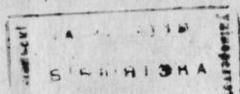


28.071
A868

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР

О.С.Арутюнова

ОСНОВЫ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ
ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ



Гомель 1987

УДК 536.7+577.3

Рецензенты: С.М.Керимова, кандидат биологических наук кафедры нормальной физиологии Азербайджанского государственного медицинского института им. Н.Нариманова, О.С.Лечняская, кандидат медицинских наук, заведующая отделением железнодорожной отоларингической больницы.

Тексты лекций написаны в соответствии с программой учебного курса "Биофизика" для государственных университетов.

В них излагаются основные положения классической и неравновесной термодинамики. Уделено внимание вопросам применения законов термодинамики для объяснения биологических явлений.

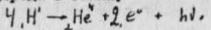
Предназначены студентам-биологам.

A 21005 - 056
M 339 - 87 21 - 87 2001040000

© Гомельский
государственный
университет (ГГУ), 1987

ВВЕДЕНИЕ

Источником энергии для жизни на нашей планете является энергия солнечного излучения. Ейвой мир на Земле зависит от ядерных реакций происходящих на Солнце, реакций, аналогичных взрыву водородной бомбы. На Солнце происходит непрерывное превращение водорода в гелий:



При образовании одного атома гелия из четырех атомов водорода часть массы "исчезает" (при образовании 4,003 г гелия исчезает 0,029 г) и превращается в энергию в соответствии с уравнением Эйнштейна $E=mc^2$, где m - исчезнувшая масса, C - скорость света, равная 300000 км/с. Так как каждую минуту на Солнце исчезает более сотни миллионов тонн массы, а скорость света велика, то освобождается огромное количество энергии. Этот избыток энергии не накапливается на Солнце, а излучается в пространство в виде электромагнитных волн разной длины: света, радиоволн, рентгеновских лучей, инфракрасного излучения и т.д. Такой процесс превращения массы в энергию может поддерживаться на Солнце благодаря превышению высокой температуры.

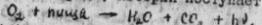
Большая часть приходящей к Земле солнечной энергии поглощается атмосферой; это главным образом ультрафиолетовая часть спектра, так называемый коротковолновый (вакуумный) ультрафиолет. Таким способом теряется 30% падающей на Землю энергии. Около 50% падающей энергии превращается в тепло и вновь излучается во внешнее пространство в форме инфракрасного теплового излучения, а 20% расходуется на испарение воды и образование облаков. И лишь около 0,02% падающей энергии поглощается биосферой.

Это поглощение осуществляется зелеными растениями, которые на Земле являются "приемниками" и непосредственно используют солнечную энергию для образования молекул, богатых энергией. Процесс, посредством которого зеленые растения усваивают энергию и запасают ее в форме сахаров - основного химического источника энергии, - называется фотосинтезом:



Вся жизнь океана зависит от эффективности поглощения солнечной энергии хлорофиллом (автотрофами), так как животные (гетеротрофы) не могут осуществлять фотосинтез и зависят от автотрофов.

Как вищие животные, так и растения используют энергию, запасенную в сахараах или других питательных веществах, окисляя их в присутствии кислорода, который поступает при дыхании.



Энергия (H), образующаяся в процессе окисления, частично выделяется в виде тепла, другая ее часть запасается в форме химической энергии, используемой для выполнения разнообразных работ в клетке.

Таким образом, для поддержания жизни на Земле необходим постоянный приток энергии Солнца. Причина, из-за которой энергия не используется повторно, связана с общей существующей Вселенной тенденцией к деградации энергии, приводящей к тому, что со временем возможность повторного ее использования снижается. Это составляет одно из наиболее важных положений термодинамики.

Возникновение термодинамики как самостоятельной научной дисциплины относится к прошлому веку. Однако некоторые законы устаноовлены значительно раньше.

Термодинамика живых организмов имеет специфические особенности, изучение которых тесно связано с выяснением основных характеристик жизни.

Известно, что живой организм существует исключительно при условии постоянного обмена веществом и энергией с окружением. Он поглощает разные вещества в виде пищи, ассимилирует их и строит составные части своего тела. Химическую энергию, заключенную в высокомолекулярных питательных веществах, организм превращает в механическую, электрическую и физико-химическую энергию рабочих процессов. В процессе химических превращений в клетке образуются вещества, которые более в ней не могут быть использованы. Эти вещества выделяются в окружающую среду.

