) наиболее удобны для научных исследований. Другое название этой функции - изобарно-изотермический потенциал. Если процесс происходит при постоянной температуре и давлении, то неравенство, выражающее второй закон термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

эквивалентно неравенству $dG_{p,T} \leq 0$, где знак равенства относится к обратимым процессам, а неравенства - к необратимым. Таким образом, в ходе необратимых процессов, протекающих при постоянной температуре и давлении, энергия Гиббса всегда уменьшается ($\Delta G_{p,T} < 0$). Минимум энергии Гиббса достигается при равновесии ($\Delta G_{p,T} = 0$).

Энергия Гиббса имеет дополнительный физико-химический смысл. Уменьшение энергии Гиббса в каком-либо процессе при $T = const$, $P = const$ равно максимальной полезной (т.е., немеханической) работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$G_2 - G_1 = W_{\text{полез.}}$$

Зависимость энергии Гиббса от температуры можно описать с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\frac{\partial(G/T)}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}$$

Расчет изменения функции G в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим два основных варианта.

1) По определению, $G = H - TS$. Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции равно:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum G(\text{продукты}) - \sum G(\text{реагенты}) = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

где тепловой эффект реакции $\Delta_r H_T^0$ можно рассчитать с помощью стандартных энталпий образования, а стандартное изменение энтропии реакции $\Delta_r S_T^0$ - по абсолютным энтропиям участников реакции.

2) Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя энергии Гиббса образования веществ:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_T^o(\text{продукты}) - \sum \Delta_f G_T^o(\text{реагенты})$$

В термодинамических таблицах обычно приводят абсолютные энтропии и значения термодинамических функций образования соединений из простых веществ при температуре 298 К и давлении 1 бар (стандартное состояние).

Контрольные вопросы по теме

- 1) Дайте определение энтропии
- 2) Чему равно изменение энтропии при охлаждении при постоянном давлении?
- 3) Напишите критерии протекания термодинамических процессов при постоянной температуре и давлении.

3.5. Термодинамика химического равновесия

Аннотация. Данная тема раскрывает основы термодинамики химического равновесия

Ключевые слова. Химическое равновесие, константа химического равновесия

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме

- В качестве самостоятельной работы предлагается написать реферат по химическому равновесию и выступить с устными докладами
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (Глава 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

2) Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии: Учебник. – М.: БИНОМ, 2014. – 407с. ISBN 978-5-9963-0546-9. (Глава 4)

Глоссарий

Химическое равновесие – это состояние обратимой химической реакции, при котором скорости прямой и обратной реакций становятся равными

Константа равновесия обратимой химической реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ.

Вопросы для изучения

- 1) Химическое равновесие
- 2) Константа химического равновесия
- 3) Принцип Ле-Шателье
- 4) Изотерма химической реакции

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Необратимому процессу, т.е. самопроизвольной реакции, соответствует отрицательное изменение свободной энергии. Если изменение свободной энергии равно нулю, то начальное и конечное состояния могут существовать в равновесии. Если изменение свободной энергии положительно, то самопроизвольно реализуется обратная реакция.

Таким образом, в общем виде для химической реакции



можно записать:

- 1) $\Delta G=0$; система находится в динамическом равновесии, т. е. скорость реакции, идущей в направлении 1, равна на скорости реакции, идущей в направлении 2;
- 2) $\Delta G<0$; реализуется самопроизвольный процесс в направлении 1. Такой процесс называется экзергоническим.
- 3) $\Delta G>0$; реализуется самопроизвольный процесс в направлении 2. Такой процесс называется эндергоническим.

Исходя из сказанного, можно сделать вывод, что определение знака ΔG позволяет без эксперимента установить направление данной химической реакции.

Состояние обратимой химической реакции, при котором скорости прямой и обратной реакций становятся равными, называют **химическим равновесием**. Для равновесной реакции



Состояние химического равновесия характеризуется **константой химического равновесия**. Константа равновесия обратимой химической реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ. Значение каждой из концентраций должно быть возведено в степень, равную

стехиометрическому коэффициенту перед соответствующим веществом в уравнении реакции. Поэтому:

$$K_C = \frac{C^c C^d}{C^a C^b}$$

Где C_i – концентрации компонентов в равновесной идеальной смеси.

Константа равновесия может быть также выражена через равновесные мольные доли компонентов:

$$K_x = \frac{x^c x^d}{x^a x^b}$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, константу равновесия удобно выражать через равновесные парциальные давления:

$$K_P = \frac{P^c P^d}{P^a P^b}$$

В случае гетерогенных обратимых реакций в выражение константы равновесия входят равновесные парциальные давления или концентрации газов или концентрации растворенных веществ, участвующих в реакции, так как активности твердых веществ или жидкостей при одновременном участии газов принимаются равными единице.

Константа равновесия связана со стандартной свободной энергией реакции следующим образом:

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K_P \quad \text{или} \quad \ln K_P = -\frac{\Delta_r G^o}{RT}$$

Изменение ΔG в химической реакции при заданных (не обязательно равновесных) парциальных давлениях или концентрация компонентов можно рассчитать с помощью **изотермы химической реакции (изотермы Ван-Гоффа)**:

$$\Delta_r G = RT \left[\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} - \ln K_P \right]$$

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Согласно **принципу Ле Шателье**, если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие смеется так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.

Количественно зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением **изобары химической реакции (изобары Вант-Гоффа)**

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$$

И изохоры химической реакции (изохоры Вант-Гоффа)

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta_r U}{RT^2}$$

Интегрирование уравнения изобары Вант-Гоффа в предположении, что энталпия реакции, $\Delta_r H$, не зависит от температуры, дает уравнение:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

По этому уравнению, зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать *энтальпию* реакции. Соответственно, зная *энтальпию* реакции и константу равновесия при одной температуре, можно рассчитать константу равновесия при другой температуре.

Контрольные вопросы по теме

- 1) Что такое химическое равновесие?
- 2) Сформулируйте принцип Ле Шателье
- 3) Напишите уравнение изотермы химической реакции
- 4) Напишите уравнение изобары Вант-Гоффа

Тема 4. Денатурация биомолекул

Аннотация. Данная тема описывает основы термической денатурации биомолекул

Ключевые слова. Денатурация, теплоемкость, энталпия, температура денатурации

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать реферат по денатурации биомолекул и выступить с устными докладами
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Биохимия: Учебник / Под ред. Е.С. Северина. – 2-е изд., испр. – М.: ГЭОТАР-МЕД. 2004. - 784 с.: ил. – (Серия “XXI век”). ISBN 5-9231-0390-7.
(Раздел 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/693-bioximiya-severin-uchebnik.html>

2) Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия: Учебник. – 3-е изд., перераб. И доп. М.: Медицина, 1998. – 704 с: ил. – (Учеб. Лит. Для студентов мед. вузов). ISBN 5-225-02709-1. (Глава 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2131-biologicheskaya-ximiya-berezov-uchebnik.html>

3) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (Глава 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshchaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

4) Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии: Учебник. – М.: БИНОМ, 2014. – 407с. ISBN 978-5-9963-0546-9. (Глава 2)

Глоссарий

Денатурация - кооперативный переход, сопровождающийся разрушением нативной структуры биомакромолекулы и потерей ее способности выполнять специфическую биологическую функцию.

