

Лекція №2.

Тема: Термодинаміка рівноважних систем.

Термодинаміка – наука про перетворення енергії з одного вигляду в іншій. Предметом термодинаміки є розгляд загальних закономірностей перетворення енергії при її перенесенні у формі теплоти та роботи між тілами.

Термодинаміка не дає відповіді на питання – яка природа або механізм того або іншого явища. Вона досліджує виключно енергетичну сторону процесів і здатна відповісти на питання: чи можливе протікання даного процесу з погляду енергетики.

Визначимо деякі поняття, необхідні для термодинамічного аналізу живих об'єктів.

Термодинамічна система — це сукупність тіл, які можуть обмінюватися між собою енергією і речовиною, тобто між ними відбувається теплообмін і дифузія. Все, що не входить в систему, є її оточенням.

По взаємодії з оточенням, системи можна розділити на:

1. Ізольовані – немає обміну з оточенням;
2. Закриті (замкнуті) — обмінюються енергією, але не обмінюються речовиною;
3. Відкриті — обмінюються і енергією, і речовиною.

Природно, що живий організм є відкритою термодинамічною системою.

Центральним поняттям в термодинаміці є поняття енергії. Термодинаміка «цікавиться» величиною енергії, формами її перетворення в процесі життєдіяльності, пропорціями і співвідношеннями типів енергії.

Теплова енергія – сума кінетичної енергії теплового руху всіх атомів і молекул речовини. Теплова енергія таким чином пов'язана з температурою:

$$E=2/3kT,$$

де k – постійна Больцмана.

Іншими словами, енергія — міра певного виду руху матерії при її перетворенні з одного вигляду в іншій.

Жива система здатна отримувати речовину (а рослини і енергію) із зовнішнього середовища, а також витягувати енергію хімічних зв'язків і використовувати її для здійснення своїх функцій. Необхідною умовою цих процесів є наявність метаболізму, при якому живий організм можна вважати хімічною машиною. Оскільки метаболізм – це сукупність хімічних реакцій, то до більшості біохімічних перетворень застосовні методи класичної термодинаміки.

Класична термодинаміка.

Широко поширена думка, що класична термодинаміка не застосовна до аналізу біологічних систем. Проте, можна виділити досить велике число об'єктів і процесів, які задовільно описують класичну термодинаміку. Розгляд елементів класичної термодинаміки необхідний також для того, щоб зіставити її з термодинамікою відкритих систем. Багато понять (наприклад, енергія, ентропія) взагалі не можна визначити поза рамками класичної термодинаміки.

Класична термодинаміка вивчає системи, що знаходяться в стані рівноваги. Під цим станом розумітимемо такий, що не змінюється з часом. Основною умовою такого стану є відсутність градієнтів T , P , m . У свою чергу P , V , T та m є параметрами стану.

Важливим є поняття *оборотного рівноважного процесу*. Це такий процес, який протікає через ряд рівноважних станів, без втрат енергії у формі тепла, і у будь-який момент його можна обернути назад без витрат енергії ззовні. Наприклад, маятник без тертя – він може коливатися нескінченно довго.

Ясно, що такого роду процеси є ідеалізацією і в термодинаміку вводяться для того, щоб порівняти з реальними, показати ступінь відмінності реальних (нерівноважних) від ідеальних. Процеси в термодинамічних системах можуть відбуватися за різних умов. Ці умови в значній мірі впливають на протікання процесів: ізохорний – $V = \text{const}$, ізобарний, – $P = \text{const}$, ізотермічний – $T = \text{const}$.

Процеси в живих системах протікають при P і $T = \text{const}$. Такі процеси називаються ізобарно-ізотермічними.

Можна виділити завдання термодинамічного аналізу:

1. Конкретизувати поняття енергії.
2. Вказати яка частина енергії, запасена системою, може бути використана для підтримки різних функцій життєдіяльності, тобто здійснення роботи.
3. Підібрати або знайти таку функцію від параметрів системи, яка однозначно характеризувала б полягання і процеси в системі при накладенні зовнішніх обмежень (зокрема при P і $T = \text{const}$). Самостійний інтерес представляє питання: яка частина енергії при цьому може використовуватися для виробництва корисної роботи.

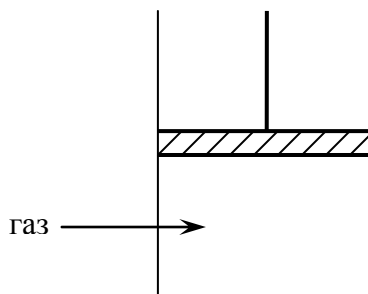
Функції, що володіють вищезгаданими властивостями, в термодинаміці називаються *функціями стану*. Основне завдання термодинамічного опису полягає в знаходженні функцій стану, а потім обчислення їх зміни при переході з одного рівноважного стану в інший.

