

Лекція 6.

Тема: II закон термодинаміки у відкритих системах.

Будь-який процес, що протікає у відкритій термодинамічній системі, пов'язаний з виробництвом ентропії.

В цілому підтримка нерівноважних станів у відкритих системах можлива лише за рахунок створення в них потоків речовини та енергії, т.ч. відкритим системам властиві нерівноважні стани, параметри і властивості яких є функція часу. Для термодинамічного потенціалу G вільної енергії F це означає, що $G = (T, p, t)$; $F = (T, v, t)$.

Т.ч. співвідношення $dS = deS + diS$ матиме вигляд $\frac{dS}{dt} = \frac{deS}{dt} + \frac{diS}{dt}$.

Отримане співвідношення означає, що швидкість зміни ентропії системи $\frac{dS}{dt}$ дорівнює швидкості обміну ентропією між системою та навколишнім середовищем плюс швидкість виникнення ентропії. Член $\frac{deS}{dt}$, що враховує процеси обміну системи з середовищем, може бути і позитивним, й негативним, так що при $\frac{diS}{dt} > 0$ загальна ентропія системи може як зростати, так і убувати.

Позитивна величина $\frac{deS}{dt} > 0$ пов'язана із збільшенням ентропії системи в результаті обміну речовиною та енергією із зовнішнім середовищем. Негативна величина $\frac{deS}{dt} < 0$ відповідає тому, що відтік позитивної ентропії з системи в зовнішнє середовище перевищує приток позитивної ентропії ззовні, так що в результаті загальна величина балансу обміну ентропії між системою та середовищем є негативною. Очевидно, що за однієї і тієї ж умови $\frac{diS}{dt} > 0$ можливі наступні три стани:

1. $\frac{dS}{dt} > 0$ якщо $\frac{deS}{dt} > 0$ або якщо $\frac{deS}{dt} < 0$, але $\left| \frac{deS}{dt} \right| < \left| \frac{diS}{dt} \right|$;

$$2. \quad \frac{dS}{dt} < 0 \text{ якщо і } \frac{deS}{dt} < 0 \quad \left| \frac{deS}{dt} \right| > \left| \frac{diS}{dt} \right|;$$

$$3. \quad \frac{dS}{dt} = 0 \text{ якщо і } \frac{deS}{dt} < 0 \quad \left| \frac{deS}{dt} \right| = \left| \frac{diS}{dt} \right|.$$

Останній випадок відповідає встановленню в системі стаціонарного стану, при якому продукування ентропії в системі $\frac{diS}{dt}$ компенсується відтоком позитивної ентропії в зовнішнє середовище, так що загальна зміна ентропії дорівнює нулю:

$$dS = deS + diS; dt = \frac{dS}{dt} + \frac{deS}{dt} = \frac{diS}{dt} = 0$$

Аналіз загальних властивостей біологічних систем на основі даного рівняння допоміг пояснити зовнішню суперечність між поведінкою організмів і II законом класичної термодинаміки. Дійсно зростання і розвиток організмів супроводжуються ускладненням їх організації, а з погляду класичної термодинаміки виглядає як мимовільне зменшення ентропії живих систем, що, звичайно, явно суперечить II закону термодинаміки. Проте це суперечність лише здається, оскільки спрямування мимовільних процесів визначається збільшенням ентропії лише для ізольованих систем, а зовсім не для відкритих, якими є біологічні системи.

У реальних умовах розвиток організмів, що супроводжується зменшенням загальної величини їх ентропії відбувається за умови $\frac{deS}{dt} < 0$ та $\left| \frac{deS}{dt} \right| > \frac{diS}{dt}$ за рахунок того, що в інших ділянках зовнішнього середовища йдуть зв'язані процеси з утворенням позитивної ентропії.

