

4. ТЕРМОДИНАМІКА БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ

Термодинаміка – розділ фізики, що вивчає різні форми *енергії*, засоби її передачі і перетворення з одних форм і видів в інші. Термодинаміка досліджує макроскопічні системи, до яких можна застосувати поняття температури, тиску і т.д. Термодинаміка заснована на кількох загальних законах, які є універсальними і базуються на досягненнях багатьох наук. Основні закони термодинаміки є спільними для живої і для неживої природи.

Термодинаміка широко використовує поняття *термодинамічної системи (ТДС)*, якою вважають будь-яке тіло або об'єднання декількох тіл, відокремлені реальними або уявними границями від навколишнього середовища. Прикладами живих ТДС можуть служити клітина, серце, організм, біосфера і т.д. Існує три типи термодинамічних систем, в залежності від типу взаємодії з навколишнім середовищем.

Ізольована система не обмінюється енергією або речовиною з навколишнім середовищем. Такі системи не існують в реальних умовах, але уявлення про них використовують для розуміння основних законів термодинаміки.

Закрита система може обмінюватися з зовнішнім середовищем енергією, але не речовиною. Приклади: закрита посудина з рідиною, батарея опалення і т.п.

Відкрита система обмінюється з зовнішнім середовищем як енергією, так і речовиною. Приклади: живі ТДС, відкрита посудина з рідиною.

Параметри стану термодинамічних систем

Термодинаміка описує стан ТДС за допомогою прямих вимірювань макроскопічних змінних величин, які називаються *параметрами стану*. Це температура, об'єм, тиск, хімічний склад, концентрація і т.п. Стан ізольованої системи в умовах, коли параметри її стану не змінюються, називається *термодинамічною рівновагою*. Він є абсолютно стабільним і може існувати протягом необмеженого періоду часу. При виведенні ізольованої системи із термодинамічної рівноваги, система мимовільно повертається в цей стан.

Поняття внутрішньої енергії, роботи і теплоти

Надзвичайно важливими поняттями термодинаміки є *енергія, робота і теплота*.

Енергія, в широкому сенсі, визначає здатність термодинамічної системи здійснювати роботу. Існують різні форми енергії: механічна, електрична, хімічна і т.п., а її видами є кінетична і потенціальна енергія.

Внутрішня енергія системи – це загальна кінетична і потенціальна енергія всіх атомів молекул даної системи.

Загальна енергія системи представляє собою суму її внутрішньої енергії та кінетичної і потенціальної енергії системи як цілого.

Енергія може зберігатися і передаватися системою. Вона також може бути перетворена з однієї форми (виду) в іншу.

Існує два засоби передачі енергії: теплота і робота.

Теплота – енергія, що передається системою або системі за рахунок різниці температур. Існує декілька механізмів передачі теплоти: теплопровідність (кондукція), тепломасоперенос (конвекція) і теплове випромінювання.

Теплопровідність відбувається між об'єктами при їх безпосередньому контакті. Вона є результатом зіткнення молекул, протягом якого вони передають енергію одна одній.

Конвекція – перенесення теплоти від одного об'єкта до іншого за допомогою руху газу або рідини.

Теплопровідність і конвекція потребують присутності речовини між об'єктами, які передають теплоту один одному. Теплота також може переноситися і через вакуум за допомогою *випромінювання*. В цьому випадку теплота переноситься електромагнітними хвилями.

Робота, яку здійснює система або яка вчиняється над системою – ще один засіб передачі енергії. Можна навести багато прикладів, коли в результаті роботи система отримує енергію. Так, енергія газу в циліндрі підвищується при стисканні його поршнем. Різні типи роботи здійснюються біологічними системами. М'язи виконують механічну роботу. Електрична робота в клітинах полягає в перенесенні заряджених частинок (іонів).

Закони термодинаміки отримали назву *начала*. Вони є узагальненням досліджень багатьох природничих наук.

Перше начало термодинаміки

Перше начало термодинаміки виражає універсальний закон збереження енергії: загальна енергія в ізольованій системі залишається постійною і не змінюється в часі. Кількість енергії зберігається при переході

з однієї форми в іншу.

Перше начало термодинаміки виключає існування вічного двигуна першого роду – машини, яка могла би виконувати роботу, не споживаючи енергії.