Теплоемкость – это количество теплоты, поглощенное веществом при нагревании на 1 градус.

Вопросы для изучения

- 1) Денатурация
- 2) Теплоемкость
- 3) ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия)

Термическая денатурация биомакромолекул

- 1) Надежно установлено, что денатурация белков/нуклеиновых кислот является кооперативным переходом с одновременным и резким (S-образным) изменением большинства характеристик биомакромолекулы.
- 2) S-образность экспериментальных кривых показывает, что соответствующие характеристики молекулы меняются от тех, что характерны для нативного

белка, до тех, что характерны для денатурированного белка, в узком интервале внешних параметров.

3) Узость этих S-образных кривых свидетельствует о кооперативности перехода, т.е. о том, что он охватывает сразу много аминокислотных остатков.

Определение термодинамических параметров денатурации по кривым плавления

Кривые плавления обрабатываются на основе подхода, предложенного Вант-Гоффом. В рамках этого подхода предполагается, что существует равновесие между нативным и денатурированным состояниями.



Константа равновесия K этой реакции равна

$K = \alpha / (1 - \alpha)$, где α - степень денатурации.

Энталпия денатурации определяется с помощью изобары Вант-Гоффа

$$1) \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ - Дифференциальная форма}$$

$$2) \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ - Интегральная форма}$$

Этот подход имеет то преимущество, что степень денатурации α можно измерить самыми различными методами.

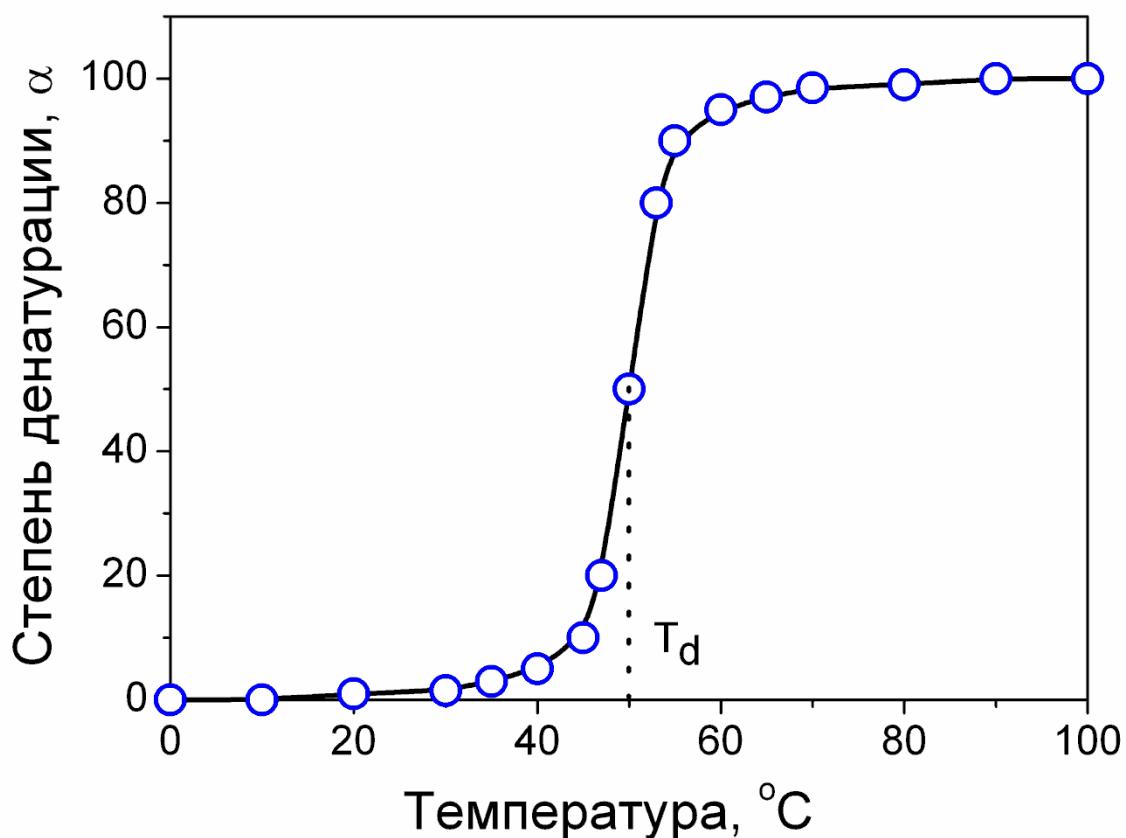


Рис. 37. Зависимость степени денатурации белка от температуры.

Приближения подхода Вант-Гоффа:

- А) Энталпия реакции может существенно зависеть от температуры, согласно закону Кирхгофа, подход Вант-Гоффа предполагает независимость энталпии процесса от температуры.
- Б) В подходе Вант-Гоффа заложено предположение о двух состояниях, которое не может быть принято *a priori* применительно к белкам. Справедливость этого предположения можно проверить лишь независимыми методами.

Определение термодинамических параметров методом ДСК

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) в настоящее время представляет собой хорошо развитый и высокочувствительный метод,

играющий важную роль в исследованиях тепловых переходов биомакромолекул. Он позволяет определять зависимости теплоемкостей биомолекул от температуры. Типичные кривые денатурации белков в водных растворах, полученные методом ДСК, представлены на следующем рисунке.

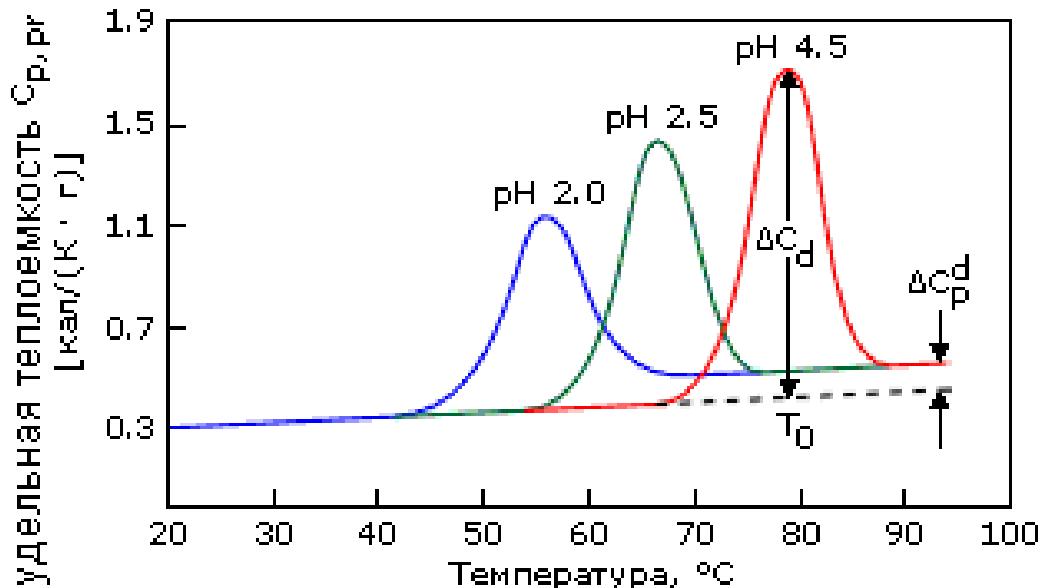


Рис. 38. Температурная зависимость парциальной теплоемкости лизоцима при pH 2.0; 2.5; 4.5. По данным работы [Privalov P.L., FEBS Lett 1974]