Загальний енергообмін земних організмів можна спрощено представити як утворення в процесі фотосинтезу складних молекул вуглеводів із CO_2 та H_2O з подальшою деградацією продуктів фотосинтезу в процесах дихання. Саме цей енергообмін забезпечує існування та розвиток як окремих організмів – ланок в круговороті енергії, так і життя на Землі в цілому. З цієї точки зору, зменшення ентропії живих систем в процесах їх життєдіяльності обумовлене зрештою

квантами світла фотосинтезуючих організмів, що, однак з лишком компенсується утворенням позитивної ентропії в ядерних реакціях на Сонці. Цей принцип відноситься і до окремих організмів, для яких надходження ззовні живильних речовин, що несуть приток «негативної» ентропії, завжди зв'язано з продукуванням позитивної ентропії при їх утворенні в інших ділянках зовнішнього середовища, так що сумарна зміна ентропії в системі організм + зовнішнє середовище завжди позитивне. Таке ж зменшення ентропії в частині клітини, де йде біохімічний синтез, відбувається за рахунок надмірного збільшення ентропії в інших частинах організму або середовища.

Зменшення ентропії живих систем в ході споживання харчових продуктів та енергії Сонця одночасно призводить до збільшення їх вільної енергії. Приток «негативної» ентропії ззовні не слід безпосередньо пов'язувати лише із збільшенням організованості живих структур та з втратою «організованості» живильних речовин, що поглинаються. Саме деградація останніх, і веде до звільнення необхідною організму вільної енергії. Таким чином, потік негативної ентропії необхідний компенсації процесу виникнення позитивної ентропії і спаду вільної енергії в клітині в результаті мимовільних реакцій метаболізму. По суті, мова йде про кругообіг та перетворення вільної енергії, за рахунок якої підтримується функціонування живих структур.

Клітина – відкрита система. Баланс ентропії виражається співвідношенням $\Delta S = \Delta iS + \Delta eS$. Будемо рахувати для простоти клітину сферою з радіусом r . Виробництво ентропії ΔiS в середині клітини пропорційно її об'єму $\frac{4}{3} \pi r^3$, відтік ентропії з клітини ΔeS пропорційний площі її поверхні $4\pi r^2$. Отже $\Delta S = A \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 - B \cdot 4\pi r^2$, де A і B – відповідні розмірні множники.

Клітина росте, r збільшується. При $r = 3 \frac{B}{A}$ досягається стаціонарний стан $\Delta S = 0$.

При менших значеннях $r \Delta S < 0$, відтік ентропії перевищує її виробництво і клітина може рости. Проте при $r > 3 \frac{B}{A}$, $\Delta S > 0$, тобто в клітині накопичуються

речовини з надмірною ентропією, і вона перегрівається. Тому при $r = 3 \frac{B}{A}$

клітині потрібно розділитися, інакше вона загине. Об'єм при цьому не міняється, а поверхня зростає. Радіуси дочірніх клітин, що виникли в результаті ділення, рівні:

$$r' = \frac{r}{\sqrt[3]{2}} \text{ оскільки } r^3 = 2r'^3.$$

$$\text{Отже, } \Delta S = A \cdot \frac{8}{3} \pi r'^3 - 2B \cdot 4\pi r'^2 \quad \text{і при } r = 3 \frac{B}{A} \quad (r' = 3 \frac{B}{A\sqrt[3]{2}}) \quad \text{отримуємо}$$

$$\Delta S = 36\pi \frac{B^3}{A^3} (1 - \sqrt[3]{2}) < 0.$$

В результаті ділення відтік ентропії перевищує її виробництво в $\frac{|\Delta_e S|}{\Delta_i S} = \sqrt[3]{2} = 1.26$ раз.

Межі застосування класичної термодинаміки.

Класична термодинаміка задовільно описує і пояснює загальні закономірності процесів енергообміну (метаболізму): окислювально-відновні реакції, синтез та гідроліз макроергічних з'єднань, транспорт речовин та іонів через мембрану, утилізацію енергії світла при фотосинтезі.

Класична термодинаміка підходить також для опису існування та функціонування «повільно змінюваних» елементів живого: біологічних макромолекул, мембран, клітинних органел.

Обмеженість класичної термодинаміки полягає в тому, що вона задовільно може описати еволюцію системи від нерівноважного стану до термодинамічної рівноваги. Якби система існувала б згідно законам термодинаміки, вона була б в змозі зробити тільки один «життєвий цикл», тобто еволюціонувала б від свого початкового стану до термодинамічної рівноваги. На насправді цього ніколи не спостерігається. Існування живої системи можливе тільки завдяки тому, що вона є відкритою термодинамічною системою.

