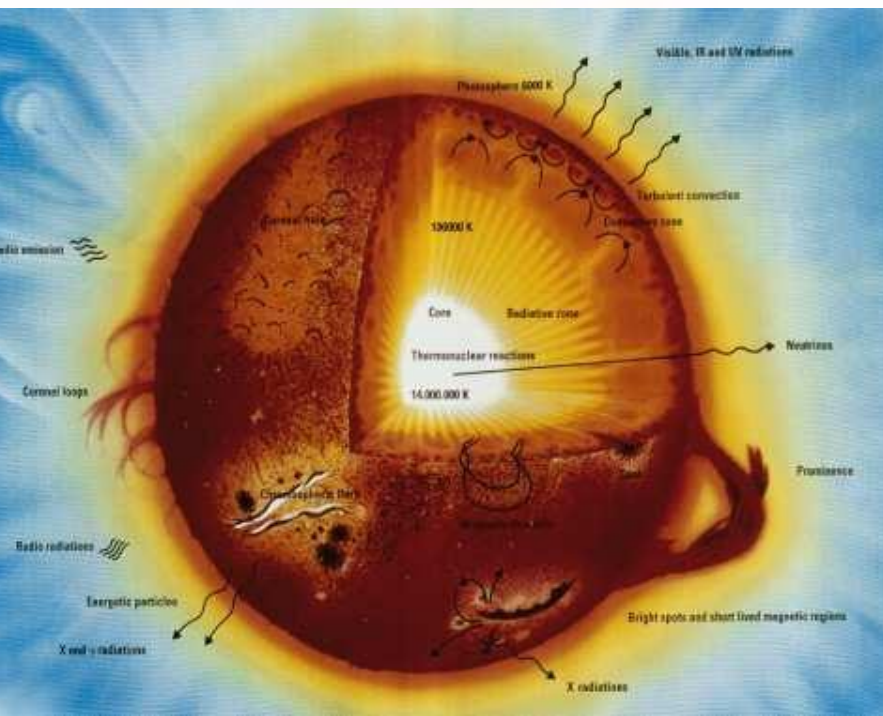


ТЕРМОДИНАМИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ



Термодинамика биологических процессов – это раздел биофизики, изучающий общие закономерности превращения энергии. А также рассматривает проблемы устойчивости и эволюции биологических систем.

Законы классической термодинамики используются в биологии:

- для расчета параметров энергетических превращений в организме;
- для определения КПД биологических процессов.

Термодинамика биологических процессов послужила основой для разработки представлений об источниках энергии процессов жизнедеятельности, оказалась плодотворной для понимания и количественного анализа таких биологических процессов, как генерация биопотенциалов, осмотические явления, мышечное сокращение.

И это еще не все области применения термодинамики к биологическим объектам

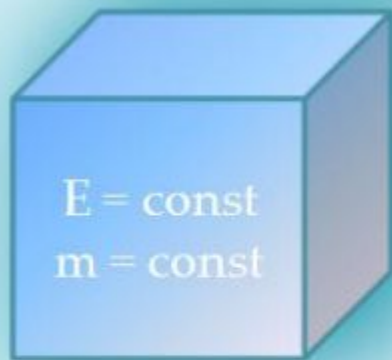
Живой организм как физическая система!!!

Примем как факт, что живой организм существует, яростно борется за свое существование и развитие и без видимого сопротивления после этого умирает. Не задаваясь сложным (и не лишённым смысла!) вопросом - зачем это нужно? - остановимся лишь на физических аспектах его существования. Посмотрим на отличие живого объекта от неживой системы с точки зрения физики и начнем с термодинамического аспекта.

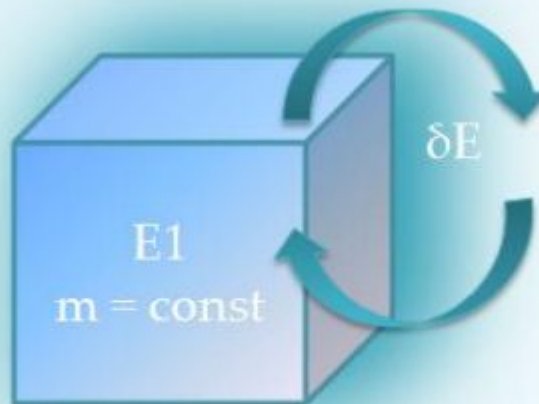
Живой организм – это гетерогенная неравновесная система открытого типа, способная к самоорганизации, саморегуляции и самовоспроизведению. Она возникает в результате необратимого индивидуального и эволюционного развития за счет потребления свободной энергии из окружающей среды. Её гибель и распад сопровождаются установлением термодинамического равновесия внутри системы и окружающей средой.

¹ « Жизнь – это способ существования белковых тел, существенным моментом которого является постоянный обмен веществ с окружающей их внешней природой». Ф. Энгельс

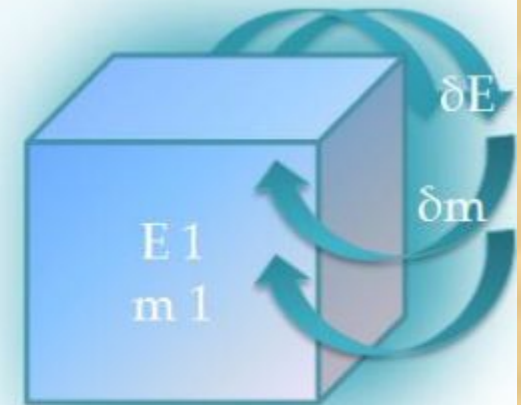
Термодинамическая система – объект исследования в термодинамике, под которой понимают совокупность материальных объектов (тел), ограниченную от окружающей среды. Выделяют три вида систем (рис 1):



Изолированная система не обменивается ни энергией, ни массой с окружающей средой.

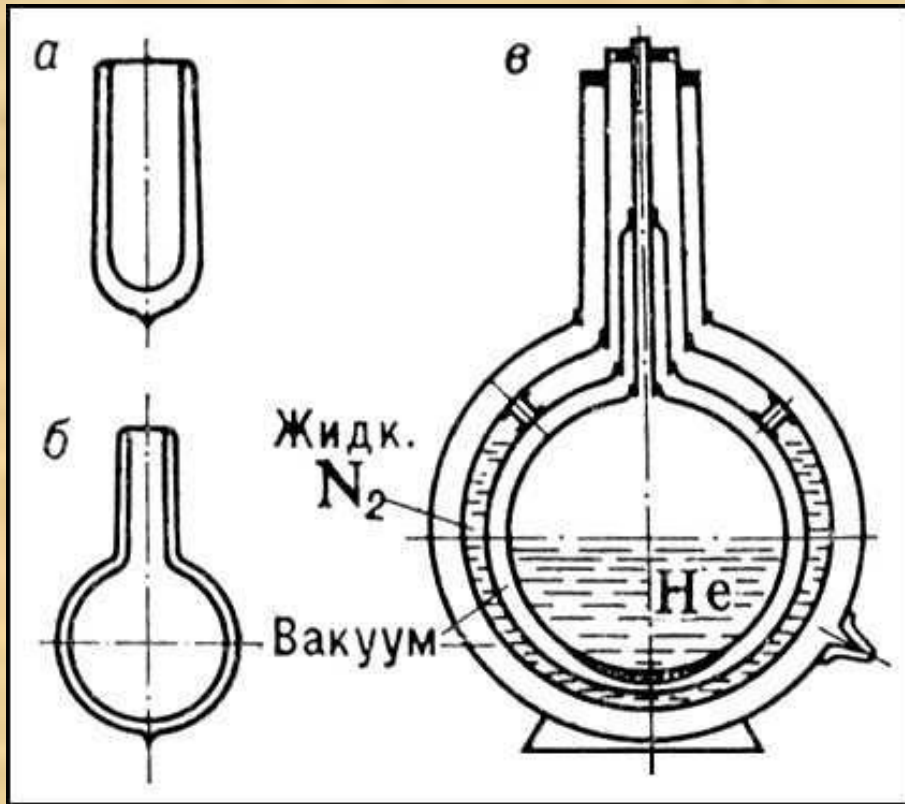


Закрытая система обменивается энергией, но не массой с окружающей средой.



Открытая система обменивается энергией и массой с окружающей средой.