Для неізолюваної ТДС перше начало термодинаміки встановлює зв'язок між змінами в системі кількості теплоти ΔQ , роботи ΔA і внутрішньої енергії системи ΔU :

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta A$$

Це рівняння є математичним виразом першого закону термодинаміки для неізолюваних систем: зміни внутрішньої енергії системи дорівнюють сумі змін в ній кількості теплоти і роботи.

Всі складові рівняння можуть бути позитивними і негативними. Так, $\Delta Q > 0$, коли система отримує теплоту, $\Delta Q < 0$, коли система віддає теплоту. $\Delta A > 0$, коли над системою виконують роботу, $\Delta A < 0$, коли система виконує роботу.

Перше начало термодинаміки та біологічні системи

В XIX столітті було доведено експериментальним шляхом, що енергетичні процеси, які відбуваються в біологічних системах, підпорядковані першому началу термодинаміки. Прийом їжі забезпечує біологічні системи енергією, яка використовується для виконання різних функцій організму і запасується для подальшого використання.

Енергія звільняється з поживних речовин в ході процесу біологічного окислення. Це складний і багатоступінчастий процес. Енергія поживних речовин використовується в клітинах – для синтезу *макроергічних сполук*, таких як *аденозинтрифосфат* (АТФ) та інші. Вони використовуються як джерело енергії для здійснення різноманітних функцій клітини.

Поживні речовини окислюються до кінцевих продуктів, які виводяться з організму. Наприклад, вуглеводи окислюються в організмі до діоксиду вуглецю (CO_2) і води:



Енергія, що виділяється при спалюванні одного грама глюкози в цій реакції, дорівнює 4,1 кілокалорій. В організмі людини окислення характеризується таким самим тепловим ефектом, не зважаючи на те, що проходить в декілька етапів. Це пояснює принцип Гесса, який заснований на

першому началі термодинаміки: тепловий ефект багатоступеневих хімічних реакцій не залежить від їх проміжних ступенів, а визначається тільки ентальпією початкових і кінцевих речовин.

Однакові продукти окислення глюкози та інших споживних речовин в організмі і при спалюванні свідчать про те, що в обох випадках виділяється однакова кількість енергії. Це дає можливість визначати енергетичну цінність споживних речовин методом *калориметрії*.

Калориметр – прилад, який дозволяє виміряти кількість теплоти, що виділяється при їх спалюванні. За допомогою калориметрії встановлено, що при окисленні одного грама вуглеводів виділяється в середньому 4,1 ккал, білків – 4,1 ккал, жирів – 9,3 ккал енергії.

Для визначення витрат енергії організмом у процесі життєдіяльності застосовується *біокалориметрія*. Кінцевим продуктом всіх перетворень енергії в біологічних системах є теплота. При окисленні поживних речовин в організмі не вся енергія акумулюється в АТФ. Частина її перетворюється в *первинно-розсіяну теплоту*. Енергія, акумульована в макроергічних зв'язках АТФ, у процесі використання її клітинами переходить у *вторинно-розсіяну теплоту*. У зв'язку з цим всі енергетичні витрати людини (якщо вона не виконує зовнішньої роботи) можна визначити, вимірявши загальну кількість теплоти, що виділяється.

Біокалориметрію в 19 столітті проводили за допомогою великих камер, обладнаних теплоізоляцією, де перебували люди або піддослідні тварини (рис. 4.1). Камери мали систему життєзабезпечення і містили прилади для вимірювання теплоти, що виділяється.

Експерименти, проведені методом *прямої біокалориметрії*, показали, що кількість енергії, яка надходить в організм з їжею, дорівнює кількості енергії, що виділяється у вигляді теплоти. Метод прямої біокалориметрії занадто складний і тому в даний час майже не застосовується.

На сьогоднішній день в разі необхідності визначити енерговитрати людини використовують *непряму біокалориметрію* (рис. 4.2). Для цього використовують прилади, які називаються *метаболіметрами*. Вони дозволяють вимірювати об'єм кисню, який споживає людина протягом дослідження. На підставі цього проводиться розрахунок витрат енергії, необхідної для забезпечення життєдіяльності.