Из ДСК термограмм для тепловой денатурации можно получить

- 1а) Температурную зависимость теплоемкости (**Лекция 2.2 и 2.3**) «нативного» белка в разбавленном растворе $C_p^N(T)$ ниже области денатурации;
- 1б) Температурную зависимость теплоемкости «денатурированного» белка в разбавленном растворе $C_p^D(T)$ выше области денатурации;
- 1в) Изменение теплоемкости белка в ходе денатурации ΔC_p
- 2а) Изменение энталпии (**Лекция 2.2**) белка в ходе денатурации ΔH_{cal}
- 3) Температуру перехода T_d .

Наиболее важные заключения, полученные на основании изучения денатурации белков методом ДСК

- 1) Парциальные теплоемкости нативных белков близки.
- 2) С ростом температуры удельные теплоемкости всех белков возрастают сходным образом, линейно, до температурной области, при которой начинается денатурация.
- 3) Удельная теплоемкость денатурированного белка выше, чем у нативного белка.

Холодовая денатурация. Разрушение структуры белка при нагревании выглядит естественно. Однако, существует и «холодовая» денатурация белка при аномальном понижении температуры. Причина холодовой денатурации (ее предсказал Брандтс) кроется в том, что гидрофобные взаимодействия, которыедерживают белок компактном состоянии, сильно растут с температурой. Соответственно, они сильно падают с понижением температуры. В результате энталпия денатурации ΔH_d падает до того, что меняет свой знак при низких температурах. Это означает, что, если обычно более упорядоченная структура (нативный белок) имеет более низкую энергию, чем менее упорядоченный (денатурированный белок) – то при аномально низких температурах (10°C и ниже) – наоборот. То же самое происходит и с энтропией денатурации: она тоже падает с падением температуры. В результате стабильность белка (разность G нативного и денатурированного состояний) проходит через максимум при комнатных T и начинает падать при охлаждении. При этом иногда стабильность белка падает до того, что при аномально низкой (0°C , с физиологической точки зрения) температуре белок разваливается. Правда до этого обычно не доходит, поскольку вода с белком замерзает, и все процессы крайне замедляются.

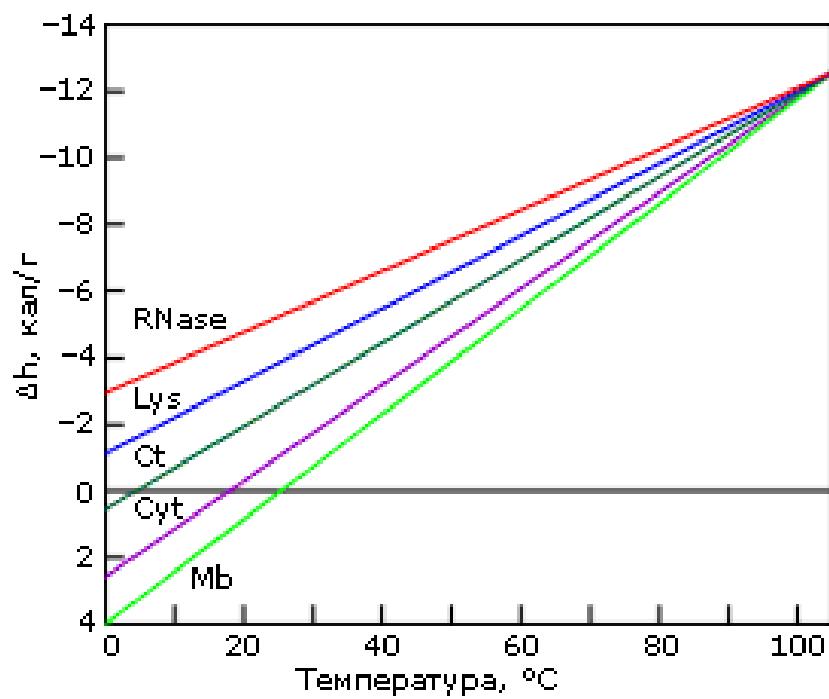


Рис. 39. Разности энталпий нативного и денатурированного белка в зависимости от температуры. По данным работы [Privalov, FEBS Lett 1974].

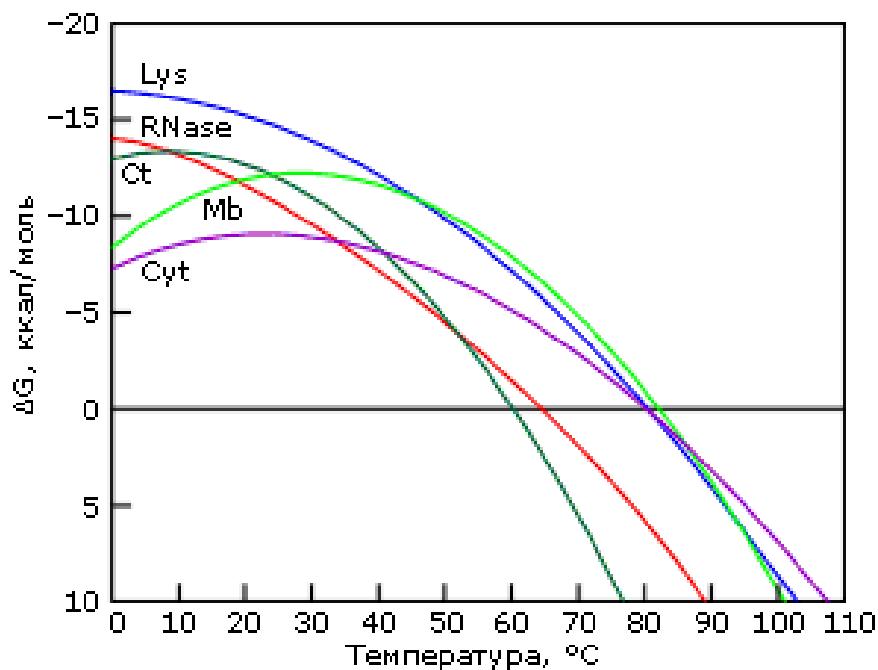


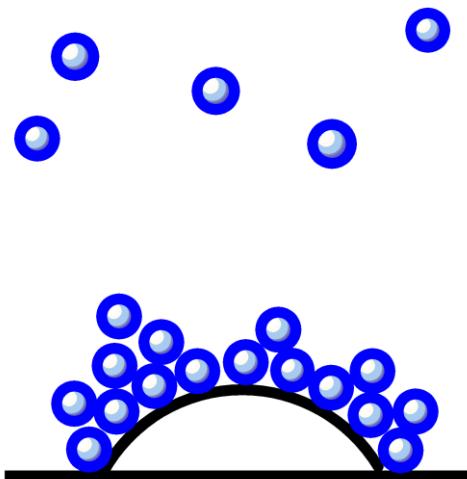
Рис. 40. Разности свободных энергий нативного и денатурированного белка в зависимости от температуры. По данным работы [Privalov, FEBS Lett 1974].