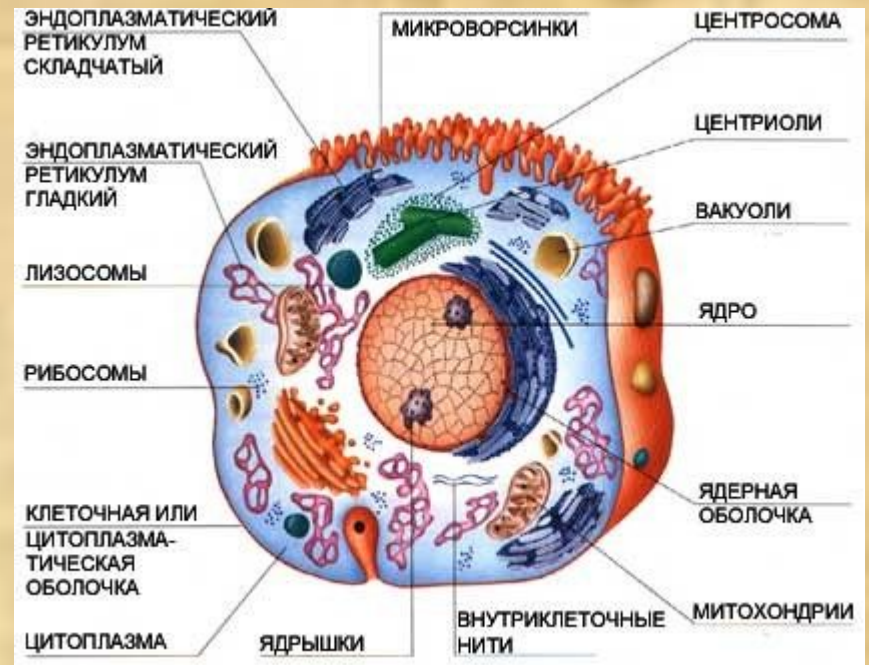
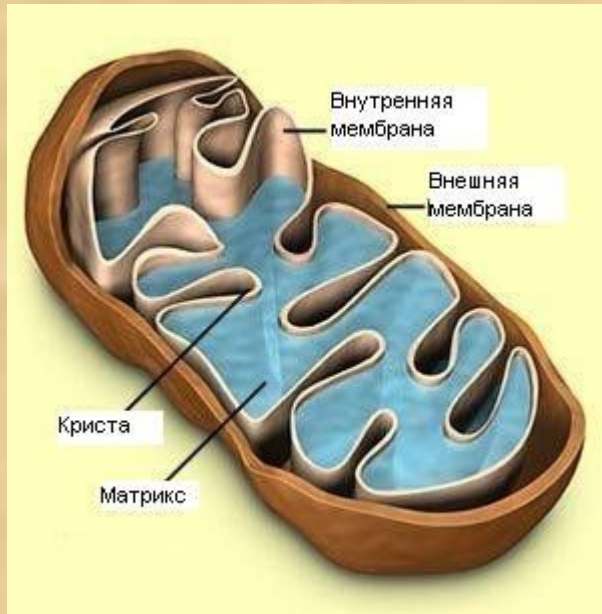
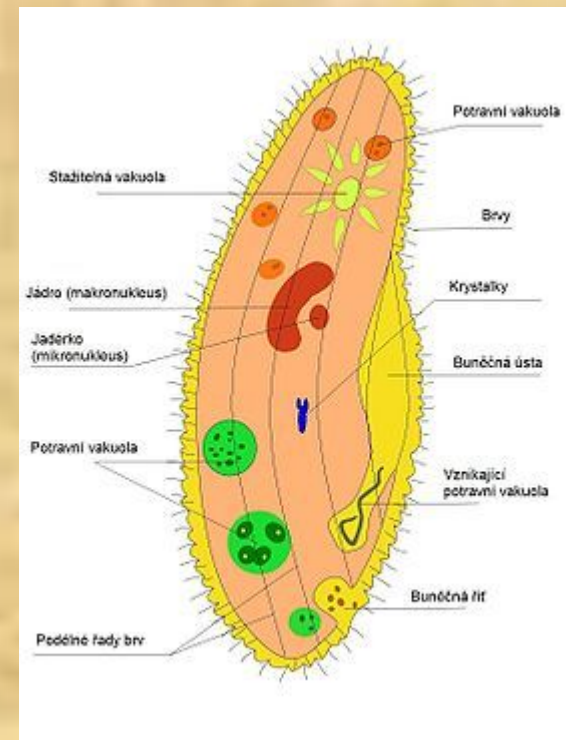
Закрытые системы



Сосуды Дьюара:
а, б — стеклянные лабораторные; в — металлические для жидких газов.



Открытые системы



Термодинамическая система описывается в ходе наблюдения термодинамическими параметрами и переменными. Совокупность параметров определяет термодинамическое состояние системы, поэтому изменение хотя бы одного из параметров приводит к изменению термодинамического состояния системы в целом. Переход ТДС из одного состояния в другое называется термодинамическим переходом.

Параметры могут быть экстенсивными и интенсивными. *Экстенсивные* - зависят от количества вещества в системе (m - масса, кг; V – объем, м^3 ; C – число молей вещества в системе). *Интенсивные* – не зависят от общего количества вещества в системе (p - давление, Па; T - температура, К; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; n – молярная концентрация, моль). Последние носят количественный характер и могут принимать разные значения в разных точках системы. Любой вид затрачиваемой на совершение работы энергии выражается через произведение экстенсивных параметров на интенсивные.

Уравнение Менделеева-Клапейрона

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

Уравнение, которое связывает между собой эти параметры в состоянии термодинамического равновесия, **термодинамическим уравнением состояния.**

Процессы, протекающие в системе и изменяющие ее состояние, могут быть равновесными или неравновесными.

Равновесные, или обратимые, процессы протекают в системе таким образом, что вызванные ими изменения в системе могут произойти в обратной последовательности без дополнительного поступления энергии или вещества из внешней среды.

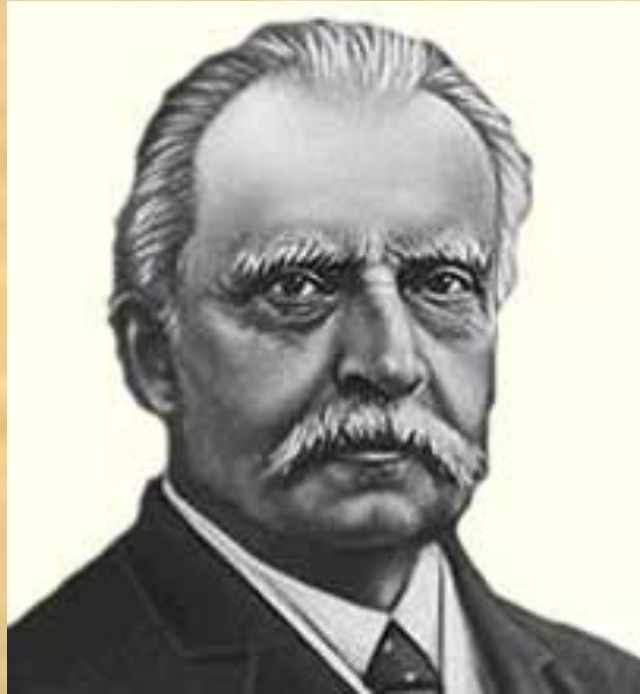
Неравновесные, или необратимые процессы, к которым относят реальные превращения в природе, перемена их направления сопровождается остаточными изменениями в окружающей среде.

Равновесные состояния – состояние, при котором показатель времени равен нулю. Система не меняется.

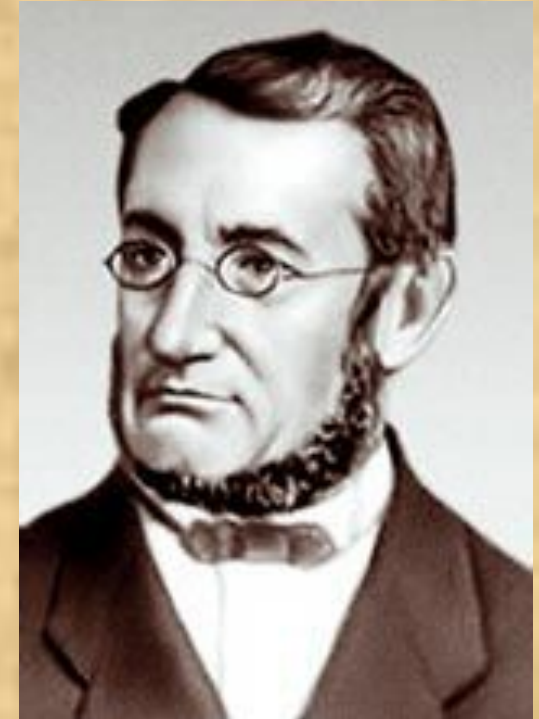
Неравновесные – показатели меняются со временем.

Законы термодинамики

Первое начало термодинамики



Гельмгольц Герман
Людвиг Фердинанд
(1821-1894)



Майер Юлиус Роберт
(1814-1878)

Закон сохранения энергии, сформулированный в 1842-1847 гг. Ю. Майером и Г. Гельмгольцем: в изолированной системе полный запас энергии есть величина постоянная и возможны только превращения одного вида энергии в другой в эквивалентных соотношениях.

Первое начало термодинамики

$$dU = dQ + dA$$

«Изменение внутренней энергии системы равно алгебраической сумме тепла, переданного в процессе, совершенной работы»

«Теплота, поглощенная системой из внешней среды, идет на увеличение внутренней энергии системы и совершение работы против внешних сил»

«Теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы против внешних сил.»

Первое начало термодинамики часто формулируют как невозможность существования *вечного двигателя первого рода*, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника.

Первое начало термодинамики

Энергия – это количественная мера определенного вида движения материи. Будучи характеристикой движения материи, энергия всегда определяет способность системы совершать работу. Различают несколько видов энергии.

Механическая энергия – характеризует движения макротел и способность совершать работу по перемещению макротел. Она разделяется на кинетическую и потенциальную.

Тепловая энергия – это сумма кинетической энергии теплового движения всех атомов и молекул вещества. Показателем теплового движения является температура (t). Средняя кинетическая энергия одноатомной частицы вещества связана с абсолютной температурой (T).

Химическая энергия – энергия взаимодействия атомов в молекуле. По существу, всякая химическая энергия (E) – это энергия электронов, движущихся по внешним орбитам атомов и молекул.

Электрическая энергия – энергия взаимодействия электрически заряженных частиц вызывающая движение этих частиц в электрическом поле.

Первое начало термодинамики

Работа – это мера превращения энергии из одной формы в другую. Численно работа равна энергии, превращенной из одной формы в другую в процессе совершения работы.

Химическая работа совершается при синтезе различных высокомолекулярных веществ из низкомолекулярных, при осуществлении различных химических реакций.

