

Лекция №4. Термодинамика биологических систем

4.1. Основные определения

Термодинамика является разделом физики, в котором изучают энергию, её передачу из одного места в другое и преобразование из одной формы в другую. Термодинамика основана на наиболее общих принципах, которые являются универсальными и базируются на опытных данных многих наук. Одним из основных специфических свойств живых существ является их способность превращать и хранить энергию в различных формах. Все биологические объекты для поддержания жизни требуют поступления энергии. Все биологические процессы связаны с передачей энергии. Растения способны получаемую ими энергию солнца накапливать в процессе фотосинтеза в форме энергии химических связей органических веществ. Животные используют энергию химических связей органических веществ, получаемых с пищей. Все процессы превращения энергии в растениях и животных происходят в пределах ограничений термодинамических принципов. Основные принципы термодинамики универсальны для живой и неживой природы. **Кстати, если ваш питомец приболел - не забудьте сводить его в ветеринарную к линик у.** Термодинамика использует понятие системы. Любая совокупность изучаемых объектов может быть названа **термодинамической системой**. Примерами систем могут служить клетка, сердце, организм, биосфера и т.п.

Существует три вида термодинамических систем в зависимости от их взаимодействия с окружающей средой: 1) **Изолированные системы** не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом. Таких систем в реальных условиях не существует, но понятие изолированной системы используют для понимания главных термодинамических принципов. 2) **Закрытые системы** обмениваются со средой энергией, но не веществом. Примером такой системы может служить закрытый термос с налитым в него чаем. 3) **Открытые системы** обмениваются с внешней средой как энергией, так и веществом. Все живые существа относятся к открытым термодинамическим системам.

Классическая термодинамика не рассматривает поведение отдельных атомов и молекул, а стремится описать состояние термодинамических систем с помощью макроскопических переменных величин, которые называются **параметрами состояния**. Такими параметрами являются температура, объем, давление, химический состав, концентрация и т.п., то есть такие физические величины, с помощью которых можно описать состояние конкретной термодинамической системы в данное время.

4.2. Термодинамическое равновесие

Термодинамическое равновесие является состоянием системы, в котором параметры состояния не изменяются во времени. Это полностью стабильное состояние, в котором система может находиться в течение неограниченного периода времени. Если изолированная система выведена из равновесия, она стремится возвратиться к этому состоянию самопроизвольно. Например, если в термос, заполненный горячей водой, температура которой в каждой точке одинакова, бросить кусочек льда, то температурное равновесие нарушится и появится различие температур в объеме жидкости. Известно, что передача тепла будет происходить из области с более высокой температурой в область с более низкой температурой, пока постепенно во всем объеме жидкости не установится одинаковая температура. Таким образом, разница температур исчезнет, и равновесие восстановится. Другим примером является концентрационное равновесие. Предположим,

что в изолированной системе существует различие концентрации некоторого вещества. Оно вызывает перемещение вещества, которое продолжается до тех пор, пока не установится состояние равновесия, при котором концентрация вещества в пределах всей системы будет одинаковой.

4.3. Внутренняя энергия, работа и тепло

Для понимания термодинамических принципов очень важными являются понятия энергии, работы и теплоты. **Энергия** в широком значении - способность системы выполнять некоторую работу. Существует механическая, электрическая, химическая энергия и т.п. **Внутренняя энергия системы** - сумма кинетической и потенциальной энергии всех молекул, составляющих систему. Величина внутренней энергии газа зависит от его температуры и числа атомов в молекуле газа. В одноатомных газах (например, гелии) внутренняя энергия является действительно суммой кинетической энергии молекул. В полиатомных газовых молекулах атомы могут вращаться и вибрировать. Такая молекула будет обладать дополнительной кинетической энергией. В твердых веществах и жидкостях взаимодействие между молекулами также способствует увеличению внутренней энергии. **Общая энергия системы** складывается из её внутренней энергии и кинетической и потенциальной энергии системы, взятой в целом. Величина внутренней энергии зависит от параметров состояния термодинамической системы. Абсолютная величина внутренней энергии не может быть определена, но физический смысл имеет **изменение** внутренней энергии, которое может быть измерено. Энергия может накапливаться и отдаваться системой. Она может передаваться от одной системы к другой. Есть две формы передачи энергии: **работа и тепло**. Эти величины не являются параметрами состояния системы, так как зависят от пути процесса, в ходе которого изменяется энергия системы. **Теплота** является энергией, переданной от одной системы другой из-за разницы их температур. Есть несколько путей теплопередачи: **теплопроводность, конвекция и излучение**. **Теплопроводность** - процесс теплопередачи между объектами при их непосредственном контакте. Процесс происходит из-за столкновения молекул, в результате чего они передают избыточную энергию друг другу.