Контрольные вопросы по теме

- 1) Дайте определение понятию денатурация
- 2) Дайте определение понятию теплоемкость
- 3) Какие термодинамические параметры можно получить из ДСК термограмм для тепловой денатурации
- 4) Молекулярные причины холодовой денатурации

Тема 5. Гидратация биомолекул. Структура и физико-химические свойства воды

5.1. Гидратация биомолекул



Аннотация. Данная тема раскрывает основы адсорбционных явлений в приложении к биологическим молекулам

Ключевые слова. Гидратация, адсорбция, константа равновесия адсорбции

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать реферат по основным понятиям адсорбционных процессов и выступить с устными докладами
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (Глава 10)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

Глоссарий

Адсорбция – это процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества на границе раздела фаз.

Адсорбент – вещество, на поверхности которого происходит процесс адсорбции, **адсорбат** – сорбирующееся вещество.

Адсорбционное равновесие – это состояние обратимого адсорбционного процесса, при котором скорости сорбции и десорбции становятся равными.

Вопросы для изучения

- 1) Основные понятия адсорбции
- 2) Физическая сорбция и хемосорбция
- 3) Изотерма адсорбции
- 4) Модель Ленгмюра
- 5) Модель БЭТ

Различают физическую сорбцию и хемосорбцию. Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (вандерваальсовы взаимодействия, водородные связи, ион-ионные взаимодействия). Она, как правило, является обратимой. В ходе хемосорбции образуются новые химические связи и поверхностные соединения.

Концентрирование вещества в поверхностном слое идет самопроизвольно. Поэтому изменение свободной энергии является

отрицательным. Энталпия и энтропия физической адсорбции всегда имеют отрицательные значения. Однако, в ходе хемосорбции энталпия и энтропия могут быть как положительными, так и отрицательными величинами.

Зависимость количества адсорбированного вещества от давления или концентрации этого вещества в другой фазе выражается с помощью **изотермы адсорбции**.

На примере системы белок-вода рассмотрим важнейшие параметры процесса физической адсорбции воды на биологических молекулах. На основании анализа изотерм адсорбции воды на белках (Рис. 41) было установлено, что

1) Наибольшим сродством к взаимодействию с водой обладают ионизируемые группы белков (аминогруппы и карбоксильные группы). Именно они вносят наибольший вклад в области низких относительных давлений воды.

2) Линейный участок на изотермах адсорбции в области средних относительных давлений паров воды отражает преимущественно взаимодействие молекул воды с полярными незаряженными группами белков. Наибольший вклад здесь, по-видимому, вносят самые многочисленные пептидные группы.

3) При высоких относительных давлениях паров воды наблюдается резкое увеличение количества воды на поверхности белка. В этой области, вероятно, происходит конденсация воды на слабо связывающих участках с образованием многослойного покрытия.

Для количественного описания адсорбции воды на белках широкое распространение получила модель БЭТ:

Уравнение БЭТ (урав. 5.1, Рис.41), полученное Брунауэром, Эмметом и Теллером, широко используется для определения физико-химических характеристик сорбентов различной природы. Это связано, во-первых, с простотой его применения. Во-вторых, оно рекомендовано IUPAC для оценки удельной поверхности в интервале относительных давлений паров адсорбата $0 < P/P_0 < 0.4$. В этой области экспериментальные данные расположены на прямой,

построенной в линеаризованных координатах БЭТ. Это уравнение содержит два параметра. Оно было получено в рамках сорбционной модели, предполагающей образование одного типа прочно связывающих сорбционных мест в соответствии с моделью Ленгмюра и многослойной адсорбции.

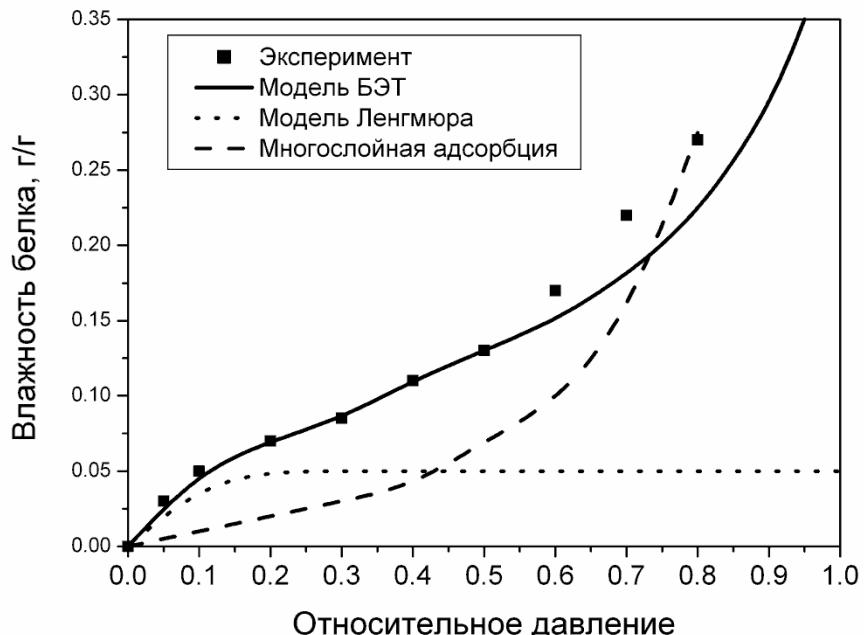


Рис. 41. Типичная изотерма адсорбции паров воды на белке. Разбиение на вклады сделано в соответствии с моделью БЭТ.

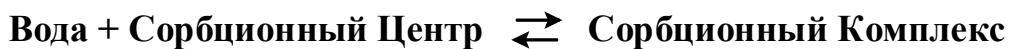
$$A = A_m \frac{K_1 a}{(1-a)[1+(K_1-1)a]} \quad (5.1)$$

где A – количество воды, адсорбированной на белке (влажность белка); a – относительное давление паров воды ($a=P/P_0$, где P_0 – давление насыщенных паров воды), A_m – емкость монослоя и K_1 – константа равновесия адсорбции, характеризующая образование монослоя.

Теория БЭТ основана на кинетической модели адсорбционного процесса, выдвинутой Ленгмюром. В этой модели поверхность твердого тела рассматривается как совокупность однородных независимых сорбционных

мест, число которых ограничено. На каждом месте может сорбироваться только одна молекула. Независимость мест означает, что адсорбция на одном месте не изменяет условия адсорбции на другом. Также предполагается, что между адсорбированными молекулами в сорбционном слое отсутствует взаимодействие.