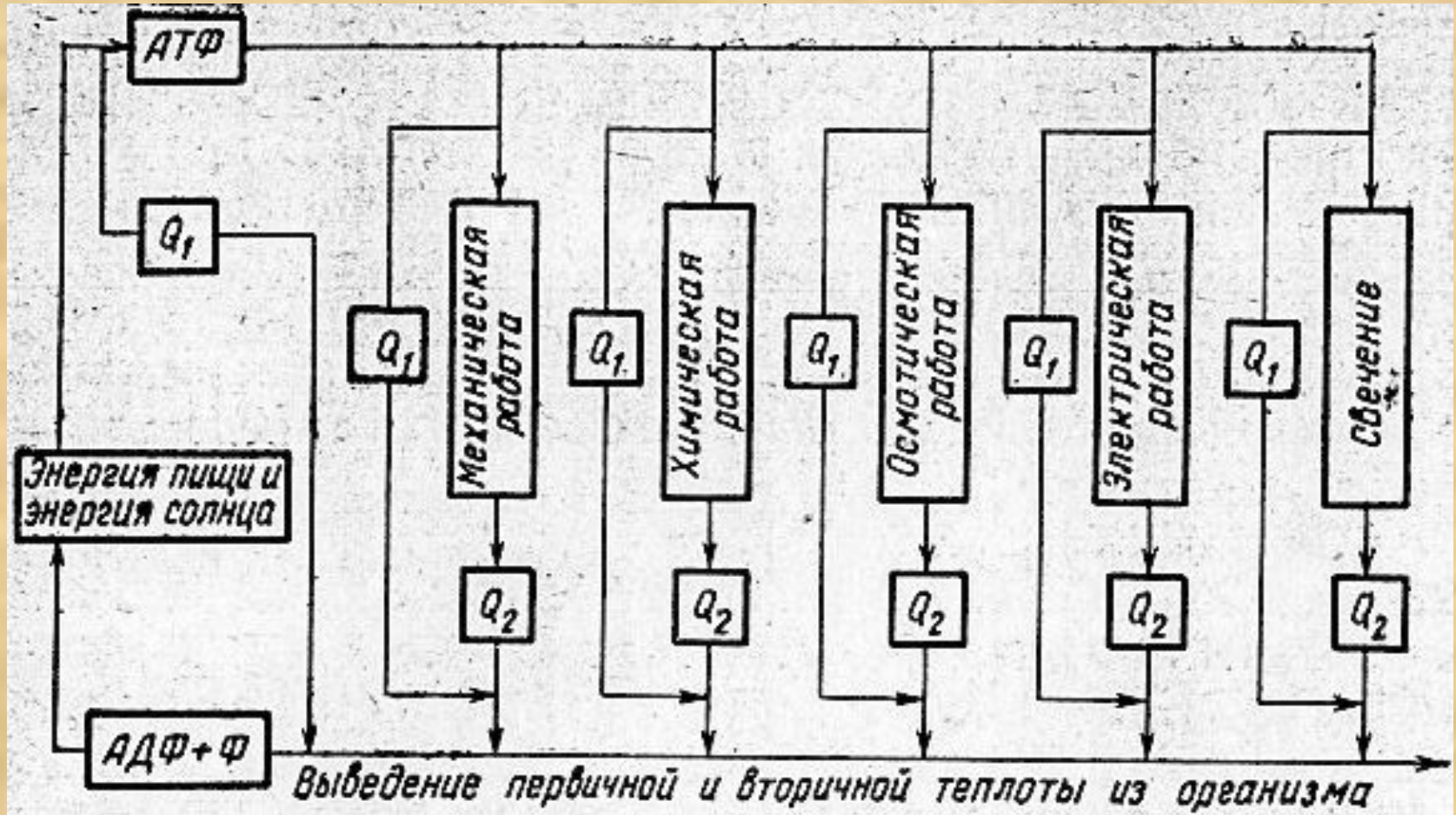
Механическая работа – работа по перемещению частей и органов против механических сил (работа мышц).

Осмотическая работа – работа по переносу через мембраны и многомембранные образования против градиента концентрации. Перенос осуществляется механизмами активного транспорта против сил диффузии и требует затраты энергии.

Электрическая работа - работа по переносу заряженных частиц электрическом поле, создание разности потенциалов и электрического тока (биопотенциалы, проведение возбуждения по клеткам). Особенно большой величины достигает эта работа у животных имеющих электрические органы, с помощью которых они поражают жертвы (электрический угорь генерирует ток более 8 ампер при напряжении 10000 В).

У некоторых животных совершается также *работа по высвечиванию* (по сути химическая). Кроме того, все ткани живых организмов испускают сверхслабое электромагнитное излучение.

Первое начало термодинамики



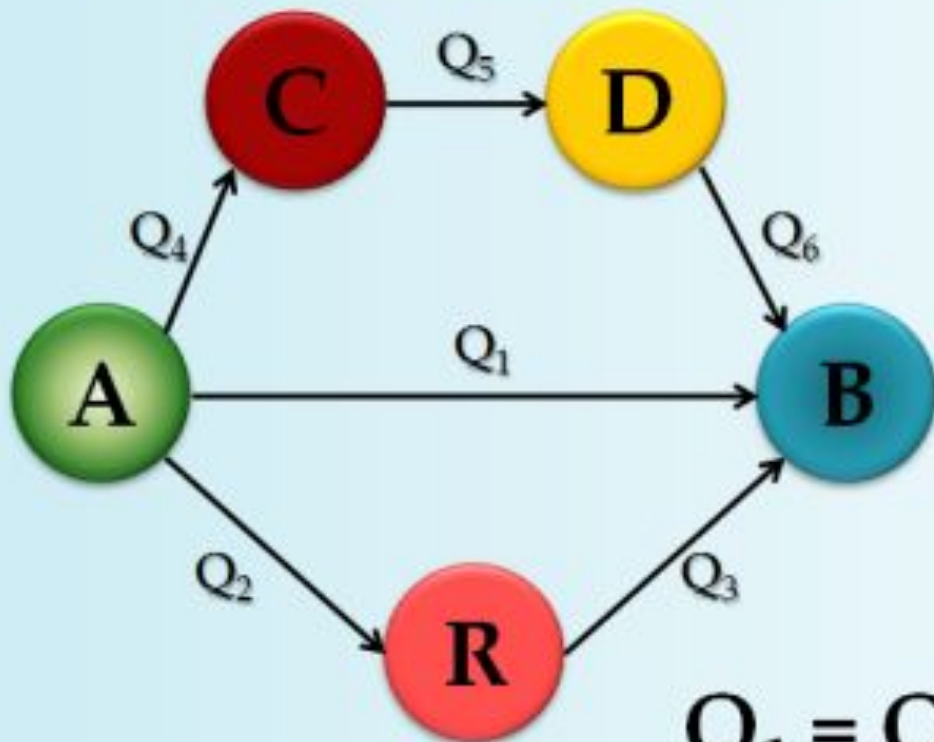
В живом организме на протяжении всей жизни происходит образование тепла (тепловой энергии). Эту энергию условно подразделяют на 2 вида: *первичную, или основную, теплоту и вторичную, или активную, теплоту.*

Первое начало термодинамики

Первичная теплота – выделяется как результат неизбежного теплового рассеивания энергии в ходе обмена веществ из-за необратимо протекающих биохимических и биофизических процессов. При совершении любого вида работы не вся энергия, приходящаяся на данный процесс, используется для совершения полезной работы; часть энергии необратимо, безвозвратно рассеивается в виде тепла. Таким образом, образование первичной теплоты – результат того, что все процессы в организме протекают с КПД менее 100 %.

Полезная энергия, затрачиваемая на производство всех видов работ в организме также в конечном итоге превращается в теплоту. Например, энергия, затрачиваемая сердцем на передвижение крови по сосудам (т.е. на совершение механической работы), расходуется на преодоление трения в сосудах и превращается в теплоту. Эта теплота, в которую превращается энергия всех процессов в организме, называется **вторичной теплотой**. Образование вторичной теплоты пропорционально активности тканей. У теплокровных животных все виды работы в организме осуществляется в изотермических условиях, поэтому образование тепла – это не бесполезный процесс, он необходим, чтобы поддерживать постоянную температуру тела.

Первое начало термодинамики



Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты таких реакций, которые совсем не протекают в условиях опыта или таких, для которых невозможно вычислить тепловой эффект

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6$$

A – исходные продукты реакции
B – конечные продукты реакции
C, D – промежуточные продукты реакции
 Q_1, Q_2, \dots, Q_6 – тепловые эффекты отдельных стадий превращения

Законы термодинамики

Второе начало термодинамики

I закон термодинамики позволяет определить количественные соотношения между различными формами энергии, которые принимают участие в этом процессе. Он показывает, что различные виды энергии могут превращаться друг в друга в эквивалентных количествах.

Второй закон термодинамики определяет направление превращения энергии в системе. Он был обоснован Карно (1824) и развит Клаузиусом (1850), Томсоном (1851), Больцманом (1880) и др. учеными.

Второе начало термодинамики

Смысл II закона термодинамики заключается в том, что все процессы превращения энергии идут с рассеиванием части энергии в виде тепла. Это рассеивание является необратимым, т.е. в последующем это тепло не может быть израсходовано на совершение работы. Тепло не может быть полностью превращено в другие виды энергии, потому что тепловая энергия является наиболее деградированным видом энергии, обусловленным хаотическим движением микрочастиц. Остальные виды энергии связаны с упорядоченным движением частиц и могут самопроизвольно и полностью превращаться в тепло. Если в реальной системе совершилась работа, то для её возвращения в исходное состояние необходимо ввести энергию извне, поскольку часть первоначальной энергии необратимо перешла в тепло.

Второе начало термодинамики



Маятник Фуко

Пример обратимого процесса, движение груза, подвешенного на нить будет обратным процессом, если при движении не возникает сил трения. В процессе колебания груза происходит поочередно превращение потенциальной энергии в кинетическую и наоборот превращение энергии осуществляется в эквивалентных количествах, т.е. E_p маятника в крайнем положении равна E_k в положении равновесия. Такой маятник может колебаться неограниченно долго (например маятник Фуко).

Второе начало термодинамики

Обратимые процессы характеризуются отсутствием перехода энергии в тепло, а необратимые протекают с рассеиванием части энергии в тепло. Чем больше энергии переходит в тепло, тем более необратим процесс. Строго обратимых процессов в природе нет.

Термодинамический критерий обратимости процессов не совпадает с **биохимическим**. В биохимии процесс называют обратимым, если он осуществляется в обратном направлении, несмотря на то, что возвращение системы в исходное состояние сопряжено с некомпенсированными потерями энергии (например, распад глюкозы и гликолиз).