Конвекция - это процесс теплопередачи с одного объекта на другой движением жидкости или газа. Как электропроводность, так и конвекция требуют присутствия некоторого вещества. Однако теплота может передаваться и через вакуум. Примером этому служит передача солнечной энергии через космическое пространство к Земле. Этот процесс называется **излучением**, при котором теплота передаётся электромагнитными волнами разной длины волны. Другой формой передачи энергии от одной термодинамической системы другой является **работа**, которая совершается над системой при действии определённых сил или в самой системе. Путь совершения работы может быть различным. Например, газ в цилиндре может быть сжат поршнем или совершать расширение против сил давления поршня; жидкость может быть приведена в движение, а по твердому телу можно колотить молотом. В биологических системах совершаются различные формы работы: механическая работа, выполняемая против механических сил; осмотическая работа, состоящая в транспорте различных веществ благодаря разности их концентраций; электрическая работа, заключающаяся в ионном транспорте в электрическом поле и т.п.

4.4. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики является законом сохранения энергии. Он указывает, что общая энергия в изолированной системе - величина постоянная и не изменяется во времени, а лишь переходит из одной формы другую. Когда в системе происходит некоторый процесс, сумма всей энергии, переданной через границу системы (теплотой или работой), равна общему изменению энергии этой системы. Первый закон термодинамики связывает изменение внутренней энергии системы dU , теплоту ΔQ ,

переданную системе, и работу ΔA , совершённую системой: $\Delta Q = \Delta U + \Delta A$ (1) Это уравнение является математическим выражением первого закона термодинамики. При передаче теплоты в систему ΔQ положительно (при передаче теплоты системой ΔQ отрицательно). Работа, совершённая системой считается положительной (работа, совершённая над системой - отрицательна). Смысл первого закона термодинамики можно понять, используя в качестве простого примера газ, закрытый в цилиндре с установленным подвижным поршнем. Если мы добавляем теплоту к газу, но не допускаем перемещения поршня, внутренняя энергия и, следовательно, температура газа возрастёт. Внутренняя энергия газа может быть повышена при его сжатии поршнем. Если при нагревании газа мы позволяем ему расширяться (не удерживаем поршень), теплота, которую мы сообщаем газу, частично расходуется на увеличение его внутренней энергии, а частично - на совершение внешней работы, в результате которой поршень будет подниматься.

4.5. Первый закон термодинамики живых организмов

19 столетии было доказано экспериментально, что первый закон термодинамики применим к процессам, которые происходят в биологических системах. Поступление пищи обеспечивает энергию, которая используется для выполнения различных функций организма или сохраняется для последующего использования. Энергия высвобождается из пищевых продуктов в процессе их биологического окисления, которое является многоступенчатым процессом. Энергия пищевых продуктов используется в клетках первоначально для синтеза макроэргических соединений - например, аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). АТФ, в свою очередь, может использоваться как источник энергии почти для всех процессов в клетке. Пищевые вещества окисляются вплоть до конечных продуктов, которые выделяются из организма. Например, углеводы окисляются в организме до углекислого газа и воды. Такие же конечные продукты образуются при сжигании углеводов в калориметре: $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$. Величина энергии, высвобождаемой из каждого грамма глюкозы в этой реакции, составляет 4,1 килокалории (*кКал*). Столько же энергии, образуется при окислении глюкозы в живых клетках, несмотря на то, что процесс окисления в них является многоступенчатым процессом и происходит в несколько стадий. Этот вывод основан *на принципе Гесса*, который является следствием первого закона термодинамики: тепловой эффект многоступенчатого химического процесса не зависит от его промежуточных этапов, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Таким образом, исследования с помощью калориметра показали среднюю величину физиологически доступной энергии, которая содержится в *1грамме* трех пищевых продуктов (в килокалориях): углеводы - 4,1; белки - 4,1; жиры - 9,3. другой стороны, в конечном итоге вся энергия, поступившая в организм, превращается в теплоту. Также при образовании АТФ лишь часть энергии запасается, большая - рассеивается в форме тепла. При использовании энергии АТФ функциональными системами организма большая часть этой энергии также переходит в тепловую. Оставшаяся часть энергии в клетках идёт на выполнении ими функции, однако, в конечном счёте, превращается в теплоту. Например, энергия, используемая мышечными клетками, расходуется на преодоление вязкости мышцы и других тканей.