Термодинаміка необоротних процесів.

У відкритих системах відбувається безперервно обмін енергією та речовиною із зовнішнім середовищем. У таких системах замість термодинамічної рівноваги встановлюється стаціонарний стан.

Стаціонарний стан властивий не тільки внутрішньому середовищу організму, але і всім його клітинам, які характеризуються постійністю концентраційних, осмотичних, електричних градієнтів та інших фізико-хімічних показників.

Схожість стаціонарного стану і термодинамічної рівноваги полягає в тому, що параметри системи не міняються ні в тому, ні в іншому випадках. Але постійність параметрів при стаціонарному стані досягається не в результаті відсутності всяких направлених процесів, як при термодинамічній рівновазі, а в результаті того, що, процеси протікають, але швидкості і спрямування цих процесів постійні і взаємноврівноважені.

Відмінності стаціонарного стану та термодинамічної рівноваги.

Термодинамічна рівновага	Стаціонарний стан
<u>Приклади:</u> закритий посуд, частину якого займає рідина, а частина – пара. Відсутність потоків речовин в середу і з середовища. Не потрібна витрата вільної енергії для підтримки рівноваги. Вільна енергія та працездатність системи дорівнюють нулю. Ентропія в системі дорівнює максимальному значенню. Відсутність градієнтів в системі.	<u>Приклади:</u> свічка, що горить, гасниця, що горить, живий організм. Постійний приток речовин в систему і видалення продуктів реакції. Потрібна постійна витрата вільної енергії для підтримки рівноваги. Вільна енергія та працездатність системи постійні і не дорівнюють нулю. Ентропія в системі постійна і не дорівнює максимальному значенню. Наявність постійних градієнтів в системі.

Зрозуміти живі системи – означає зрозуміти, чому вони існують і як вони регулюються. Відповідь на перше питання дає термодинаміка, а на другий – кібернетика.

Сила термодинамічного підходу полягає в тому, що, з одного боку, для термодинамічного аналізу не потрібно знати конкретні молекулярні механізми, а з іншого боку – при аналізі будь-яких молекулярних та кінетичних механізмів термодинаміка накладає обмеження на можливість або неможливість цих процесів.

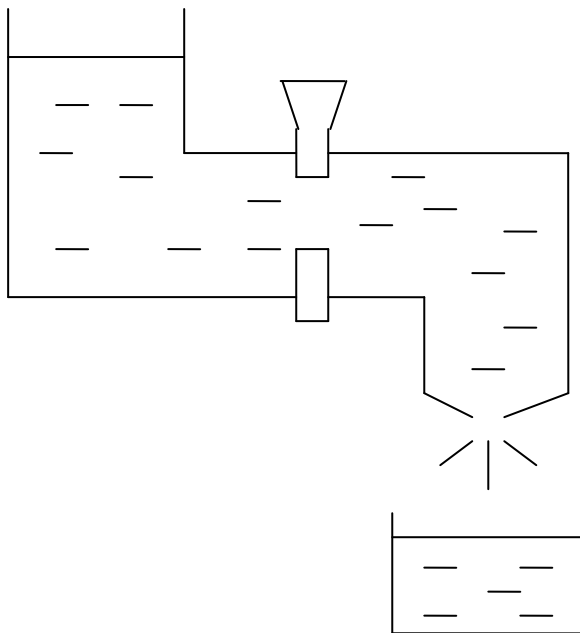
Діалектику термодинамічних та не термодинамічних характеристик можна показати на прикладі будови та розмірів звичайної клітини. Наприклад, те, що клітина має довгасту та сплюснуту форму пояснюється тим, що наявність такої форми забезпечує максимальне поверхнево-об'ємне співвідношення, що, у свою чергу, забезпечує максимальний потік ентропії через поверхню. З іншого боку, структурна організація клітини і певне впорядковування біохімічних реакцій націлені на підтримку оптимальних термодинамічних характеристик системи. Клітина є термодинамічною системою, що складається з численних відкритих підсистем, окремих функціональних одиниць.