Второе начало термодинамики

Возможность протекания термодинамических процессов, их направление и предел могут характеризовать такие параметры состояния системы, как **энтропия** и **свободная энергия**.

Второе начало термодинамики — физический принцип, накладывающий ограничение на направление процессов передачи тепла между телами. Второе начало термодинамики запрещает так называемые *вечные двигатели второго рода*, показывая невозможность перехода всей внутренней энергии системы в полезную работу.

Второе начало термодинамики

Под энтропией S понимается отношение тепла Q , производимого в обратимом изотермическом процессе, к абсолютной температуре T , при которой протекает процесс:

$S=Q/T$, если брать изменение энтропии: $dS=dQ/T$.

Отсюда, $Q=TdS$. Подставляя значения dQ в уравнение первого закона термодинамики, получим: $dU=dA+TdS$, dA обозначает совершенную работу и называется изменением свободной энергии, т.е. $dU=dF+TdS$.

Второе начало термодинамики

Внутренняя энергия U системы равна сумме свободной энергии F и связанной энергии TS .

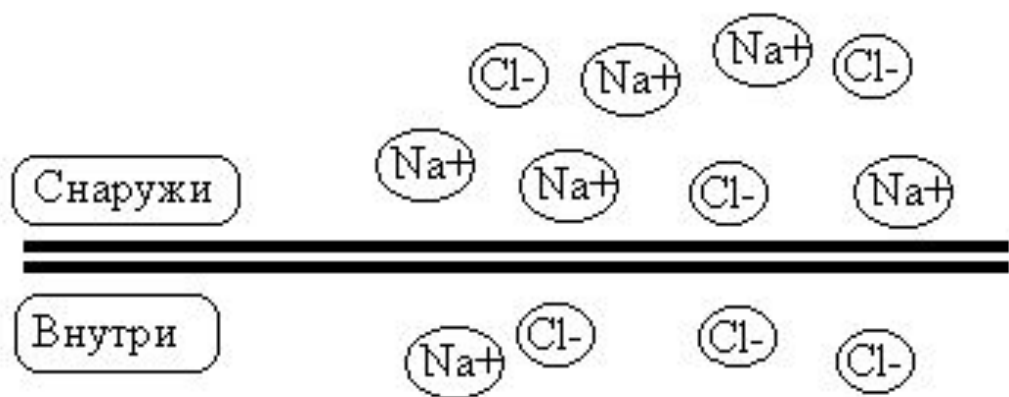
Свободная энергия – это та часть внутренней энергии системы, которая может быть использована на совершение работы.

Связанная энергия – та часть внутренней энергии, которая не используется для совершения работы, а бесполезно рассеивается в виде тепла.

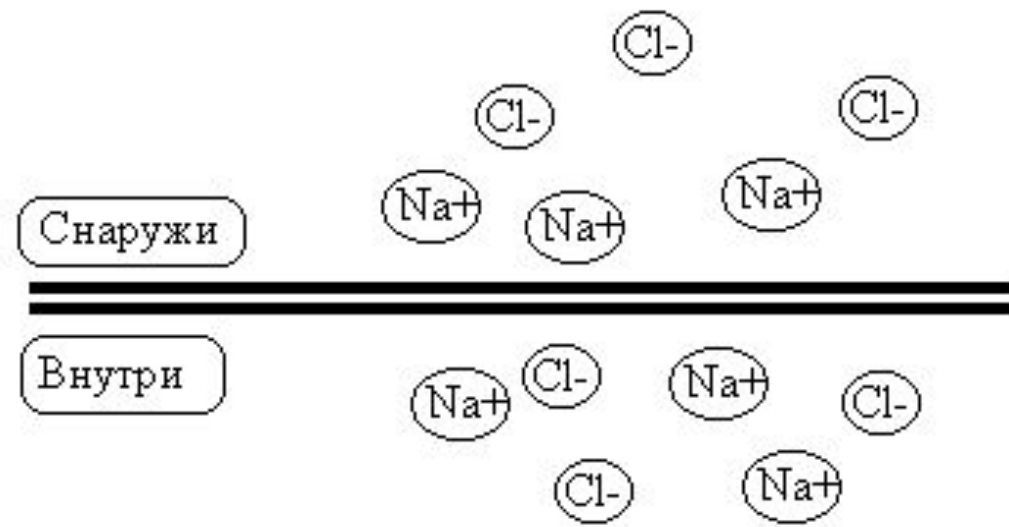
Связанная энергия TS определяется энтропией, если процессы идут при постоянной температуре. Чем больше энтропия, тем больше количество связанной энергии. А чем больше в системе связанной энергии, тем интенсивнее рассеивание энергии в тепло и тем более необратимым является процесс.

Таким образом, *энтропия – это мера неупорядоченности, рассеивания, деградации энергии, а также мера необратимости процесса.*

Второе начало термодинамики



В покое



При проведении
импульса

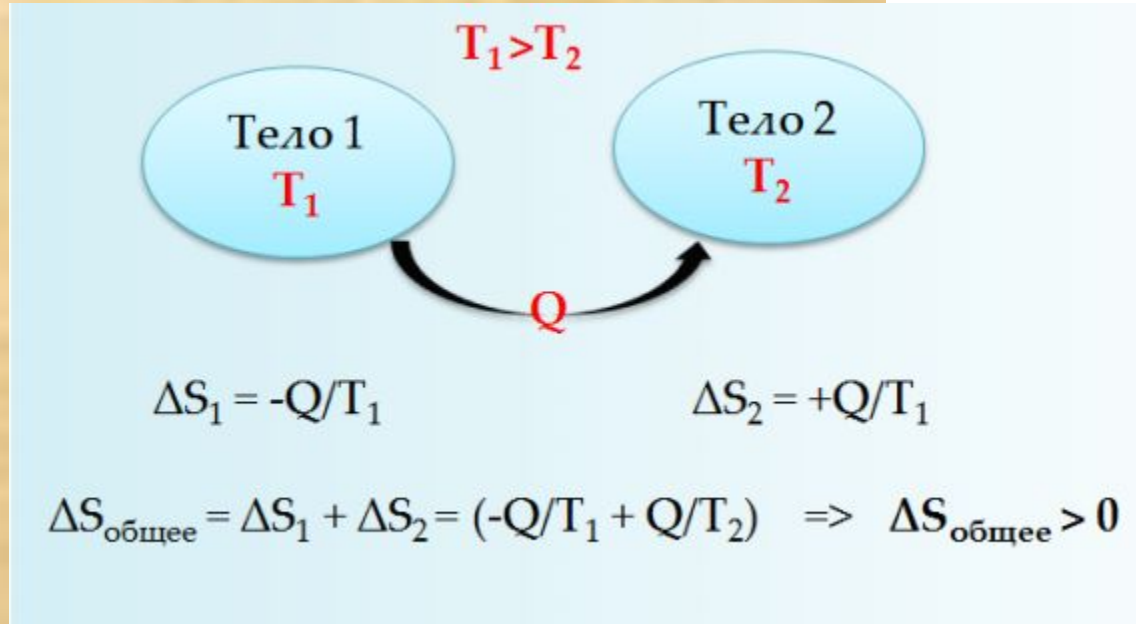
Второе начало термодинамики

Согласно второму закону термодинамики, энтропия изолированной системы возрастает в необратимом процессе и остается неизменной в обратимом процессе, что математически выражается как: $dS = dQ/T \geq 0$. Это и является критерием направленности превращений в изолированной системе. Протекающий в изолированной системе самопроизвольный неравновесный процесс всегда вызывает увеличение энтропии до ее максимальных значений при окончании процесса и установления термодинамического равновесия.

Интересно, что в соответствии со вторым законом термодинамики, проведение нервного импульса – процесс самопроизвольный, а, значит, не требующий затрат энергии

Второе начало термодинамики: В изолированной системе общее изменение энтропии всегда положительно, т. е. необратимые термодинамические процессы протекают в направлении возрастания энтропии

$$\Delta S_{\text{общее}} > 0$$



Постулат Клаузиуса: «Невозможен процесс, единственным результатом которого являлась бы передача тепла от более холодного тела к более горячему» (такой процесс называется процессом Клаузиуса).

Постулат Томсона: «Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара» (такой процесс называется процессом Томсона)