В состоянии динамического равновесия скорость сорбции на свободных местах молекул из газовой фазы равна скорости десорбции молекул с занятых мест. При адсорбции паров воды на адсорбенте устанавливается следующее равновесие:



Если доля свободных и занятых мест равна Q_0 и Q_1 , соответственно (так что $Q_0 + Q_1 = 1$), то скорость адсорбции V_{ads} пропорциональна давлению паров воды p и числу свободных центров на поверхности $A_m Q_0$, где A_m - количество воды в монослое (полностью заполненном адсорбционном слое толщиной в одну молекулу на единице поверхности белка). Поэтому

$$V_{ads} = k_a p A_m Q_0 \quad (5.2)$$

Скорость десорбции пропорциональна числу адсорбированных частиц

$$V_{des} = k_d A_m Q_1 \quad (5.3)$$

Поскольку в условиях равновесия

$$k_a p A_m Q_0 = k_d A_m Q_1 \quad (5.4)$$

то количество воды, адсорбированной на 1г белка A равно

$$A = A_m [K p / (1 + K p)] \quad (5.5)$$

где $K = k_a / k_d$ - константа равновесия адсорбции.

Выражение 5.5 есть уравнение Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции.

Важной особенностью процесса взаимодействия паров воды с белками в твердой фазе является гистерезис, наблюдаемый при изучении сорбции и десорбции. Несовпадение изотерм сорбции и десорбции наблюдается вплоть до самых низких значений относительного давления паров воды при большом различии угловых коэффициентов начальных участков обеих изотерм (Рис. 42), а максимального количества воды связываемой белком в твердом состоянии при высокой относительной влажности недостаточно даже для образования первого монослоя. Поэтому наличие гистерезиса нельзя объяснить капиллярной конденсацией, как это обычно делается для других адсорбентов. Гистерезис изотерм адсорбции связан, вероятно, с конформационными изменениями в молекуле белка при ее гидратации.

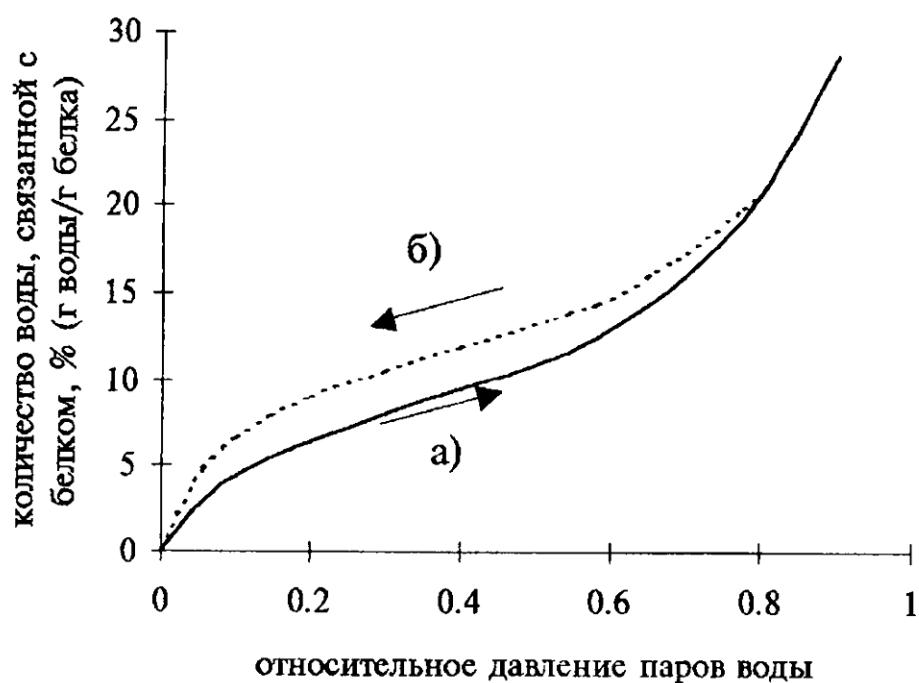


Рис. 42. Схематическое изображение сорбционной (а) и десорбционной (б) ветвей изотермы сорбции паров воды на белке.

Энタルпия адсорбции воды. Изменение энталпии при взаимодействии воды с белком может быть определено двумя способами: (а) из температурной

зависимости изотерм адсорбции воды и (б) прямым калориметрическим измерением.

В первом случае энталпия адсорбции, ΔH , рассчитывается по уравнению Клаузиуса – Клайперона (урав. 5.6)

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5.6)$$

При этом предполагается, что в изучаемом интервале температур энталпия адсорбции не зависит от температуры. Энталпии адсорбции воды на белке, рассчитанные с использованием урав. Клаузиуса-Клапейрона, представлены на Рис. 43. Эти термохимические данные представлены на Рис. 43 как функция от активности воды. В области низких активностей воды ($h < 0.1$ г воды/г белка или $a_w < 0.5$) энталпии адсорбции резко возрастают по абсолютной величине, достигая во всех случаях близкого значения (-65-70 кДж/моль). Считается, что эти экзотермические изменения отражают взаимодействие воды с заряженными и полярными группами белка. При самых высоких активностях энталпия адсорбции приближается к величине энталпии конденсации чистой воды (-44 кДж/моль).

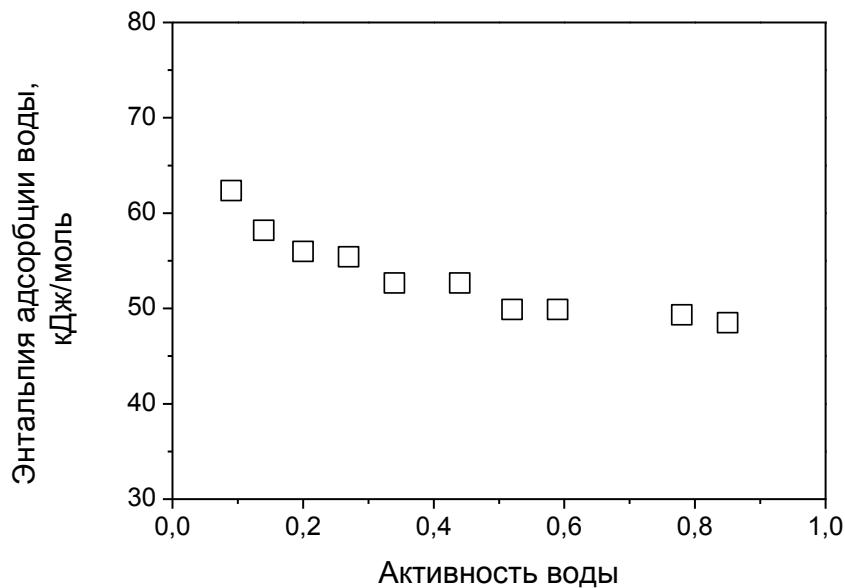


Рис. 43. Энталпия адсорбции воды на белке как функция от активности воды.