Функція стану — будь-яка фізична величина, що має певне значення для кожного рівноважного стану. Прикладом такої функції є теплова енергія:

$$E = 2/3 kT = mv^2/2.$$

E — це результат миттєвого розподілу швидкостей молекул і не залежить від передісторії системи, тобто яким чином вона (система) прийшла в даний стан.

Розглянемо термодинамічну систему, що складається з газу і поршня.



Припустимо, що газ не обмінюється енергією з поршнем і поршень зафіксований. Тоді передана газу енергія (наприклад, у вигляді тепла) повністю перейде в так звану внутрішню енергію.

Внутрішня енергія – це сума кінетичної і потенційної енергії молекул (функція стану).

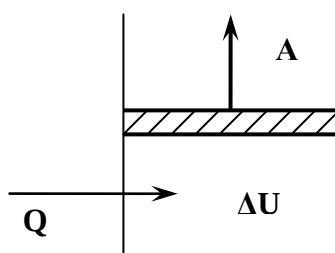
1-й закон термодинаміки для ізольованих систем: $U = \text{const}$, $\Delta U = 0$, оскільки система не обмінюється із зовнішнім середовищем (оточенням) ні енергією, ні речовиною.

У ізольованій системі повний запас енергії — величина постійна, можливо тільки її перетворення з одного вигляду в інший в еквівалентних співвідношеннях.

Завдяки такій ідеалізації (ізольована система) вдалося ввести поняття внутрішньої енергії. ΔU або dU позначають одне і те ж. Сама величина внутрішньої енергії нічого не дає. Як мінімум необхідно знати, яка частина внутрішньої енергії може бути перетворена в інші види енергії, тобто бути використана для здійснення роботи.

Робота – міра перетворення енергії з одного вигляду в інший, це форма передачі енергії одним тілом іншому при їх взаємодії, не залежна від зміни температури і не пов'язана з перенесенням речовини від одного тіла до іншого за рахунок різниці температур.

Розглянемо ту ж систему (газ і поршень).



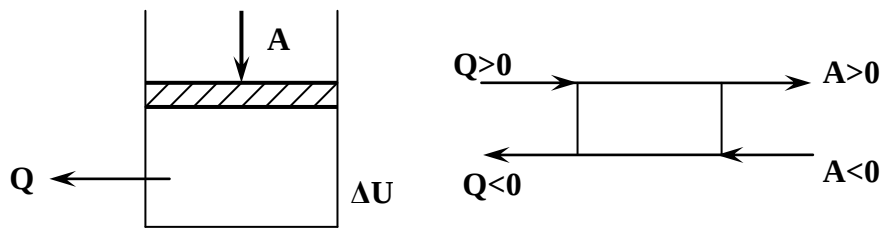
Система замкнута, тобто немає обміну речовиною. Якщо до системи підведемо тепло Q , то це приведе до зміни внутрішньої енергії ΔU і здійсненню роботи проти зовнішніх сил (в даному випадку проти сили тяжіння і тиску атмосфери). При цьому Q і A прийнято вважати із знаком «+», тобто система здійснює роботу над оточенням:

$$Q = A + \Delta U, \text{ або}$$

$$\Delta U = \pm A.$$

Знак « $\rightarrow$ » означає, що робота виконана системою проти зовнішніх сил, а знак « $+$ » – робота виконана над системою.

Здійснення роботи над системою призводить до зміни внутрішньої енергії та виділення тепла. Робота та енергія при цьому записуються із знаком « $-$ ». Компактно це можна зобразити у вигляді схем:



Поки не виявлено випадків невиконання 1-го закону термодинаміки в живих системах. Це підтверджується численними калориметричними вимірюваннями. Наприклад, кількість енергії, поглиненої за добу організмом разом з живильними речовинами, дорівнює виділеній теплоті. Звідси витікає, що енергія нізвідки не береться і нікуди не зникає. Вона переходить з однієї форми в іншу.

1-й закон термодинаміки дає кількісні співвідношення між різними формами енергії, але нічого не говорить про напрям, в якому відбуватиметься перетворення. Відповісти на це питання дозволяє **2-й закон термодинаміки**.

Є декілька еквівалентних формулювань 2-го закону термодинаміки: 1. Тепло не може мимоволі переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого; 2. Неможливо побудувати вічний двигун.