Для узагальнення термодинамічних міркувань розглянемо наступну модель: нехай є відкрита нерівноважна термодинамічна система; ізолюємо її. Система еволюціонуватиме до свого фінішного рівноважного стану. Ця еволюція може відбуватися як зворотньо, так і незворотньо – мимоволі.

Рівноважний стан – це такий стан, при якому зміна будь-якого параметра дорівнює нулю. Класична термодинаміка, розглядає перехід з одного стану в інший, не розглядаючи часу цього переходу, тобто не цікавлячись часом взагалі. Зворотний процес – це межа, з якою можна порівнювати характеристики довільного необоротного процесу. Чим більше незворотність процесу, тим сильніше система прагнути до мимовільної зміни. Т.ч. еволюція ізолюваної системи може бути описана однією функцією – ентропією. Якщо система замкнута, то функцією, що описує еволюцію і стан термодинамічної

системи, є в загальному випадку $f(s)$. Зокрема, для біологічної системи – це енергія Гібса.

Класичну термодинамічну модель можна представити наступним чином: уявимо посуд з рідиною, який має відвідну трубку з краном.



Термодинаміка говорить, що рано чи пізно рідина переллється з верхньої судини в нижню, і на якому рівні вона встановиться в нижній судині. Термодинаміка говорить, що рідина тече вниз, а не вгору. Але рано або пізно? На це питання термодинаміка не відповідає. В даному випадку швидкість протікання рідини залежить від повороту крана. Якщо кран закритий, положення верхньої рідини термодинамічно нерівноважно, її енергія підвищена в порівнянні з рівноважною. Проте, ця нерівновага може зберігатися необмежено довго.

Таким чином, головним внеском класичної термодинаміки в опис процесів в біологічних системах є використання поняття ентропії. Слід зазначити, що у відкритих термодинамічних системах, що знаходяться в

нерівноважному стані, можуть бути окремі підсистеми, що знаходяться в рівноважному стані.

Основним положенням лінійної нерівноважної термодинаміки відкритих систем є представлення ентропії у вигляді: $\Delta S = \Delta S_i + \Delta S_e$. Кінцевим фінішним станом системи в цьому випадку є стаціонарний стан, який характеризується постійністю в часі термодинамічних параметрів. Система може знаходитися в стаціонарному стані, тільки перебуваючи під дією зовнішніх сил. Порядок в живій системі створюється та підтримується тільки за рахунок збільшення хаосу поза нею.

У стаціонарному стані характеристики системи не залежать від часу, це означає, що повна ентропія системи не міняється. В той же час в нерівноважній системі вона весь час виникає, тобто раз є нерівні нулю потоки й сили, то відмінно від нуля й σ . Повна ентропія не буде змінюватися, якщо в систему весь час поступатиме негативна ентропія, яка буде компенсувати її виробництво в системі. Тобто негативна ентропія означає, що з середовища поступає менше, ніж віддається назад в середовище за той же проміжок часу. Організм разом з негативною ентропією харчується ще й позитивною енергією.

Критерієм знаходження системи в стаціонарному стані є виконання теореми Пригожина. Т.ч. термодинамічні міркування описують тільки ті процеси, які прагнуть привести біологічну систему через ряд динамічних станів до рівноваги.

Термодинаміка описує тільки ті сили та викликані ними процеси, які призводять зрештою до стану термодинамічної рівноваги.

Кажучи про стаціонарний стан, вважали однією головною умовою його існування обмін речовиною та енергією між системою і середовищем, але не враховували механізму цього обміну. Щоб утримати потоки на постійному рівні (тобто зберегти стаціонарний стан), потрібно фіксувати інтенсивні змінні системи (заряди, концентрації). Для виконання цієї умови в біологічних системах існують численні транспортні системи, серед яких особливої важливості набувають системи активного транспорту. Слід зазначити, що

системи транспорту описуються апаратом нелінійної рівноважної термодинаміки, тобто вони протікають під термодинамічним контролем.

Співвідношення взаємності Онзагера.