Для діагностики захворювань щитоподібної залози та деяких інших

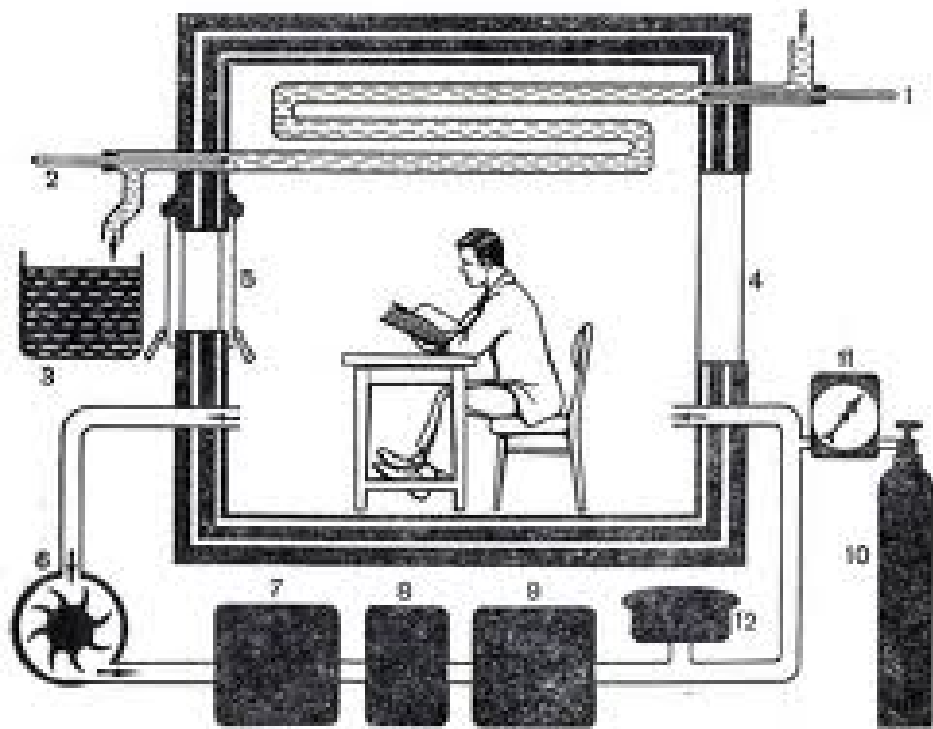


Рис. 4.1 Пряма біокалориметрія: 1–3 – проточна вода, яка поглинає виділену людиною теплоту; 6 – 11 – система для очищення повітря і подачі кисню



Рис.4.2 Непряма біокалориметрія

органів має значення *основний обмін* – лабораторний показник, який

відображає енергетичні витрати організму в умовах найбільш економного режиму життєдіяльності. Людина під час дослідження цього показника має знаходитись в положенні лежачи, бути в стані м'язового і психоемоційного спокою, через 12 годин після прийняття їжі, в умовах температурного комфорту.

Ергометрия – дослідження енергетичних витрат людини з урахуванням її діяльності (розумової або фізичної).

Друге начало термодинаміки

Перше начало термодинаміки констатує збереження енергії в процесі перетворення її з однієї форми в іншу, однак не стосується можливих його напрямків. Це питання вирішує друге начало термодинаміки, яке накладає певні обмеження на процеси, які можуть відбуватися в термодинамічних системах.

Відомо кілька формулювань другого начала термодинаміки:

1). Теплота не може мимовільно переходити від менш нагрітого до більш нагрітого тіла (*формулювання Клаузіуса*, рис. 4.3).

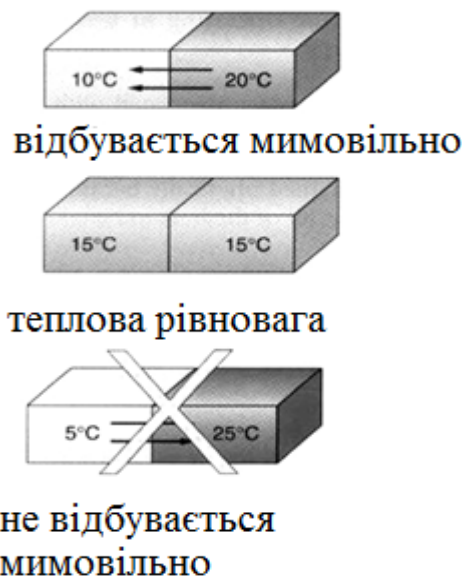


Рис. 4.3. Передача теплоти згідно з другим началом термодинаміки

2). Неможливо сконструювати періодично діючу машину, єдиним результатом дії якої було би виконання механічної роботи внаслідок охолодження теплового резервуара (*формулювання Кельвіна*).