Контрольные вопросы по теме

- 1) Дайте определение понятиям, адсорбция, адсорбент и адсорбат
- 2) В чем различие между физической адсорбцией и хемосорбцией
- 3) Дайте характеристику модели Ленгмюра
- 4) Дайте характеристику модели БЭТ
- 5) Как определяется энталпия адсорбции воды

5.2. Структура и физико-химические свойства воды



Аннотация. Данная тема раскрывает основные представления о физико-химических свойствах воды и водных растворов, гидрофобных взаимодействиях

Ключевые слова. Вода, раствор, гидрофобные взаимодействия

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме
- В качестве самостоятельной работы предлагается написать реферат по физико-химическим свойствам воды и гидрофобным взаимодействиям и выступить с устными докладами
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы и тесты

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория : учебное пособие : в 2 ч. [Электронный ресурс] : / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. — Электрон. дан. — М. : "Лаборатория знаний" (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2015. — 589 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=84118

2) Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2012. — 464 с. — Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312

3) Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии: Учебник. – М.: БИНОМ, 2014. – 407с. ISBN 978-5-9963-0546-9. (Глава 3)

Глоссарий

Вода является основным компонентом любого живого организма и растительных клеток.

Максимальную плотность вода имеет в жидком (при 4°C), а не в твердом состоянии

Движущей силой гидрофобных взаимодействий является положительное изменение энтропии.

Вопросы для изучения

- 1) Особенности структуры воды
- 2) Влияние температуры на структуру воды
- 3) Гидрофобные взаимодействия

Вода является основным компонентом любого живого организма и большинства растительных клеток. Содержание воды в клетке меняется в зависимости от типа клетки и физиологических условий. Например, в корне

моркови содержится около 85% воды, тогда как молодые листья салата на 95% состоят из воды.

Структура воды. Два атома водорода связаны ковалентно с одним атомом кислорода. Эта изогнутая структура воды особенно важна для ее свойств. Если бы вода была линейной, она была бы неполярным веществом. В изогнутой конфигурации электроотрицательный атом кислорода и два атома водорода образуют диполь, который делает молекулу полярной. Кроме того, эта структура идеально подходит для образования водородной связи. Вода выступает и как донор, и как акцептор в ходе образования водородной связи. Этот мощный потенциал к образованию водородных связей и является причиной аномально высокой точки кипения, плавления и теплоты парообразования.

Особые физико-химические свойства воды. По сравнению с химическими соединениями со сходной структурой и молекулярным размером, вода проявляет необычные свойства. Сравним воду и сходные соединения соседей кислорода по Периодической таблице – аммиак (NH_3), фтороводород (HF) и сероводород (H_2S). Вода имеет более высокую температуру кипения, плавления, теплоту испарения и поверхностное натяжение. Действительно, все эти физические свойства аномально высоки для соединения с таким молекулярным весом и не обладающим металлическим или ионным характером. Эти свойства предполагают, что межмолекулярные силы притяжения между молекулами воды достаточно высоки. Кроме того, вода имеет необычно высокую диэлектрическую проницаемость. Максимальную плотность вода имеет в жидком (при 4°C), а не в твердом состоянии. В ходе затвердевания ее объем увеличивается (на $1.6 \text{ см}^3/\text{моль}$). Это означает, что лед занимает больший объем, чем жидкая вода. Удивительно, что все эти замечательные свойства принадлежат одному веществу. Объяснение этих аномалий воды лежит в понимании структуры воды.

Вода присутствует в виде двух форм – льдоподобных кластеров с 4 водородными связями и несвязанных молекул воды. Соответственно при

таянии льда высвобождается часть молекул из кластеров. Эти свободные (несвязанные) молекулы способны упаковываться более компактно. Поэтому наблюдается уменьшение мольного объема (увеличение плотности). Однако, далее при повышении температуры начинает действовать противоположный фактор – увеличение теплового движения молекул, приводящий к расширению воды. Противоположное действие этих факторов приводит к максимуму плотности при 4°C.

Гидрофобные взаимодействия. Неполярные вещества (или неполярные функциональные группы биомакромолекул) не образуют водородных связей с молекулами воды. Как результат, эти соединения плохо растворимы в воде. Процесс растворения таких соединений сопровождается значительной реорганизацией воды, окружающей растворенное вещество, так что отклик растворителя воды на такое вещество может быть охарактеризован как «структурообразующий». Поскольку растворенное вещество должно занимать определенное пространство, сетка водородных связей воды должна реорганизоваться, чтобы вместить это вещество. В то же время, молекулы воды участвуют в образовании водородных связей друг с другом. Соответственно, сетка водородных связей воды перестраивается с образованием полостеобразной структуры (клатрата), окружающей каждую молекулу растворенного вещества. Эта фиксированная ориентация молекул воды вокруг гидрофобного вещества приводит к образованию гидратной оболочки. Главное следствие этой перестройки – это то, что молекулы воды, участвующие в образовании клатрата имеют ограниченные ориентационные возможности. Это означает, что молекулы воды, образуя кратраты, вовлекаются в образование высоко упорядоченных структур, т.е. образование кратрата сопровождается значительным упорядочением структуры воды.

При этом неполярные молекулы испытывают притяжение друг к другу, которое называется гидрофобным взаимодействием. **Движущей силой гидрофобного взаимодействия является положительное изменение энтропии.** Основа этого взаимодействия в том, что когда две неполярных

молекулы встречаются, их сольватационный каркас имеет меньшую поверхностную энергию и требует меньшего общего упорядочения воды.

Физико-химические свойства разбавленных водных растворов

Раствор – это гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов, состав которой может непрерывно меняться в некоторых пределах без скачкообразных изменений.

Раствор может иметь любое агрегатное состояние – твердое, жидкое или газообразное. Соответственно, различают твердые, жидкые или газовые растворы. Газовые растворы обычно называют газовыми смесями.

На практике широко используют понятия **растворитель** и **растворенное вещество**. Под растворителем понимают компонент, находящийся в избытке.

Наибольшее практическое применение имеют жидкые растворы, в которых растворителем является жидкость.

Важнейшей характеристикой раствора является его **состав**, количественно описываемый с помощью понятия **концентрация раствора**.

На примере бинарной смеси веществ 1 (растворитель - главным образом, вода) и 2 (растворенное вещество), дадим определение широко используемым типам концентраций:

1) Молярная концентрация (моль/л раствора)

$$C_2 = \frac{n_2}{V}$$

Где g – масса, V - объем, n - количество молей.

2) Массовая доля (%)

$$w_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} * 100\%$$

3) Объемная концентрация (%)

$$\varphi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} * 100\%$$

4) Моляльная концентрация (моль/кг растворителя 1)

$$m_2 = \frac{n_2}{g_1} * 1000$$

5) Мольная доля (безразмерная)

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Где g – масса, V - объем, n - количество молей.

Свойства, зависящие от количества частиц растворенного вещества, но не от его природы, называются **коллигативными**.

Для разбавленных растворов такими свойствами являются:

- 1) Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором
- 2) Понижение температуры замерзания раствора
- 3) Повышение температуры кипения раствора
- 4) Осмотическое давление

Давление насыщенного пара над раствором

Давление пара, при котором наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации жидкости, называется **давлением насыщенного пара**. Если к чистому растворителю добавить нелетучее вещество, то давление пара растворителя над раствором станет меньше, чем давление пара над чистым растворителем.