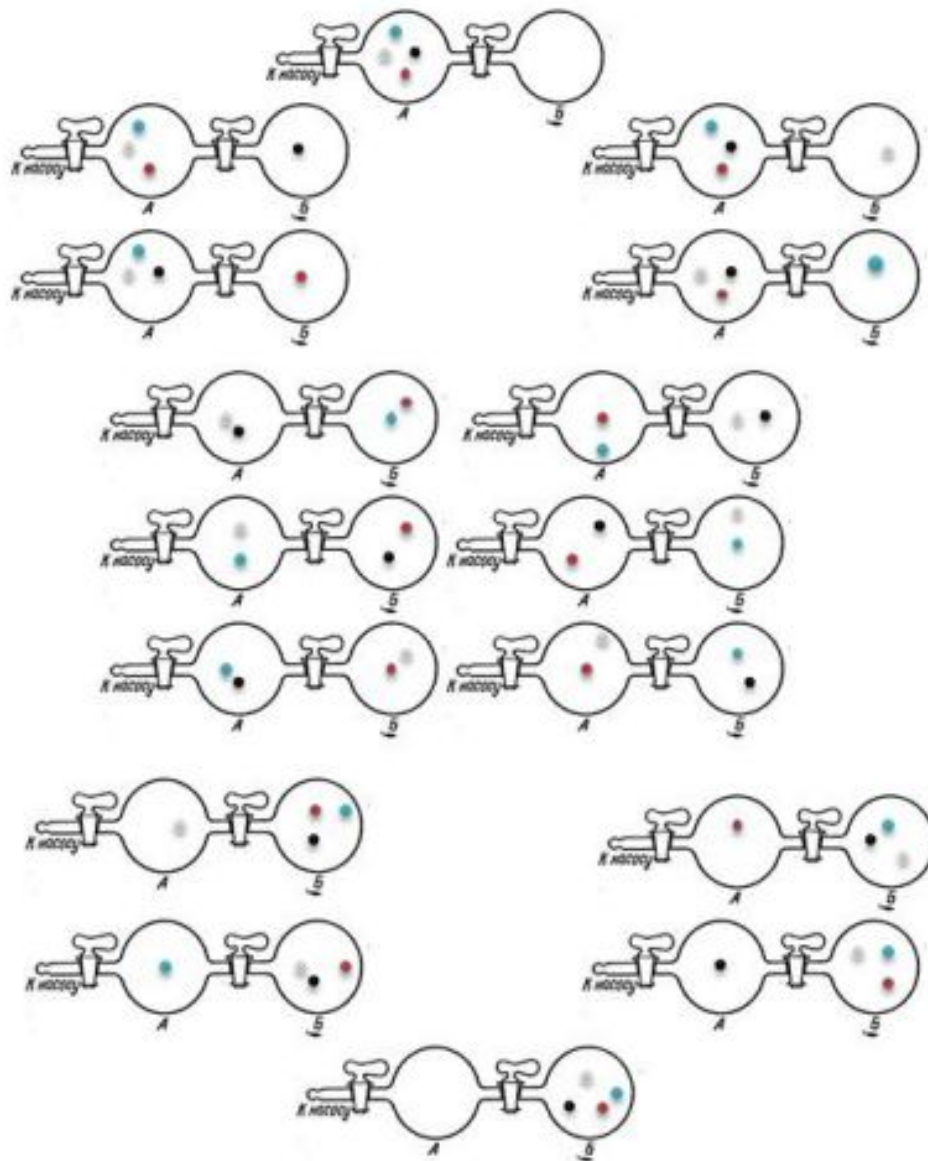
Второе начало термодинамики

Процессы превращения энергии и совершения работы в системе будут протекать до тех пор, пока свободная энергия не станет равной 0, а энтропия максимальной – это состояние называется **термодинамическим равновесием**. В этом состоянии система полностью деградирована и неспособна совершать работу. Из данного состояния система не может выйти самопроизвольно – для этого необходим приток энергии. В неживой природе все системы стремятся к состоянию термодинамического равновесия.

Второе начало термодинамики

Энтропия служит мерой рассеивания энергии, является мерой вероятности состояния системы, т.е. имеет статистический характер. Этот характер энтропии был установлен Л. Больцманом. $S = k \cdot \ln W$, где k – постоянная Больцмана, W – термодинамическая вероятность.

Термодинамическая вероятность представляет собой количество микросостояний, возможных в пределах данного макросостояния. Это количество способов, комбинаций элементов системы, с помощью которых реализуется данное состояние. Все состояния, определяющие термодинамическую вероятность, имеют одинаковую математическую вероятность: $P = W/N$, N – общее количество микросостояний.



A	B
a, б, в, г	----
a, б, в	г
a, б, г	в
a, в, г	б
б, в, г	а
a, б	в, г
a, в	б, г
a, г	б, в
б, в	а, г
б, г	а, в
в, г	а, б
г	а, б, в
в	а, б, г
б	а, в, г
а	б, в, г
-	а, б, в, г

Второе начало термодинамики

Мерой необратимости процесса можно определить КПД системы.

КПД - отношение произведения работы к изменению свободной энергии затраченной на эту работу: $\text{КПД} = A/dF$, т.е. КПД – это отношение количества свободной энергии, «использованной по назначению», к общему количеству израсходованной свободной энергии. Согласно II-му закону термодинамики, КПД обратимых процессов = 1, а необратимых - < 1.

Биохимические и биофизические процессы являются с точки зрения термодинамики необратимыми. Примеры КПД: гликолиз – 36%; окислительное фосфорелирование – 55%; фотосинтез – 75 %; сокращение мышц – 40%; свечение бактерий – до 96%.

Второе начало термодинамики (в формулировке неубывания энтропии) иногда используется критиками эволюции с целью показать, что развитие природы в сторону усложнения невозможно. Подобная интерпретация физического закона неверна: энтропия не убывает только в замкнутых системах, живые системы являются открытыми.

В живых организмах в ходе их роста и развития может происходить увеличение упорядоченности, которое, казалось бы, противоречит второму закону термодинамики. Противоречие это кажущееся. Как справедливо указывают многие авторы (Л.А. Блюменфельд, Л.А. Николаев и др.), понятие энтропии вообще нецелесообразно использовать, когда речь идет о порядке в макроскопическом смысле, таким как дифференциация клеток, специализация клеточных структур и т.д. Также организм постоянно совершает работу и растет, следовательно, общее количество свободной энергии в нем должно увеличиваться, что на первый взгляд противоречит второму закону термодинамики. Такой вывод, однако, основан на недоразумении. Свободная энергия не может увеличиваться лишь в изолированных системах. Ни один живой организм не является изолированной системой. Организм питается и с пищей (а растения и со светом) потребляет свободную энергию, которую потом расходует. В полном смысле слова изолированной можно считать систему организм-среда. Внутри такой системы в ее «живой» части, т.е. в организме, свободная энергия может увеличиваться, а энтропия — соответственно уменьшаться, но при обязательном условии одновременного его увеличения в неживой части системы. Так, например, развитие зеленых растений на Земле происходит благодаря увеличению энтропии в системе Солнце-Земля. Известно, что и в состоянии покоя, и при выполнении работы может происходить рост и развитие организма, но одновременно идет непрерывное выделение тепла живыми организмами. Эта теплота диссипации представляет собой результат окисления веществ, заключенных в пищу, которое сопровождается ростом энтропии, значительно большим, чем снижение энтропии за счет роста организма и дифференцировки его клеток.

Второе начало термодинамики для открытых систем

Закон Бауэра – биологические системы в ходе своего развития стремятся уйти от состояния термодинамического равновесия (альпинисты – повышают свой внутренний потенциал).

В целом поддержание неравновесных состояний в открытых системах возможно лишь за счет создания в них соответствующих потоков вещества и энергии (градиентов). Открытым системам присущи неравновесные состояния, параметры которых, вообще говоря, есть функция времени.

Второе начало термодинамики для открытых систем

Изменение энтропии открытой системы

$$dS = \delta Q'/T + \delta Q/T$$

$\delta Q'/T$ – тепло в самой системе,

$\delta Q/T$ – тепло, которым система может

обмениваться со средой

$$dS = diS + deS$$

$diS = \delta Q'/T$ – внутренний источник энтропии

$deS = \delta Q/T$ – внешний источник энтропии

Второе начало термодинамики для открытых систем

Энтропия в системе (dS/dt) изменяется за счет процессов производства энтропии в самой системе (diS/dt) и за счет обмена энтропии между системой и окружающей средой (deS/dt)

$$dS/dt = diS/dt + deS/dt$$

Таким образом скорость изменения энтропии в системе равна сумме скорости продукции энтропии в самой системе и скорости обмена энтропией между системой и окружающей средой. Скорость продукции энтропии в системе всегда больше 0, так как термодинамические процессы в ней необратимы.

Второе начало термодинамики для открытых систем

1) $dS/dt > 0$ количество энтропии в системе возрастает

а) $dS/dt > 0$; $diS/dt > 0$; $deS/dt > 0$

б) $dS/dt > 0$; $diS/dt > 0$; $deS/dt = 0$ нет обмена со средой, система изолированная;

в) $dS/dt > 0$; $diS/dt > 0$; $deS/dt < 0$, $|deS/dt| < |diS/dt|$

В системе образуется некоторое количество энтропии, и часть энтропии оттекает в окружающую среду, но скорость оттока не велика и энтропия накапливается в системе.

2) $dS/dt = 0$, стационарное состояние, кол-во энтропии постоянно

$$deS/dt < 0, |deS/dt| = |diS/dt|$$

Вся энтропия, которая образуется в системе, оттекает в окружающую среду. Это состояние наиболее характерно для зрелых биологических систем.

3) $dS/dt < 0$ общее количество энтропии в системе убывает

$$deS/dt < 0, |deS/dt| > |diS/dt|$$

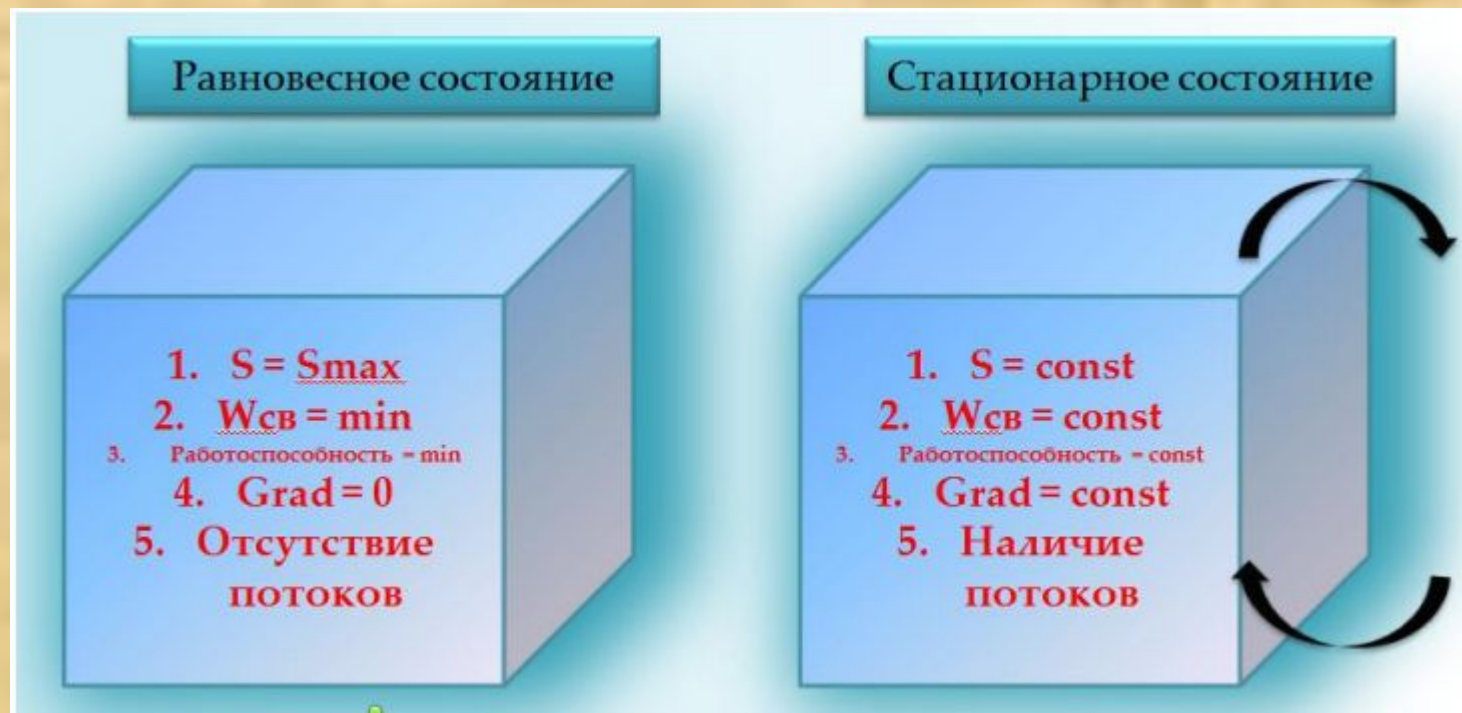
Энтропия в этой системе уменьшается, но оттекает из системы больше, чем образуется, следовательно, общее количество энтропии в системе уменьшается. В реальных биологических системах это встречается на стадии роста, развития и становления системы.