Другий закон термодинаміки свідчить, що будь-яка форма енергії може

повністю перейти в теплоту, однак теплота перетворюється в інші форми енергії лише частково. У процесі перетворення теплоти в роботу частина її неминуче розсіюється. Теплові двигуни завжди мають коефіцієнт корисної дії менший, ніж 100%.

Всі реальні термодинамічні процеси (фізичні, хімічні, біологічні) протікають з розсіюванням частини енергії у вигляді теплоти. Це робить реальні процеси *незворотними*. Протилежні процеси, при яких і термодинамічна система, і навколишнє середовище повернулися б повністю в початковий стан, неможливі без додаткової витрати енергії ззовні.

Ентропія

Для характеристики незворотного розсіювання енергії у вигляді теплоти використовують функцію стану термодинамічної системи, яка називається *ентропією* S (з грец. «перетворення»). Зміна ентропії системи dS дорівнює відношенню кількості теплоти dQ , яка входить або залишає систему, до її абсолютної температури T (рис. 4.4):

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

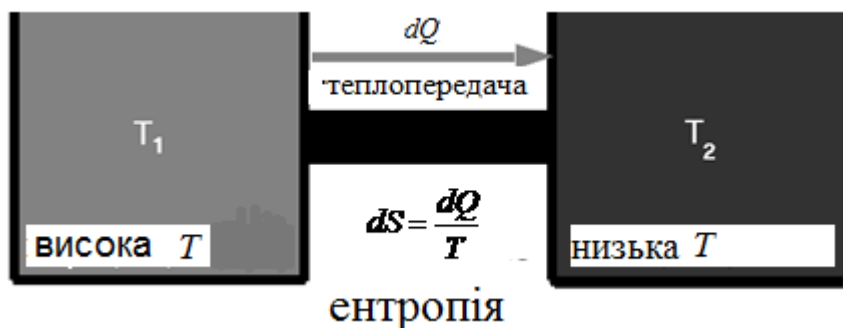


Рис. 4.4. Зміна ентропії в результаті перенесення теплоти

В ізольованих системах мимовільно можуть відбуватись тільки такі процеси, які супроводжуються збільшенням ентропії. Ентропія ізольованої системи не може мимовільно зменшуватися.

Фізичний сенс ентропії можна зрозуміти за допомогою статистичних уявлень. Кожному стану системи можна приписати деяку термодинамічну ймовірність. Вона тим більша, чим менш упорядкованим і більш випадковим є такий стан. *Термодинамічна ймовірність* (W) - це число мікростанів, які

реалізують даний макростан системи.

Величина ентропії системи S пропорційна логарифму її термодинамічної ймовірності W . Ця закономірність виражається рівнянням Больцмана: $S = k \ln W$ k - константа Больцмана.

Кожна система прагне перейти мимовільно від більш упорядкованого стану до менш впорядкованого стану, який є статистично більш ймовірним. При цьому збільшується її ентропія (рис. 4.5).

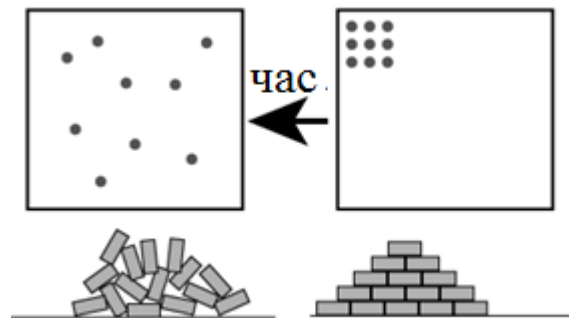


Рис. 4.5. Спонтанний перехід системи від упорядкованого стану до менш впорядкованого стану

Термодинамічні потенціали

Термодинамічні потенціали використовують для характеристики стану системи. Їх вибирають за двома незалежними параметрами стану, які зручні в кожній ситуації. До термодинамічних потенціалів відносять внутрішню енергію системи U , ентальпію H , вільну енергію Гельмгольца F , вільну енергію Гіббса G .

Термодинамічні потенціали можуть бути розраховані за допомогою наступних рівнянь, в яких P - тиск, V - об'єм, S - ентропія і T - температура:

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ F &= U - ST \\ G &= U + PV - ST \end{aligned}$$

Вільна енергія Гіббса визначає максимальну корисну роботу, яку може здійснити система. Він відповідає стану, при якому тиск і температура постійні. Тому він застосовується для опису термодинамічних процесів в біологічних системах, в яких вказані параметри стану як правило постійні.