Якщо одночасно протікає декілька необоротних процесів, то у відкритій нерівноважній системі ці процеси виявляються зв'язаними один з одним. Це означає, що потік, що характеризує даний процес, залежить і від сил, що визначають і решту процесів.

Допустимо, що в системі є 2 потоки – потік тепла (Φ_1) та дифузійний потік маси (Φ_2) – і дві узагальнені сили – різниця температур (X_1) та різниця концентрацій (X_2). Згідно Онзагера, у відкритій системі кожен потік залежить від всіх наявних сил і навпаки, тобто

$$\Phi_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2; \Phi_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \text{ де}$$

L_{12} та ін. – коефіцієнти пропорційності між потоком 1 і силою 2 і т.д.

Ці рівняння – феноменологічні рівняння Онзагера – вказують на залежність вхідних та вихідних потоків як від зв'язаних, так і від незв'язаних сил. Наприклад, Φ_1 залежить не тільки від X_1 , але і від X_2 . Поблизу рівноваги, як показав Онзагер, внесок від X_2 в незв'язаний цій силі потік Φ_1 дорівнює внеску від сили X_1 відповідно в потік Φ_2 , тобто $L_{12} = L_{21}$.

Формулюючи це твердження по-іншому, можна сказати, що рівність $L_{12}=L_{21}$ означає, що рівна дія викликає рівну у відповідну реакцію. Наприклад, гальмуюча дія, на який впливає рухомий розчинник на розчинену речовину, дорівнює опору, на який впливає розчинена речовина на розчинник.

Попарна рівність перехресних коефіцієнтів (співвідношення взаємності Онзагера) значно спрощує вирішення систем рівнянь.

Сполучення потоків означає, що потоки самі по собі неможливі, такі, що супроводжуються підвищенням вільної енергії, можуть виявитися можливими за рахунок інших сил. Критерієм можливості сполучення потоків в системі є позитивне значення дисипативної функції σ :

$$\sigma = \frac{T}{V} \cdot \frac{dS}{dT} \geq 0, \text{ де}$$

T – абсолютна температура;

V – об'єм системи;

$\frac{dS}{dT}$ – швидкість продукції ентропії.

Термодинаміка показує, що якщо система нерівноважна, але близька до рівноваги, то σ може бути представлена сумою добутків узагальнених потоків Φ_i та узагальнених сил X_i , тобто сумою потужностей $(\Phi_i X_i)$ процесів:

$$\sigma = \sum \Phi_i X_i \geq 0.$$

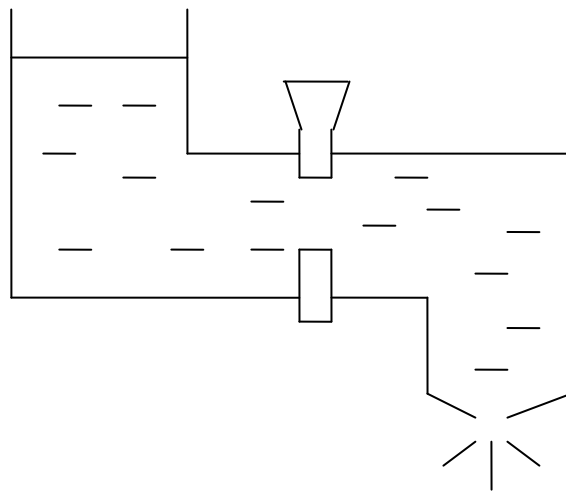
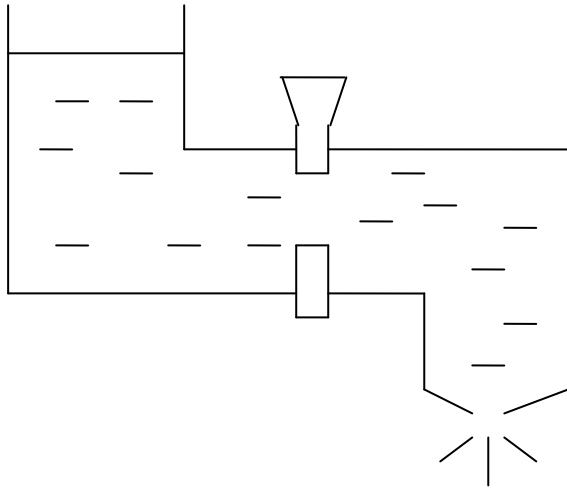
Вказані співвідношення в лінійній нерівноважній термодинаміці є аналогом механізму зв'язаності в класичній термодинаміці. У класичній термодинаміці мимоволі не можуть протікати процеси, для яких $\Delta G > 0$. Також в лінійній нерівноважній термодинаміці мимоволі не можуть протікати процеси, для яких $\sigma > 0$.