Второе начало термодинамики для открытых систем

Система может находиться в термодинамическом равновесии или стационарном состоянии.

В *состоянии термодинамического равновесия* в системе прекращаются все процессы, кроме теплового движения молекул, соответственно выравниваются все градиенты, что для живого организма означает гибель.

В *стационарном состоянии* идут химические реакции, диффузия, перенос ионов и другие процессы, но они так сбалансированы, что состояние системы в целом не изменяется. Имеются градиенты, которые имеют постоянные значения

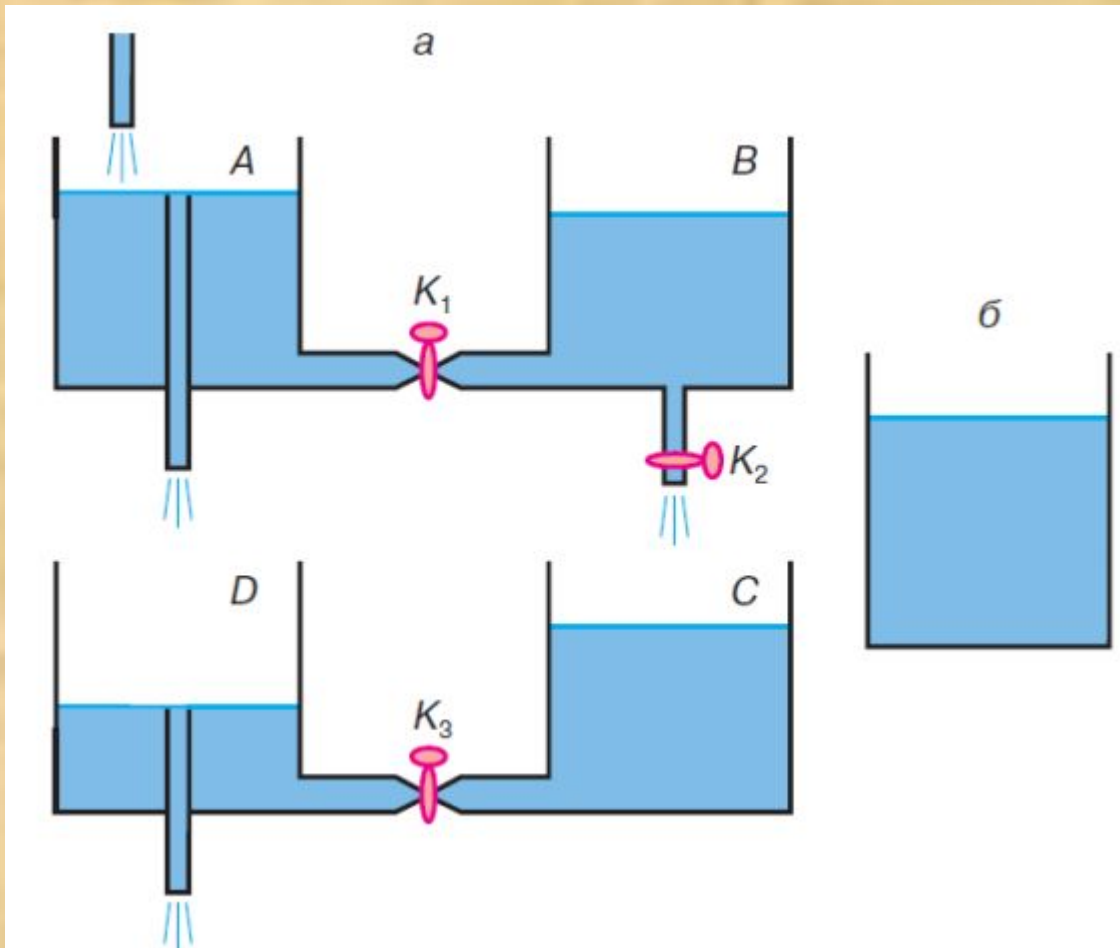


Второе начало термодинамики для открытых систем

Термодинамическое равновесие	Стационарное состояние
Закрытый сосуд, часть объема которого занимает пар, часть – вода	Горящая свеча, горящая керосинка, живой организм.
1. Отсутствует поток веществ в среду и из нее	1. Поступает приток вещества в систему и удаляются продукты распада.
2. Не нужна затрата F для поддержания равновесия	2. Нужна затрата F для поддержания равновесия
3. F и работоспособность системы равны нулю.	3. F и работоспособность системы постоянны и не равны 0.
4. S в системе максимальная	4. S в системе постоянна и не равна 0
5. Отсутствие градиентов.	5. Наличие постоянных градиентов.

Второе начало термодинамики для открытых систем

Особенностью биосистем является то, что они не просто открытые системы, но системы, находящиеся в стационарном состоянии. При стационарном состоянии приток и отток энтропии происходят с постоянной скоростью, поэтому общая энтропия системы не меняется во времени ($dS/dt=0$).



Модель Бэртона (1939)

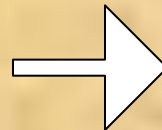
а - гидродинамическая модель стационарного состояния Бэртона. При определенной степени открытости кранов K₁, K₂ и K₃ в баках B и C устанавливаются постоянные уровни, поскольку отток воды компенсируется ее притоком. б - постоянство уровня в непроточной емкости не является стационарным, так как не поддерживается динамически. Оно соответствует термодинамическому равновесию.

Второе начало термодинамики для открытых систем

Теорема Пригожина

Термодинамическим критерием стационарного состояния является равенство между продукцией энтропии организмом и потоком отрицательной энтропии (негэнтропии) из окружающей среды

$$(d_i S/dt) = -(d_e S/dt)$$



$$dS/dt = 0$$

На основании работ, проведённых в 1947 году, И. Р. Пригожин сформулировал одну из основных теорем термодинамики неравновесных процессов - *о минимуме производства энтропии в открытой системе.*

Второе начало термодинамики для открытых систем Теорема Пригожина

Теорема: «В стационарном состоянии при фиксированных внешних параметрах продукция энтропии в системе постоянна во времени и минимальна по величине.»

$$d_i S/dt = \text{const}$$

$$d_i S/dt \rightarrow \text{min}$$

Второе начало термодинамики для открытых систем

Следствием вытекающим из теоремы Пригожина является возникновение внутренних изменений в системе, которые возвращают её в стационарное состояние, если в силу разнообразных причин система отклонилась от стационарного состояния. Стационарным состоянием для биологических систем является ***гомеостаз***.

Второе начало термодинамики для открытых систем

Понятие градиента

Градиент (grad) какого-либо параметра системы представляет собой отношение разности величин $\Delta\Phi$ этого параметра в двух точках к расстоянию Δx между ними

$$\text{grad} = \Delta\Phi / \Delta x$$



Второе начало термодинамики для открытых систем

Понятие градиента



Второе начало термодинамики для открытых систем

Понятие градиента

Биологические системы характеризуются наличием большого количества градиентов (осмотический, электрический, концентрационный) Биологическая система способна совершать работу, если в ней имеется градиент. Таким образом градиент является своеобразным депо энергии. Связь свободной энергии и градиента представлена в формуле

$$F = R T \ln \Phi_1 / \Phi_2$$

где F - свободная энергия, R — газовая постоянная, Φ – значение термодинамических параметров в 1 и 2 точках

Второе начало термодинамики для открытых систем

Электрохимический потенциал

В физико-химических системах изменение свободной энергии описывают через изменение электрохимического потенциала μ

$$\Delta G = m\Delta\mu$$

где m — количество вещества (моли) в системе.