Вільна енергія Гіббса в розрахунку на один моль речовини-електроліту

називається *електрохімічним потенціалом*, який містить хімічний, осмотичний і електричний компоненти:

$$\tilde{\mu} = \mu_0 + RT \ln C + zF\varphi$$

В цьому рівнянні μ - стандартний електрохімічний потенціал, який залежить від хімічної природи речовини і температури; C - молярна концентрація речовини, R - універсальна газова стала, T - термодинамічна температура, z - електричний заряд частинки в одиницях елементарного заряду, F - Фарадея константа, φ - електричний потенціал.

Електрохімічні потенціали натрію, калію і деяких інших речовин мають вирішальну роль в таких процесах, як перенесення речовин в клітинній мембрані, генерація кліткою електричних потенціалів.

В мимовільних процесах термодинамічні потенціали зменшуються, досягаючи мінімальних величин у стані термодинамічної рівноваги.

Термодинаміка незворотних процесів

Біологічні об'єкти відносять до відкритого типу термодинамічних систем, які не перебувають в стані термодинамічної рівноваги. Процеси, які відбуваються в таких системах, є незворотними, як і в інших типах систем. Проте існують важливі особливості змін ентропії у відкритих термодинамічних системах. Її повна зміна dS в відкритих системах визначається двома складовими. Перший dS_i – зміни ентропії всередині системи як результат незворотних процесів. Другий dS_e - результат обміну ентропією між системою і навколишнім середовищем. Значення dS знаходять за *рівнянням Пригожина*:

$$dS = dS_i + dS_e$$

Швидкість зміни ентропії у відкритих системах можна визначити як похідну рівняння Пригожина:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt}$$

Швидкість змін ентропії у відкритій термодинамічній системі залежить від двох складових: швидкості продукції ентропії всередині системи і швидкості її зміни внаслідок обміну енергією з навколишнім середовищем. Згідно з другим законом термодинаміки, перший доданок може бути тільки позитивним, другий може бути як позитивним, так і негативним, в

залежності від напрямку потоку енергії через границі системи.

При зменшенні ентропії системи в результаті взаємодії із зовнішнім середовищем, можливим є *стаціонарний стан системи*. Він спостерігається, коли підвищення ентропії всередині системи компенсується зменшенням ентропії внаслідок обміну ентропією із середовищем, тобто коли $dS_i = -dS_e$. В цьому випадку зміни ентропії в системі дорівнюють нулю: $dS = 0$.

Теорема Пригожина вказує, що в стаціонарному стані зміни ентропії є мінімальними.

Стаціонарний стан відкритої системи має зовнішню схожість з термодинамічною рівновагою - для них обох характерна стабільність параметрів стану. Однак стаціонарний стан відрізняється від рівноваги тим, що вимагає обміну енергією з навколишнім середовищем і потребує постійного надходження вільної енергії ззовні. Ентропія системи в стаціонарному стані залишається постійною, але не максимальною.

Стаціонарний стан характерний для біологічних систем. Багато фізіологічних та біохімічних показників організму залишаються стабільними, не зважаючи на різноманітні зміни в навколишньому середовищі. Спеціальні фізіологічні механізми підтримують їх сталість. Температура тіла теплокровних тварин може бути ілюстрацією стаціонарного стану. Вона підтримується завдяки балансу між продукцією і віддачею теплоти організмом. Цей баланс досягається завдяки досконалій терморегуляції у вищих тварин.

Всередині відкритої системи можуть існувати потоки (речовин, електричних зарядів, теплоти і ін.) і термодинамічні сили, які викликають потоки, і представляють собою різні градієнти (концентраційний, електричний, температурний та ін.). Закон лінійних співвідношень вказує, що зміна величини потоку J є лінійною функцією відповідної термодинамічної сили X , де L є коефіцієнтом прямої пропорційності:

$$J = LX$$

Лінійний закон узагальнює багато емпіричних законів. Прикладами можуть служити *закон Фіка* - залежність перенесення речовин від концентраційного градієнта, *закон Ома* - залежність перенесення електричного заряду від градієнта електричного потенціалу і ін.

В ході функціонування біологічних систем можуть відбуватись певні процеси, які супроводжуються зменшенням ентропії. Проте вони завжди

відбуваються за рахунок її збільшення в іншому процесі, який забезпечує їх енергією. Це явище називається *спряженням*. Сумарним його результатом буде зменшення вільної енергії системи і збільшення її ентропії, проте в меншому ступені, ніж у відсутність спряження.