Причинами понижения давления пара над раствором являются:

- Уменьшение относительной концентрации растворителя из-за присутствия молекул растворенного вещества. Таким образом, в единицу времени с единицы поверхности раствора в пар переходит меньшее количество молекул растворителя.
- В результате процесса сольватации часть молекул растворителя связывается с молекулами растворенного вещества и неспособна к переходу в пар.

1 Закон Рауля (1886):

Парциальное давление пара компонента раствора (P_i) прямо пропорционально его мольное доле в растворе. Коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.

$$P_i = P_i^0 x_i$$

Другая формулировка 1 закона Рауля:

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества.

$$x_2 = \frac{(P_1^0 - P_1)}{P_1}$$

Замерзание и кипение разбавленных растворов

Понижение давления насыщенного пара влечет понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

2 закон Рауля (1882):

В разбавленных растворах разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора пропорциональна понижению давления

насыщенного пара и, следовательно, пропорциональна концентрации растворенного вещества.

$$Km_2 = \Delta T_{зам} = T_{зам}^0 - T_{зам}$$

Где K – криоскопическая константа; m_2 - моляльная концентрация растворенного вещества: $T_{зам}^0$ - температура замерзания чистого растворителя: $T_{зам}$ – температура замерзания раствора.

Коэффициент K – криоскопическая постоянная. Физический смысл: эта величина показывает понижение температуры замерзания, при растворении 1 моль неэлектролита в 1 кг растворителя. Криоскопическая постоянная не зависит от природы растворенного вещества, а зависит от природы растворителя.

Для воды $K=1.86$. Это означает, что все одномоляльные растворы неэлектролитов замерзают при температуре минус 1.86°C .

2 закон Рауля (1882):

В разбавленных растворах повышение температуры кипения раствора пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, пропорциональна концентрации растворенного вещества.

$$Em_2 = \Delta T_{кип} = T_{кип} - T_{кип}^0$$

Где E – эбулиоскопическая константа; m_2 - моляльная концентрация растворенного вещества: $T_{кип}^0$ - температура кипения чистого растворителя: $T_{кип}$ – температура кипения раствора.

Коэффициент E – эбулиоскопическая постоянная. Физический смысл: эта величина показывает, на сколько градусов понижается температура кипения, при растворении 1 моль неэлектролита в 1 кг растворителя.

Эбулиоскопическая постоянная не зависит от природы растворенного вещества, а зависит от природы растворителя.

Для воды $E=0.52$. Это означает, что все одномоляльные растворы неэлектролитов кипят при температуре плюс 100.52°C .

Оsmos и осмотическое давление

Оsmos – это явление самопроизвольного перехода растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой мембраной (перегородкой). Давление, которое надо приложит к раствору, чтобы осмос прекратился, называют **осмотическим давлением**.

Осмотическое давление зависит от концентрации растворенного вещества. Закон осмотического давления сформулировал Вант-Гофф (1887):

Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде газа при данной температуре объем, равный объему раствора.

Уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT = \frac{n_2}{V} RT$$

Где π – осмотическое давление (Па), C – молярная концентрация растворенного вещества, R – газовая константа, T – термодинамическая температура, n_2 – количество молей растворенного вещества, V – объем раствора.

При постоянной температуре осмотическое давление прямо пропорционально концентрации и обратно пропорционально мольному объему растворенного вещества. При одинаковой температуре и одинаковой концентрации разные вещества имеют одно и то же осмотическое давление.

Раствор, имеющий более высокое осмотическое давление по сравнению с кровью или межклеточной жидкостью, называется **гипертоническим**, имеющий более низкое — **гипотоническим**. Раствор, имеющий одинаковое осмотическое давление по сравнению с кровью или межклеточной жидкостью, называется **изотоническим** (физиологический раствор, концентрация хлорида натрия 0.9% (масс.)).

Контрольные вопросы по теме

- 1) Охарактеризуйте структуру воды
- 2) Опишите особые физико-химические свойства воды
- 3) Дайте характеристику гидрофобным взаимодействиям
- 4) Дайте характеристику коллигативным свойствам
- 5) Напишите уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления

Общий гlosсарий

Биофизическая химия изучает физико-химические закономерности, управляющие процессами, протекающими в живых системах

Основной чертой биологического вида движения материи служит постоянный обмен веществ с окружающей его средой.

Объектами исследования в биофизической химии являются такие биологически важные вещества, как белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды, а также более сложные структуры, полученные на их основе.

Первичный уровень — это химическая структура, отражающая систему химических связей

Вторичный уровень — это упорядоченное пространственное расположение отдельных участков биомакромолекулы.

Третичный уровень — это пространственное расположение биомакромолекулы, состоящей из одной цепи

Четвертичный уровень – это высший уровень пространственной организации биологических макромолекул

Аминокислоты содержат амино- и карбоксильную группу.

Аминокислоты делят на 4 класса, опираясь на различия свойств их боковой цепи: (1) Неполярные или гидрофобные; (2) Полярные, но незаряженные; (3) Полярные, положительно заряженные при рН 6; (4) Полярные, отрицательно заряженные при рН 6.

Липиды – это класс биологических молекул, характеризующийся низкой растворимостью в воде и высокой в неполярных органических растворителях

Жир – это триглицерид, твердый при комнатной температуре, содержит преимущественно насыщенные кислоты из животных источников.

Масло – это триглицерид, жидкий при комнатной температуре, содержит преимущественно ненасыщенные кислоты из растительных источников

Триозы содержат три атома углерода.

Глицериновый альдегид – простейший представитель альдоз

Сахароза состоит из глюкозы и фруктозы

Амилоза – это линейный гомополимер глюкозы

Амилопектин – это разветвленный гомополимер глюкозы

Нуклеиновые кислоты – биологические макромолекулы, которые содержат гетероциклические азотистые основания, моносахариды и остатки фосфорной кислоты

Цитозин, урацил и тимин – производные пиримидина

Аденин и гуанин – производные пурина

Предмет термодинамики – изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы.

Термодинамическая система – материальный объект, отделенный от окружающей среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и/или веществом

Гомогенная система - каждый ее параметр имеет во всех частях системы одно и то же значение или непрерывно изменяется от точки к точке; внутри нее нет поверхностей раздела, которые отделяли бы друг от друга части системы, отличающиеся по свойствам.

Гетерогенная система состоит из нескольких макроскопических частей, отделенных одна от другой видимыми поверхностями раздела; на этих поверхностях некоторые параметры изменяются скачком.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам и отделенных друг от друга поверхностью раздела. Гомогенная система представляет собой одну фазу, гетерогенная содержит не менее двух.

Закон сохранения энергии – В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна; при их взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь.

Изохорический процесс – Термодинамический процесс, протекающий при постоянном объеме.

Изобарический процесс – Термодинамический процесс, протекающий при постоянном давлении.

Теплоемкость – это количество теплоты, поглощенное веществом при нагревании на 1 градус.