Суть 2-го закону термодинаміки полягає в тому, що всі процеси перетворення енергії протікають з розсіюванням частини енергії у вигляді тепла. Всі види енергії в організмі, так або інакше, перетворюються на тепло, яке вже не може бути використане для здійснення роботи і виводиться з організму. Наприклад, серце при скоротливій діяльності витрачає 7 % своєї енергії, а останні

93 % перетворюються на тепло. Але і ці 7 %, запасені у вигляді кінетичної енергії потоку крові, приблизно через 20 хвилин переходять в тепло. Враховуючи це, можна чіткіше визначити, які процеси вважаються оборотними, а які – ні.

Оборотні процеси характеризуються відсутністю переходу енергії в тепло, а необоротні – розсіюванням частини енергії в тепло. Мірою розсіювання тепла в оборотному ізотермічному процесі є **ентропія** (зміна):

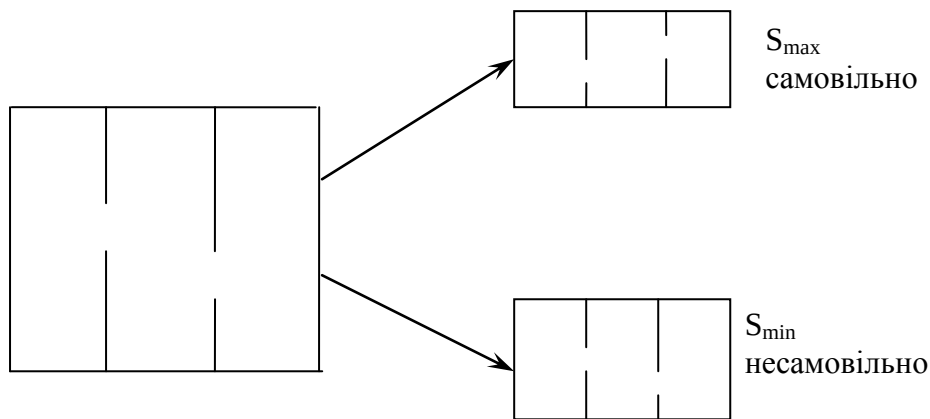
$$S = \frac{Q}{T} \text{ або } dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow$$

Підставимо dQ в 1-й закон термодинаміки: $dA = d(U - TS)$

$dU = dA + TdS$ (ізохорно-ізобарний процес) і позначимо dA як dF (dF – це вільна енергія Гемгольца, а TdS – зв'язана). dF – це частина внутрішньої енергії, яка може бути використана для здійснення роботи.

TdS – це та частина внутрішньої енергії, яка марно розсіюється у вигляді тепла.

Ентропія – міра розсіювання, деградації енергії, а також міра безповоротності процесу.



Проаналізуємо властивості ентропії $dS = Q/T$.

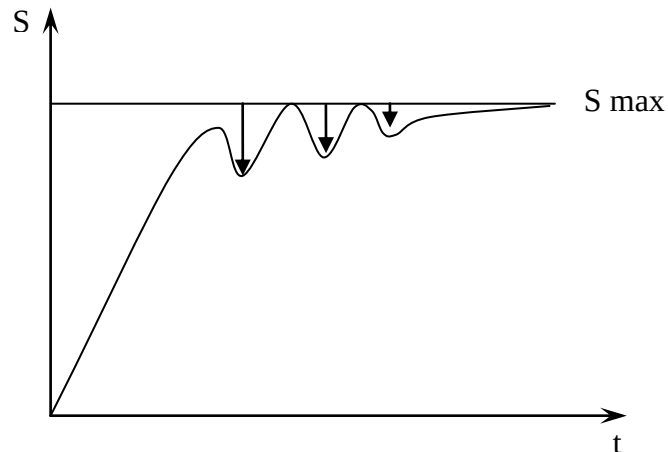
Якщо система ізольована, тобто $dQ = 0$, то $dS \geq 0$, конкретніше:

$dS > 0 \rightarrow$ реальний мимовільний процес;

$dS = 0 \rightarrow$ ідеальний оборотний процес.

У ізольованій системі ентропія зберігає своє значення для оборотних процесів, зростаючи при необоротних і досягаючи свого максимуму при термодинамічній рівновазі.

Згідно трактуванню Больцмана, ентропія – міра неупорядкованості в системі.



В результаті самовільних процесів ізольовані системи переходять в стан термодинамічної рівноваги, яка характеризується максимальною S . В рівновазі відбуваються флуктуації, що викликають локальне зменшення ентропії $dS < 0$. Але в системі виникають такі зміни, які повертають її назад в рівноважний стан з $S_{\max}$. Отже, прагнення ентропії до $S_{\max}$ є головним еволюційним принципом ізольованої термодинамічної системи.