Наприклад, деякі частинки можуть переміщатися через мембрану клітини в напрямку їх більш високої концентрації. При цьому відбувається зменшення ентропії системи. Проте воно забезпечується енергією гідролізу АТФ, в результаті якого ентропія системи в цілому збільшується.

Контрольні питання:

1. Вкажіть види термодинамічних систем і їх характерні властивості.
2. Охарактеризуйте перше начало термодинаміки.
3. В чому полягає зміст другого начала термодинаміки?
4. Охарактеризуйте ентропію термодинамічної системи як міру термодинамічної ймовірності її стану.
5. Що таке термодинамічні потенціали, електрохімічний потенціал?
6. Як змінюються ентропія і термодинамічні потенціали в ході мимовільних процесів?
7. Яку енергію використовує людина в процесі життєдіяльності?
8. Поясніть метод прямої біокалориметрії.
9. Поясніть сутність рівняння і теореми Пригожина для відкритих термодинамічних систем.
10. Що таке стаціонарний стан відкритої термодинамічної системи.

Оберіть правильні відповіді:

1. Сумарна кінетична і потенціальна енергія частинок, що складають термодинамічну систему називається:

- | | | |
|--------------|-----------------|-------------------------|
| А. теплотою | Б. роботою | В. внутрішньою енергією |
| Г. ентропією | Д. температурою | |

2. Визначте, як змінюється загальна енергія ізольованої системи згідно першому закону термодинаміки:

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| А. може збільшуватись | Б. може зменшуватись |
| В. не змінюється | Г. завжди зменшується |
| Д. завжди дорівнює нулю | |

3. Проаналізуйте співвідношення виділеної теплоти при хімічному перетворенні однієї речовини в іншу у двох випадках: а). якщо відбувається пряме перетворення та б). перетворення відбувається в декілька етапів

- А. кількість виділеної теплоти в обох випадках однакова
- Б. при прямому перетворенні виділяється більше теплоти
- В. при прямому перетворенні виділяється менше теплоти
- Г. при прямому перетворенні теплота не виділяється
- Д. при непрямому перетворенні теплота не виділяється

4. Визначте, мірою чого є ентропія:

- А. величини внутрішньої енергії термодинамічної системи
- Б. величини вільної енергії термодинамічної системи
- В. розсіяння теплоти в термодинамічних системах
- Г. здатності термодинамічної системи здійснювати роботу
- Д. температури термодинамічної системи

5. Оберіть правильне твердження щодо напрямку мимовільних термодинамічних процесів:

- А. теплота може передаватись від тіла з меншою температурою до тіла з більшою температурою
- Б. термодинамічні потенціали системи при мимовільних процесах збільшуються
- В. ентропія системи в ході мимовільних процесів зменшується до мінімальних значень
- Г. ентропія системи в ході мимовільних процесів збільшується і досягає максимуму в стані рівноваги
- Д. термодинамічні потенціали системи і ентропія при мимовільних процесах не змінюються

6. Проаналізуйте, яка однакова властивість характерна для рівноважного стану ізольованої термодинамічної системи і стаціонарного стану відкритої термодинамічної системи:

- А. вони не змінюються у часі
- Б. вони мають максимальну ентропію

- В. ентропія в цих станах мінімальна
- Г. вони мають максимальні термодинамічні потенціали
- Д. термодинамічні потенціали в цих станах дорівнюють нулю

7. Проаналізуйте, в яких термодинамічних системах може підтримуватись стаціонарний стан:

- А. в ізольованих
- Б. тільки в закритих
- В. в ідеальних
- Г. у відкритих
- Д. ні в яких

8. Проаналізуйте, яка залежність існує між потоками та силами, що їх викликають, згідно лінійному закону термодинаміки незворотних процесів:

- А. логарифмічна
- Б. прямо пропорційна
- В. зворотно пропорційна
- Г. синусоїдальна
- Д. експоненціальна

9. Рівняння Пригожина характеризує зміни ентропії:

- А. ізольованої системи
- Б. закритої системи
- В. відкритої системи
- Г. в ході метаболізму
- Д. в рівноважному стані

10. Вкажіть правильне твердження про стаціонарний стан:

- А. ентропія системи максимальна
- Б. ентропія системи мінімальна
- В. в системі відсутні градієнти
- Г. зміни ентропії мінімальні
- Д. термодинамічні потенціали максимальні.