Теорема Пригожина.

Для термодинаміки взагалі і термодинамічних необоротних процесів зокрема дуже важливим є критерій еволюції систем до свого «фінішного» стану. У класичній термодинаміці таким критерієм є досягнення мінімуму функції стану (зокрема енергії Гібса). Критерій еволюції системи в класичній термодинаміці полягає в тому, що ентропія для необоротних процесів в ізольованій системі прагне до максимальної величини (критерій Клаузіуса). У термодинаміці лінійних необоротних процесів доводиться, що стаціонарний стан може бути охарактеризоване наступним принципом (**теорема Пригожина**): у стаціонарному стані при фіксованих зовнішніх параметрах швидкість продукції ентропії в системі постійна за часом і мінімальна по величині.

Стаціонарний стан можливий лише у відкритій системі. Це свого роду «проточна рівновага». У стаціонарному стані відкрита система володіє рядом особливостей.

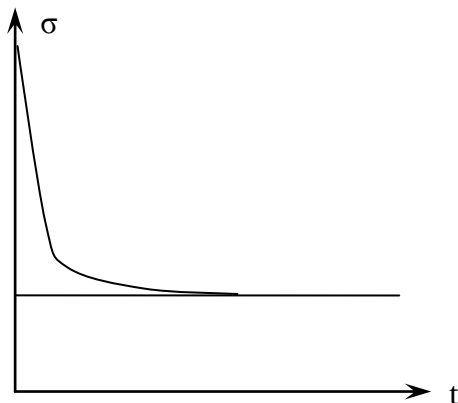
Представимо відкриту термодинамічну систему наступною моделлю.



Дана модель – проточна. Якщо система ізольована, то кінцевим результатом є рівень рідини в нижній судині і не залежить від отвору крана (отвір крана – це потік). Отвір крана впливає лише на швидкість процесу, а не на результат. Іншими словами, в кінці кінців, судина заповниться рідиною. У відкритій системі отвір крана визначає не тільки швидкість, але й рівень рідини в судинах, тобто результат процесу.

Як показав Прігожін, якщо стаціонарний стан відкритої системи близький до рівноважного, функція дисипації має мінімум. Іншими словами, продукція ентропії в стаціонарному стані найменша в порівнянні з іншими станами системи. Це означає, що при наближенні до стаціонарного стану функція

дисипації зменшується: $\frac{d\sigma}{dt} < 0$, і, нарешті, набуває найменшого значення, при якому $\frac{d\sigma}{dt} = 0$.



Стаціонарний стан стійкий, лінійна система мимоволі його не покидає. Так поводить ся проточна система, зображена на малюнку, – при даних отворах кранів встановлюються постійні рівні рідини в судинах – поки рідина тече.

Принцип Ле-Шательє – Брауна.

Стійкість стаціонарного стану.

Системи в термодинамічній рівновазі або в стаціонарному стані є стійкими. У рівноважній термодинаміці відомий **принцип стійкості Ле-Шательє**: всяка система, що знаходиться в стані хімічної рівноваги та відхилилася від цього стану під впливом зовнішнього впливу, буде прагнути мимоволі повернутися в рівноважний стан за рахунок зміни параметрів в напрямі, протилежному тому, який викликав вплив.

Якщо система чого-небудь відхилитися від стаціонарного стану, то через прагнення системи до мінімального виробництва ентропії, в ній наступлять внутрішні зміни, які наблизять систему до стаціонарного стану. Це властивість стаціонарної системи називається аутостабілізацією, а положення – принцип Ле-Шательє-Брауна. Він є розширенням принципу Ле-Шательє на необоротні реакції.