Сохранение структуры живого организма связано с выполнением постоянной работы, следовательно, с постоянной затратой энергии, даже при условии, что организм находится в состоянии покоя и внешней работы не совершает. Этим живые объекты существенно отличаются от неживых. Неживые объекты (системы) для сохранения своих структур не требуют притока энергии извне. Например, двигатель внутреннего горения потребляет энергию

только тогда, когда совершает работу, но работая он не требует притока энергии. Кристалл сохраняет свою структуру за счет внутримолекулярных сил. Только существование живых систем обязательно требует непрерывных энергетических затрат и выполнения работы.

Энергетические превращения, имеющие место в живых и неживых системах, подчиняются общим законам – законам термодинамики.

Термодинамика – это наука, изучающая взаимные превращения различных видов энергии в микроскопических системах, связанных с переходами энергии между системами в форме теплоты и работы.

Термодинамика опирается лишь на непосредственно измеряемые на опыте свойства тел и на принципы (первое и второе начало) термодинамики. Знание, идущее от непосредственного (чувственного) восприятия явлений и не опиравшееся на предположения (гипотезы) о структуре изучаемого объекта, определяют как феноменологическое (от греческих слов "феноменон" – явление – и "логос" – учение). Термодинамика, таким образом, феноменологическая теория.

Термодинамические методы являются статистическими. Термодинамика не дает ответа на вопрос – какова природа или механизм того или иного явления, она только указывает на возможность протекания данного процесса. Термодинамика характеризует количество и качество энергии системы.

Поскольку предполагается, что общая энергия Вселенной как единой системы постоянна (первый закон термодинамики), изучение ограничивают некоторой особой, изолированной частью пространства систем.

Система – это совокупность материальных объектов, состоящих из большого числа частиц, ограниченных каким-либо образом от окружающей среды. Тогда под окружаемой средой подразумевается остальная часть Вселенной. Система называется равновесной, если макрофизическкие свойства (объем, температура, давление, концентрация, энергия и т.д.) системы постоянны во времени. Термодинамическое состояние системы определяется совокупностью изучаемых термодинамикой свойств системы. С помощью термодинамики можно предсказать то, что должно произойти при переходе

до состояния из одного состояния в другое, например, при протекании химической реакции, фазовом переходе, переносе растворителя или ионов через полупроницаемую мембрану, прохождении электрического тока, изменениях температуры и т.д. Таким образом, мы рассматриваем **работу** и **теплоту**, которые представляют собой "три видимые" формы энергии в процессе изменений состояний системы.

Работа – это **макроизотермическая (упорядоченная) форма передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой она совершается.**

Работа положительна, если она производится системой и отрицательна, если она совершается окружающей средой над системой.

Теплота – это **микроизотермическая (неупорядоченная) форма передачи энергии от системы более нагретой к системе менее нагретой** под действием хаотического (теплового) движения атомов и молекул вещества.

Теплота, выделяемая или поглощаемая при химических реакциях, часто служит для оценки прочности химических связей, которые разрываются или образуются в данном процессе. Принято считать положительной теплоту, которая поглощается системой. Процесс называется адиабатическим, если система не поглощает и не выделяет тепло (в окружающую среду).

Работа при наличии определенных условий, может увеличивать количество любого вида энергии, теплота же без преобразования ее в работу может быть направлена только на пополнение запаса внутренней энергии. Термовая энергия является самым деградированным, обесцененным видом энергии, так как определяется хаотическим движением частиц.

Работа и количество теплоты оцениваются на границах системы, определяются энергией, переходящей через границу к системе или от системы.

Термодинамика рассматривает 3 типа систем, различающихся характером взаимодействия их с окружающей средой.

I Изолированная система – не обменяется с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Энергия и масса таких систем не изменяются. Примером изолированных систем может служить содержимое идеального сосуда Диэара.

II Замкнутая система – обменивается с окружающей средой энергией, но обмен вещества через границу систем нет.

Масса такой системы постоянная, а энергия может меняться. Замкнутой системой может быть любое тело, которое отдает тепло при понижении температуры окружающей среды и получает его при повышении температуры среды. В закрытой системе работа может выполняться за счет энергии, поступившей в нее из внешней среды или за счет внутренней энергии системы.