Изменение электрохимического потенциала при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 определяется изменением химической, осмотической и электрической энергий

$$\Delta\bar{\mu} = \mu_{02} - \mu_{01} + RT \ln\left(\frac{c_2}{c_1}\right) + zF(\varphi_2 - \varphi_1)$$

Второе начало термодинамики для открытых систем

Электрохимический потенциал

Физический смысл электрохимического потенциала заключается в том, что его изменение равно работе, которую необходимо затратить, чтобы:

а) синтезировать 1 моль вещества (состояние 2) из исходных веществ (состояние 1) и поместить его в растворитель

$$\text{(слагаемое } \mu_2 - \mu_1 \text{)}$$

б) сконцентрировать раствор от концентрации C_1 до C_2

$$\text{(слагаемое } RT \ln (C_2/C_1) \text{)}$$

в) преодолеть силы электрического отталкивания, возникающие при наличии разности потенциалов между растворами

$$\text{(} \varphi_2 - \varphi_1 \text{)}$$

$$\text{(слагаемое } zF (\varphi_2 - \varphi_1) \text{)}$$

Пример: Измерим величину электрохимического потенциала при переносе ионов Na через мембрану нервной клетки. Этот процесс совершается ферментом Na⁺, K⁺-АТФ-азой и обеспечивается энергией гидролиза АТФ. Ион натрия при этом переносится из клетки наружу. Концентрация Na⁺ внутри клеток (c1) равна 0,015 моль/л, а снаружи (c2) — 0,15 моль/л. Осмотическая работа на каждый моль перенесенного иона равна при 37°C $RT \ln (0,15/0,015) = 5,9$ кДж/моль. Внутри клетки электрический потенциал составляет $\varphi_1 = -60$ мВ, если принять наружный потенциал $\varphi_2 = 0$. Электрическая работа составляет:

$$zF\Delta\varphi = 9,65 \times 10^4 \text{ Кл/моль} * 60 * 10^{-3} \text{ В} = 5,8 \text{ кДж/моль}.$$

Так как с Na⁺ при его переносе через мембрану в конечном счете не происходит никаких химических превращений и он оказывается примерно в таком же водном окружении, что и раньше, то $\Delta\mu_0 = 0$. Отсюда по уравнению (10) находим $\Delta\mu = 0 + 5,9 + 5,8 = 11,7$ кДж/моль.

Второе начало термодинамики для открытых систем

Потоки. Соотношение Озагера

Соотношение взаимности Онзагера одна из основных теорем термодинамики неравновесных процессов, которое было установлено в 1931 г. Ларсом Онзагером. В термодинамических системах, в которых имеются градиенты температуры, концентраций компонентов, химических потенциалов, возникают необратимые процессы, связанные с теплопроводностью, диффузией, протеканием химических реакций. Эти процессы характеризуются тепловыми и диффузионными потоками, скоростями химических реакций и т.д. Они называются общим термином «потоки» и обозначаются (J_i), а вызывающие их причины (отклонения термодинамических параметров от равновесных значений) - термодинамическими силами (X_k). Связь между потоками J_i и силами X_k , если термодинамические силы малы, записывают в виде линейных уравнений

$$J_i = \sum_k^n L_{ik} * X_k$$

где кинетические коэффициенты L_{ik} определяют вклад различных термодинамических сил X_k в создание потока J_i .

Второе начало термодинамики для открытых систем

Потоки. Соотношение Озагера

В случае когда переходит перенос массы в потоке, уравнение принимает вид

$$dm/dt = -D dc/dx$$

где D — коэффициент диффузии,

dc/dx — градиент диффузии,

dm/dt — массоперенос, или скорость диффузии.

Процесс	Поток J	Обобщенная сила X	Закон
Диффузия	Плотность потока J незаряженных частиц	Градиент концентрации (dc/dx)	Закон Фика $J = -D \frac{dc}{dx}$
Электро-диффузия	Плотность потока J ионов	Градиент электрохимического потенциала $(d\bar{\mu}/dx)$	Уравнение Теорелла $J = -cu \frac{d\bar{\mu}}{dx}$
Электрический ток	Плотность электрического тока j	Градиент электрического потенциала $(d\varphi/dx)$	Закон Ома $j = -\sigma \frac{d\varphi}{dx}$
Теплопроводность	Плотность потока J тепла	Градиент температуры dT/dx	Закон Фурье $J = -\kappa \frac{dT}{dx}$
Течение жидкости	Объемная скорость Q жидкости через трубку	Градиент гидростатического давления (dp/dx)	Формула Пуазейля $Q = -\frac{\pi r^4}{8\eta} \cdot \frac{dp}{dx}$

Линейные процессы и соответствующие им сопряженные потоки и силы

Примечание: D — коэффициент диффузии; c — молярная концентрация вещества; $\bar{\mu}$ — электрохимический потенциал; u — подвижность ионов; σ — удельная электрическая проводимость; κ — коэффициент теплопроводности; r — радиус трубки; η — коэффициент динамической вязкости.

Второе начало термодинамики для открытых систем Потоки. Соотношение Озагера

В случае взаимодействия потоков при перекрёстных процессах, уравнения взаимности Онзагера, устанавливая связь между кинетическими коэффициентами.

Уравнение Онзагера для двух потоков и сил выглядит так:

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2$$

$$J_2 = L_{22} X_2 + L_{21} X_1$$

$$L_{12} = L_{21}$$

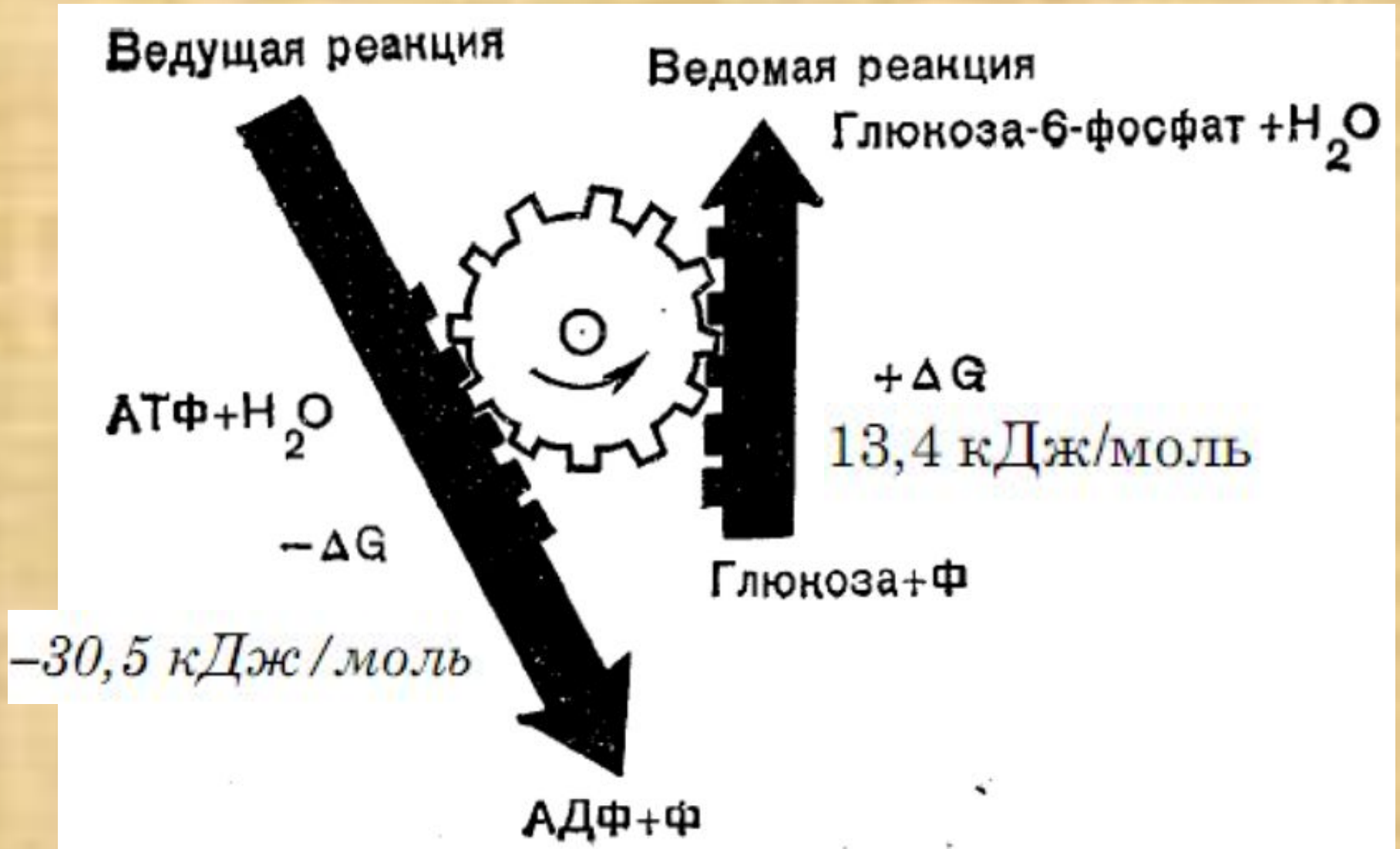
Биологическое значение сопряжения потоков.

Коэффициент сопряжения

Два условия необходимы для осуществления энергетического сопряжения:

- 1) Свободная энергия, даваемая термодинамически возможной реакцией, должна превышать энергию, потребляемую реакцией термодинамически невозможной, то есть должен быть некоторый избыток энергии с учетом вероятных потерь при ее передаче
- 2) Обе сопрягаемые реакции должны иметь общий компонент. Такими компонентами в биологических системах могут быть фосфат, электрохимический градиент протона и др.

Схема сопряжения химических реакций



**Степень сопряжения потоков
различная. Для характеристики
сопряжения вводится коэффициент
сопряжения (Q).**

$$Q = L_{12} / \sqrt{L_{11} * L_{22}}$$

**Коэффициент сопряжения колеблется между
0 и 1. Если потоки не сопрягаются $q \rightarrow 0$, в
случае максимального сопряжения потоков,
когда $L_{12} = L_{11} = L_{22}$, то $q \rightarrow 1$.**

Классификация видов энергии по Бриллюэну



КРИТЕРИИ ДОСТИЖЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

В классической термодинамике увеличение энтропии до некоторого максимального значения является критерием установления в системе равновесного состояния; знак изменения энтропии, таким образом, определяет направление хода процесса. Неравновесная термодинамика рассматривает стационарные состояния. Аналогичной проблемой здесь является вопрос о предсказании установления в системе стационарного состояния по характеру изменения энтропии за счет внутренних процессов.