Вязкое перемещение вызывает трение, что приводит к образованию тепла. Другим примером является расход энергии, передаваемой сокращающимся сердцем крови. При течении крови по сосудам вся энергия превращается в тепло вследствие трения между слоями крови и между кровью и стенками сосудов. Следовательно, по существу вся энергия, потраченная организмом, в конечном счете, преобразуется в теплоту. Из этого принципа существует лишь единственное исключение: в случае, когда мышцы выполняют работу над внешними телами. Если человек не выполняет внешней работы, то уровень

высвобождения организмом энергии можно определить по величине общего количества теплоты, выделенной телом. Для этого применяют метод **прямой калориметрии**, для реализации которого используют большой, специально оборудованный **калориметр**. Организм помещают в специальную камеру, которая хорошо изолирована от среды, то есть не происходит обмена энергией с окружающей камерой средой. Количество теплоты, выделенной исследуемым организмом, можно точно измерить. Эксперименты, выполненные этим методом, показали, что количество энергии, поступающей в организм, равно энергии, выделяющейся при проведении калориметрии. **Прямая калориметрия** в проведении трудоёмка, поэтому в настоящее время используют метод **непрямой калориметрии**, который основан на вычислении энергетического выхода организма по использованию им кислорода.

4.6. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики утверждает только о сохранении энергии, но не указывает направления, в котором могут осуществляться термодинамические процессы. Возможное направление термодинамических процессов является предметом второго закона термодинамики. Второй закон термодинамики указывает, что все реальные процессы (в том числе в биологических системах), сопровождаются рассеянием некоторой части энергии в теплоту. Все формы энергии (механическая, химическая, электрическая и т.п.) могут быть превращены в теплоту без остатка. Но сама теплота не может превращаться полностью в другие формы энергии. Не существует двигателя или процесса, который бы преобразовывал теплоту в другую форму энергии с 100% эффективностью. Как известно, рассеяние теплоты означает энергетическое разложение. Теплота - деградированная форма энергии, поскольку термическое движение молекул беспорядочный и вероятностный процесс. Таким образом, энергетическое рассеивание в форме теплоты необратимо. Согласно второму закону термодинамики, каждый реальный процесс, происходящий в термодинамической системе, может осуществляться только в одном направлении. Противоположный процесс, при котором как система, так и окружающая среда возвращались бы в их первоначальные состояния, невозможен.

Одна из формулировок второго закона термодинамики (Клаузиуса) указывает, **что теплота не может передаваться самопроизвольно от тела, обладающего более низкой температурой, телу с более высокой температурой**. Любой реальный процесс является в той или иной мере необратимым.

4.7. Энтропия

Направление спонтанных процессов в изолированных системах характеризуется параметром состояния, который называется **энтропией** (из греч. "преобразование"). Изменение энтропии системы dS определяется отношением теплоты dQ , введённой в систему или выведенного из системы, к абсолютной температуре T системы, при которой этот процесс происходит: $dS = dQ/T$ (2) Энтропия изолированной системы возрастает, если система стремится в состояние равновесия, и достигает своей максимальной величины в этом состоянии. Энтропия возрастает во всех реальных термодинамических процессах. Энтропия системы имеет тесное отношение к показателю упорядоченности или беспорядка составляющих системы. Согласно принципу Больцмана, энтропия системы S в данном состоянии пропорциональна термодинамической вероятности W этого состояния: $S = k \ln W$ (3), где k - константа Больцмана. Термодинамическая вероятность является числом микросостояний системы, посредством которых реализуется данное макросостояние системы. Чем больше возможно микросостояний (вариантов расположения частиц), тем более неупорядочена система, тем больше - величины W и S . Каждая система стремится к переходу из менее вероятного высокоупорядоченного состояния в статистически более вероятные состояния, характеризующиеся

беспорядочным расположением молекул. Можно сказать, что каждая система характеризуется тенденцией самопроизвольного перехода к состоянию максимального молекулярного беспорядка или хаоса.

4.8. Термодинамические потенциалы

Состояние каждой термодинамической системы может полностью определяться с помощью термодинамических потенциалов. Каждому из них приписывается определенный набор независимых параметров состояния. Кроме упомянутой выше **внутренней энергии U** , к термодинамическим потенциалам относят: **энтальпию H** , **свободную энергию Гельмгольца F** , **свободную энергию Гиббса G** . Они могут быть определены с помощью формул, где P - давление, V - объем, S - энтропия и T - температура.

$$H = U + PV \quad (4)$$

$$F = U - ST \quad (5)$$

$$G = U + PV - ST \quad (6)$$

Свободная энергия Гиббса соответствует состоянию системы, при котором давление и температура являются постоянными. Поэтому этот термодинамический потенциал употребляют для описания биологических систем. Полезная работа в таких системах выполняется за счет уменьшения потенциала Гиббса. Величина свободной энергии Гиббса, приходящейся на один ион вещества, называется **электрохимическим потенциалом**, который включает химическую, осмотическую и электрическую составляющие энергии: $\mu \sim = \mu_0 + RT \ln C + zF\phi$ (7) здесь μ_0 - стандартный электрохимический потенциал, зависящий от химической природы вещества; C - концентрация вещества, R - универсальная газовая постоянная, T - термодинамическая температура, z - электрический заряд частицы, F - константа Фарадея, ϕ - электрический потенциал. Электрохимический потенциал натрия, калия и некоторых других веществ играет решающую роль в таком важном процессе как перенос веществ в мембранах клеток.