Закон Гесса - Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Стандартное состояние - это состояние чистого вещества при давлении 1 атм ($= 10^5$ Па) и заданной температуре.

Энтропия S – это функция состояния, которая в обратимом процессе равна приведенной теплоте процесса, а в необратимом – больше этой величины

Функция $G = H - TS$ называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса.

Химическое равновесие – это состояние обратимой химической реакции, при котором скорости прямой и обратной реакций становятся равными

Константа равновесия обратимой химической реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ.

Денатурация - кооперативный переход, сопровождающийся разрушением нативной структуры биомакромолекулы и потерей ее способности выполнять специфическую биологическую функцию.

Адсорбция – это процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества на границе раздела фаз.

Адсорбент – вещество, на поверхности которого происходит процесс адсорбции, **адсорбат** – сорбирующееся вещество.

Адсорбционное равновесие – это состояние обратимого адсорбционного процесса, при котором скорости сорбции и десорбции становятся равными.

Вода является основным компонентом любого живого организма и большинства растительных клеток.

Максимальную плотность вода имеет в жидком (при 4°C), а не в твердом состоянии

Движущей силой гидрофобных взаимодействий является положительное изменение энтропии.

Общий перечень информационных ресурсов

Основная литература

1. Избранные главы к лекционному курсу 'Биофизическая химия' [Электронный ресурс] / Автор - составитель: В.А. Сироткин. - Казань: Казанский университет, 2011. - 51 с. Режим доступа:

http://kpfu.ru//staff_files/F299136585/Biofizicheskaya.himiya_Sirotkin.VA.pdf

2. Избранные главы к лекционному курсу 'Биофизическая химия' / Автор - составитель: В.А. Сироткин. - Казань: Казанский университет, 2011. - 51 с.
3. Сироткин В.А. Методические указания по выполнению контрольных работ по дисциплине 'Биофизическая химия' для студентов Химического Института им. А.М. Бутлерова (Специалист - 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия) / В.А. Сироткин. - Казань: Казан. ун-т, 2015. - 8 с.
http://dspace.kpfu.ru/xmlui/bitstream/net/23796/1/07_54_001126.pdf
4. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии: Учебник. – М.: БИНОМ, 2014. – 407с. ISBN 978-5-9963-0546-9.

5. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. Физическая химия: Учебник. – М.: Лань, 2012. – 416 с. ISBN 978-5-8114-1402-4.

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312

Дополнительная литература

1. Биохимия : Учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению 655500 'Биотехнология' / В.П. Комов, В.Н. Шведова .- М. : Дрофа, 2004 . - 639 с.
2. Биологическая химия / [Ю. Б. Филиппович и др.] ; под ред. Н. И. Ковалевской .- Москва : Академия, 2005 .- 254 с.
3. Биологическая химия [Электронный ресурс] : учебник / А.Д. Таганович [и др.]; под общ. ред. А.Д. Тагановича. - Минск: Выш. шк., 2013. - 671 с.: ил. - ISBN 978-985-06-2321-8. <http://znanium.com/bookread2.php?book=509258>

Интернет-ресурсы

1. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия: Учебник. – 3-е изд., перераб. И доп. М.: Медицина, 1998. – 704 с: ил. – (Учеб. Лит. Для студентов мед. вузов). ISBN 5-225-02709-1.

<http://www.booksmed.com/biologiya/2131-biologicheskaya-ximiya-berezov-uchebnik.html>

2. Биохимия: Учебник / Под ред. Е.С. Северина. – 2-е изд., испр. – М.: ГЭОТАР-МЕД. 2004. - 784 с.: ил. – (Серия “XXI век”). ISBN 5-9231-0390-7.

<http://www.booksmed.com/biologiya/693-bioximiya-severin-uchebnik.html>

3. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами./ Под ред. Е.С. Северина, А.Я. Николаева – М: ГЭОТАР-МЕД, 2001. - 448 с. – (Серия “XXI век”). ISBN 5-9231-0053-3.

<http://www.booksmed.com/biologiya/2147-bioximiya-kratkij-kurs-s-uprazhneniyami-i-zadachami-severin.html>

4. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер. - М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X.

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

5. Щербак И.Г. Биологическая химия: Учебник. – СПб.: Издательство СПбГМУ, 2005. – 480 с. ISBN 5-88999-052-7.

<http://www.booksmed.com/biologiya/2124-biologicheskaya-ximiya-shherbak-uchebnik.html>

6. Methods in Protein Structure and Stability Analysis [Электронная книга] / V.N. Uversky, E.A. Permyakov (Editors) – Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY. - 2007. -

Вопросы к зачету

- 1) Структурные уровни организации биологических макромолекул: белков, нуклеиновых кислот, углеводов, липидов. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура биологических молекул.
- 2) Внутри- и межмолекулярные взаимодействия, определяющие конформацию биомакромолекул. Внутримолекулярные водородные связи. Понятие об основных элементах вторичной структуры белков: α -спиралы и β -листы.
- 3) Химическая и пространственная структура 20 α -аминокислот – строительных элементов белков. Оптическая изомерия. Структура D- и L-изомеров.
- 4) Классификация аминокислот по природе боковой группы. Электрический заряд аминокислот и связь с pH.
- 5) Основные представления о пространственной структуре, физико-химических свойствах и функциях углеводов. Оптическая изомерия сахаров. Структура D- и L-изомеров.
- 6) Основные представители моносахаридов: триозы, пентозы, гексозы.
- 7) Структура и физико-химические свойства основных представителей дисахаридов: сахарозы, лактозы, мальтозы.
- 8) Структура и физико-химические свойства полисахаридов: крахмала и целлюлозы.

- 9) Пространственная структура, физико-химические свойства и функции липидов. Классификация липидов. Химическая структура и свойства основных представителей липидов: насыщенных и ненасыщенных кислот, триглицеридов, фосфоглицеридов.
- 10) Азотистые основания, сахара и фосфатные группы – строительные элементы нуклеиновых кислот.
- 11) Пространственная структура, физико-химические свойства и функции нуклеиновых кислот: ДНК и РНК.
- 12) Структура и физико-химические свойства воды. Гидрофобные взаимодействия.
- 13) Основные понятия первого закона термодинамики: энталпия, внутренняя энергия, теплоемкость, термодинамическая система, типы термодинамических систем, экстенсивные и интенсивные свойства.
- 14) Термохимия. Законы Гесса и Кирхгофа.
- 15) Основные понятия второго закона термодинамики: энтропия, энергия Гиббса, константа равновесия.
- 16) Критерии протекания термодинамических процессов. Температурная зависимость констант равновесия биологических процессов.
- 17) Основные закономерности гидратации биомолекул. Основные понятия: адсорбция, адсорбент, адсорбат. Понятие о сорбционном гистерезисе.
- 18) Модель Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции.

- 19) Полимолекулярная адсорбция и ее описание методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Положения, лежащие в основе уравнения БЭТ.
- 20) Термостабильность биологических макромолекул. Основные понятия: теплоемкость, зависимость теплоемкости от температуры. Термическая денатурация и экспериментальные методы ее изучения. Холодовая денатурация. Ее причины.