**В термодинамике необратимых процессов
вводится понятие диссипативной функции β :**

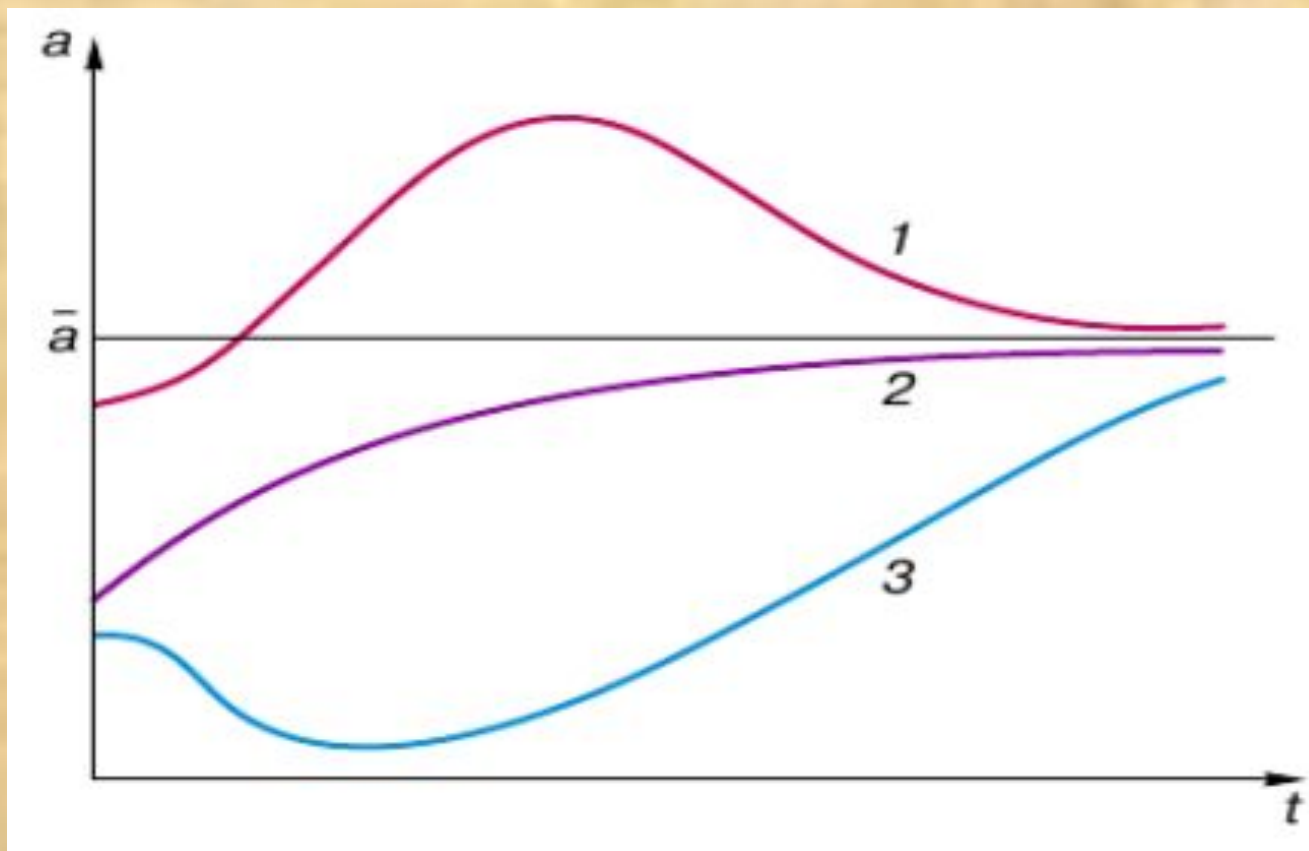
$$\beta(\sigma) = T * diS/dt = \sum I_i * X_i$$

Для необратимых процессов
 $\beta > 0$.

Для идеальных обратимых процессов $\beta = 0$.

Диссипативная функция, определяющая скорость возрастания энтропии в системе, в которой протекают необратимые процессы, является мерой рассеяния энергии системы в тепло. Чем больше величина диссипативной функции, тем быстрее энергия всех видов превращается в тепловую. Диссипативная функция также определяет возможность самопроизвольного протекания того или иного процесса: при $\beta > 0$ процесс возможен, при $\beta < 0$ — нет.

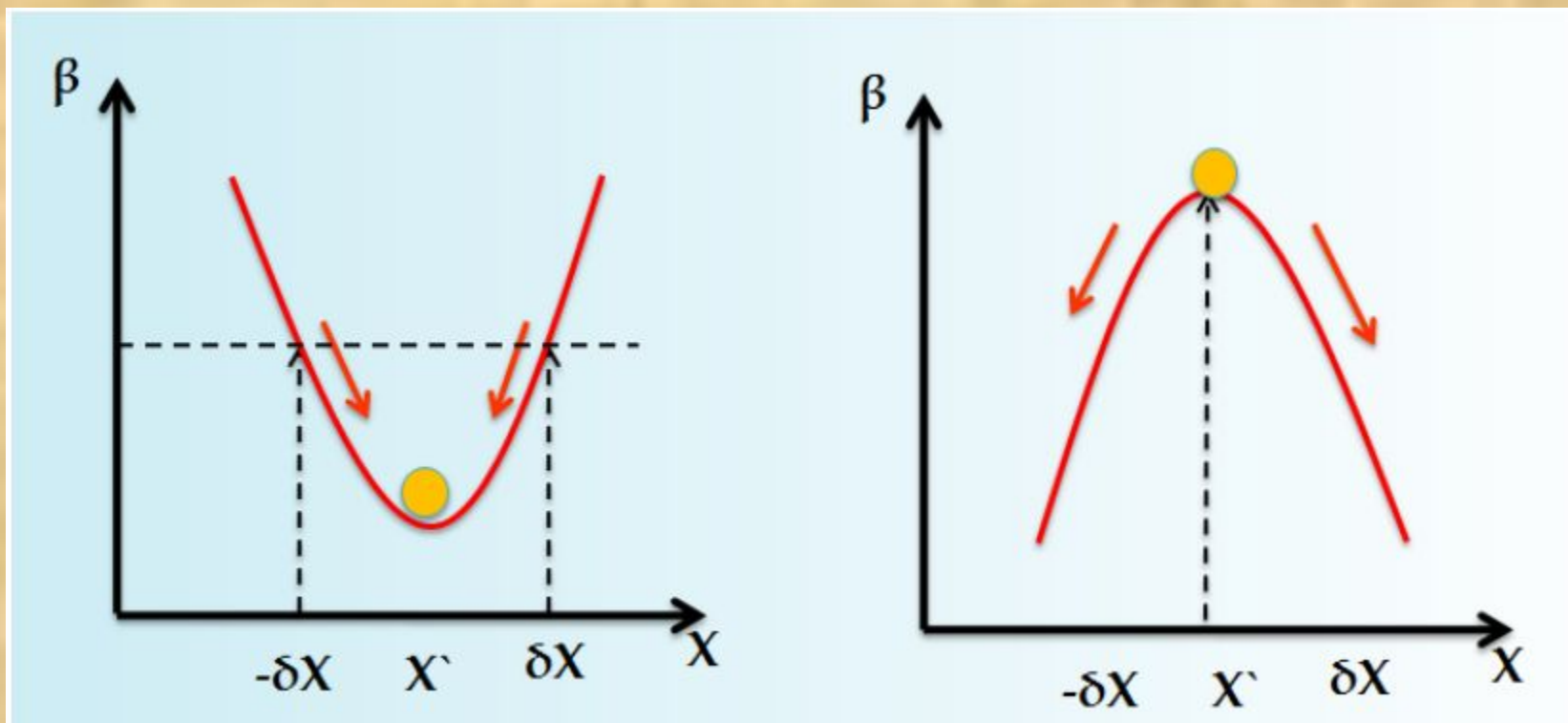
Второе начало термодинамики для открытых систем



Кривые переходов системы между уровнями стационарного состояния

Переходные кривые: 1 — овершут, 2 — монотонная, 3 — ложный старт

Стационарное состояние может быть устойчивым и неустойчивым. Функция диссипации используется в качестве критерия устойчивости стационарного состояния.



Функция диссипации при любом отклонении от устойчивого стационарного состояния растёт, при этом сила вызывающая стационарное состояние будет стремиться к одному значению X^* а функция диссипации β) к своему минимуму - второе выражение теоремы Пригожина. В случае неустойчивого стационарного состояния, система будет стремиться выйти из него и никогда не возвратится к исходному состоянию. При этом могут возникать новые стационарные состояния.

Рассмотрим систему, в которой одновременно происходят два сопряженных процесса: например, поток тепла J_1 , вызванный градиентом температур (движущей силой X_1), и поток вещества J_2 , вызванный разностью концентраций (движущей силой X_2). Вблизи положения термодинамического равновесия для них справедливы уравнения Онзагера:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2; \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \end{aligned}$$

Согласно соотношению (5.7.5), диссипативная функция в этом случае запишется в виде:

$$\beta = J_1X_1 + J_2X_2 > 0.$$

С учетом уравнений Онзагера и соотношения $L_{12} = L_{21}$ получаем:

$$\begin{aligned} \beta &= J_1X_1 + J_2X_2 = (L_{11}X_1 + L_{12}X_2)X_1 + (L_{21}X_1 + L_{22}X_2)X_2 = \\ &= L_{11}X_1^2 + (L_{12} + L_{21})X_1X_2 + L_{22}X_2^2 = \\ &= L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0. \end{aligned}$$

При установлении стационарного состояния когда потоки уравновешиваются мы получаем один из основных принципов неравновесной термодинамики линейных процессов(теорему П р и г о ж и н а): **при постоянных внешних условиях в системе, находящейся вблизи положения термодинамического равновесия в стационарном состоянии, скорость возрастания энтропии за счет внутренних необратимых процессов, определяемая величиной β , принимает постоянное минимальное, отличное от нуля положительное значение.**