4.9. Термодинамика неравновесных процессов

Термодинамика равновесных систем основана на принципах, которые в известной мере идеализируются. Биологические объекты не находятся в состоянии равновесия. Процессы, проходящие в таких системах, являются необратимыми. **Термодинамика неравновесных процессов** основана на таких принципах и понятиях как линейные соотношения, производство энтропии, стационарное состояние, теорема Пригожина.

4.10. Линейные соотношения

Закон линейных соотношений определяет зависимость между термодинамическими силами и изменениями (потоками) в термодинамических системах. Термодинамические силы представляют собой различные градиенты (концентрации, электрические, температурные и т.п.) Закон линейных соотношений указывает, что изменение физической величины J является линейной функцией соответствующей термодинамической силы X , где L является коэффициентом прямой пропорциональности: $J = LX$ (8) Линейный закон обобщает многие эмпирические принципы, например, закон Фика (зависимость переноса веществ от концентрационного градиента), закон Ома (зависимость переноса электрического заряда от градиента электрического потенциала) и т.п. Каждое отдельное изменение в системе может вызвать только уменьшение её свободной энергии и повышение энтропии. Но другие изменения в этой же системе могут

происходить так, что повышение энтропии при одном изменении компенсировалось её уменьшением из-за другого изменения. Например, некоторые частицы могут перемещаться через мембрану клетки в направлении их более высокой концентрации. При этом происходит уменьшение энтропии системы, которое компенсируется гидролизом АТФ, в результате которого энтропия системы увеличивается.

4.11. Производство энтропии в открытой системе

Изменение энтропии в открытой системе dS состоит из двух компонентов. Один из них - dS_i - производство энтропии в системе в результате необратимости процессов. Второй компонент dS_e - отражает взаимодействие между системой и окружающей средой.

$$ds = dS_i + dS_e \quad (9)$$

Термодинамика необратимых процессов рассматривается также показатель производства энтропии в открытых системах:

$$ds/dt = dS_i/dt + dS_e/dt \quad (10)$$

Как видно, два компонента играют роль в процессе производства энтропии в открытой системе: показатель производства энтропии в системе и показатель изменения энтропии из-за энергообмена с окружающей средой. Согласно второму закону термодинамики, первый компонент всегда положительный. Второй компонент может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от направления энергетического обмена через границу системы.

4.12. Стационарное состояние открытой системы

Состояние системы называется стационарным, если величина энтропии не изменяется во времени, то есть $dS = 0$. Это возможно, когда производство энтропии в системе полностью компенсируется энтропией, выходящей из системы ($dS_i = -dS_e$). Стационарное состояние открытой системы имеет сходство с термодинамическим равновесием, поскольку оба состояния характеризуются устойчивостью характеризующих их параметров состояния. Но стационарное состояние существенно отличается от состояния равновесия, поскольку обменивается энергией с окружающей средой: количество свободной энергии системе необходимо поддерживать. Энтропия системы в стационарном состоянии - стабильная, но не максимальная. Градиенты и потоки сохраняются в системе. Основная характеристика стационарного состояния определена теоремой Пригожина, согласно которой производство энтропии в стационарном состоянии минимально ($dS = \min$). Это означает, что система рассеивает минимальную энергию в среду и нуждается в минимальном поступлении свободной энергии для поддержания своего состояния. Теорема Пригожина объясняет устойчивость стационарных состояний в открытых системах. Если система выходит из этого состояния самопроизвольно, происходит увеличение энтропии. В результате в системе возникают процессы, которые стремятся вернуть её в стационарное состояние. Многие физиологические параметры являются достаточно стабильными. Их стационарный уровень регулируют специальные физиологические механизмы. В качестве примера поддержания стационарного состояния можно привести терморегуляцию организма. Постоянство температуры обеспечивается поддержанием баланса теплопродукции и теплоотдачи. В результате температура тела поддерживается неизменной, несмотря на колебания внешней температуры. Механизмы, с помощью которых живые организмы поддерживают гомеостаз, то есть статические условия своей внутренней среды, изучает физиология.