Термодинамічна рівновага – це стан найбільшої деградованості системи. У такому стані система не може здійснювати роботу, тобто $F = \min$ ($dF=0$), а $S = \max$ ($dS=0$).

$$F = U - TS$$

Отже, згідно 2-у закону термодинаміки, необоротні процеси протікають у напрямі зростання ентропії. Але інтерес представляє «працездатність системи», тобто що може бути критерієм мимовільного протікання процесу, пов'язаного з виконанням роботи.

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S$$

Нехай система переходить із стану 1 в стан 2. Тоді:

$$\Delta U = F(2) + TS(2) - (F(1) + TS(1))$$

Згідно 1-го закону термодинаміки, $\Delta U = 0$, тоді $T S(1) > T S(2)$, тобто

$$S(1) > S(2) \Rightarrow F(1) < F(2), \text{ тобто } \Delta F < 0.$$

Але F є вільною енергією при $T = \text{const}$ (ізотермічний процес), а нас цікавить ізобарно-ізотермічний, оскільки в клітині зберігаються саме ці умови. Мірою вільної енергії в таких умовах є енергія Гіббса:

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

де H – ентальпія або теплоємність системи.

Введення енергії Гіббса G дозволяє приступити до термодинамічного аналізу біохімічних процесів.

Ентальпія. Закон Геса.

При фіксованому тиску P можна ввести замість внутрішньої енергії U нову функцію стану, яка добре описуватиме термодинамічну систему. Вона важлива для вивчення хімічних реакцій в клітині, що протікають при $P = \text{const}$. Робота по зміні об'єму V при постійному тиску P записується так:

$$A_p = P \Delta V, \quad \text{тоді}$$

$$Q = \Delta U + A = \Delta(U + PV) = \Delta H$$

Нова функція стану – ентальпія H (від гр. – нагріваю). Ентальпію називають теплоємністю системи в диференційній формі. Тоді:

$$dH = dU + p dV \text{ при } P = \text{const}.$$

Закон Геса: Тепловий ефект хімічної реакції Q не залежить від шляху реакції від початкових речовин до продуктів реакції, а визначається лише різницею ентальпій кінцевих і початкових продуктів:

$$Q = \Delta H = \sum_1 E_i R - \sum_2 H_i U$$

1 – сума ентальпій кінцевих продуктів;

2 – сума ентальпій початкових продуктів.

Вимірювання вільної енергії Гельмгольца в диференціальній формі.

Процеси в термодинамічних системах і стан системи описується через ряд термодинамічних потенціалів або функцій:

$$dF = dU - TdS - \text{ізохорно-ізотермічний процес, де } T \text{ і } V = \text{const.}$$

Зміна вільної енергії i , значить, максимальна корисна робота за рахунок цієї зміни виконується в живому організмі при ізобарно-ізотермічних процесах, коли T і $P = \text{const}$, і енергія ця називається вільною енергією Гіббса G (або ізобарно-ізотермічним потенціалом). Виразимо його в диференціальній формі:

$$dG = dH - TdS.$$

Нові термодинамічні потенціали дозволяють зробити ряд висновків:

1. Виконання корисної роботи при здійсненні необоротних процесів завжди супроводжується розсіюванням енергії, величину якої визначає TdS . Чим більше ця величина, тим більше необратим процес, тобто звідси витікає, що зміну ентропії характеризує безповоротність процесу. Тільки для абсолютно оборотних процесів розсіювання процесів відсутнє $TdS = 0$.

2. По величині і знаку зміни термодинамічного потенціалу можна судити про спрямованість процесів. Якщо в результаті певних процесів термодинамічні потенціали знижуються ($dF < 0$ і $dG < 0$), то такі процеси є мимовільними. Вони проходять з виділенням енергії і називаються екзергонічними. Процеси, які йдуть із збільшенням термодинамічних потенціалів ($dF > 0$ і $dG > 0$), мимоволі не йдуть. Такі процеси називаються ендерогонічними, вони вимагають поглинання додаткової енергії із зовнішнього середовища.

3. Досягши рівноваги термодинамічні потенціали прагнуть до лінійних значень: $F \rightarrow \min$, $dF = 0$. $G \rightarrow \min$, $dG = 0$.

Хімічний потенціал (μ_i) – зміна будь-якої термодинамічної функції U, H, F, G, віднесене до кількості молей речовини:

$$\mu_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} = \frac{\partial H}{\partial n_i} = \frac{\partial G}{\partial n_i} = \frac{\partial F}{\partial n_i}$$