Изолированные и замкнутые системы относятся к закрытым системам. В закрытых системах реакция ограничена количеством различных реагирующих веществ и по окончании реакции наступает равновесное состояние, которое характеризуется постоянством свойств системы во времени. Термодинамическим условием этого равновесия является минимальное значение свободной энергии системы и максимальное значение энтропии системы. Термодинамическое равновесие – состояние системы, при котором способность производить работу равна нулю и из которого она не может выйти без затрат энергии извне.

В замкнутых системах самопроизвольно идущие процессы не могут уменьшать энтропию системы, они могут ее сохранять или увеличивать.

III Открытая система – обменивается с окружающей средой энергией и веществом. Ей организму относится к открытым системам, так как их специфической особенностью является обмен веществом и энергией с окружающей средой.

В открытой системе непрерывно происходит поглощение и удаление вещества и вместо термодинамического равновесия в ней наступает стационарное состояние, которое характеризуется не отсутствием, а постоянством скорости химических изменений.

В открытой системе могут протекать процессы с уменьшением энтропии за счет их термодинамического сопряжения с процессами, увеличивающими энтропию в окружающей среде.

Рассматривать живые организмы только как открытые системы не совсем правильно, так как они отличаются от остальных открытых систем тремя основными признаками.

Во-первых, живые организмы являются особой формой существования белковых тел совместно с другими веществами, составляющими живые организмы, во-вторых, они способны к самовоспроизведению.

и, в-третьих, они способны к саморазвитию.

I. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики был обоснован М.В.Ломоносовым (1748 г.), Г.И.Гессом (1804 г.), Д.Джоулем (1841 г.), Р.Майлером (1842 г.), Г.Гельмгольцем (1848 г.). Этот закон устанавливает эквивалентность разных видов энергии и определяет отношения между совершаемой работой, поглощаемой или отдаваемой теплотой, и изменением внутренней энергии, а также представляет собой формулировку принципа сохранения энергии для термодинамических систем.

Состояние термодинамической системы задается совокупностью избранных физических величин, называемых параметрами состояния.

Число параметров, определяющих состояние системы, зависит от рассматриваемой системы и от условий, в которых находится система.

Параметры системы – это измеримые физические величины, характеризующие ее или иные свойства системы.

Параметры, зависящие от общего количества вещества в системе и изменяющиеся пропорционально величине массы отдельных компонентов системы, называются экстенсивными (агрегативными). Каждый экстенсивный параметр состояния системы равен сумме экстенсивных параметров микроскопических подсистем, на которые можно разделить исходную систему. Примером экстенсивных параметров являются объемы системы, ее масса или число молей. Интенсивные параметры не зависят от массы отдельных компонентов и имеют определенные значения в каждой точке системы. В гомогенной системе значения интенсивных параметров сохраняются постоянными во всей системе. К интенсивным параметрам относятся такие, как температура, давление, плотность.

Процессы, протекающие в системе и изменяющие ее состояние, могут быть равновесными или неравновесными. Равновесные (обратимые) процессы протекают в системе так, что вызванные или изменения состояния системы могут произойти в обратной последовательности без дополнительных изменений в окружающей среде. Небордатные (неравновесные) процессы, к которым относятся реальные превращения в природе, не обладают этими свойствами, и их про-

текание в обратном направлении сопровождается остаточными изменениями в окружающей среде.

В классической термодинамике рассматривается главным образом равновесные состояния системы, при которых ее параметры сохраняют свое значение во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно во времени.

Все величины, однозначно определяемые при равновесии, называются функциями состояния системы. Основная задача термодинамики состоит в том, чтобы найти переменные, являющиеся функциями состояния, и вычислить их изменение при переходе системы из одного равновесного состояния в другое. Причем, в термодинамике рассматривают не абсолютные значения этих функций, а лишь приращения. Так как приращение функций состояния не зависит от промежуточных значений этих функций, а целиком определяется их начальными и конечными значениями, то приращение функций при переходе системы из одного равновесного состояния в другое не зависит от того, по какому пути прошел этот процесс.

Рассмотрим совокупность всех видов энергии, заключенных в каком-либо теле как изолированной системе. Это энергия движений и положения всех молекул и атомов тела.

Назовем всю сумму видов энергии тела данного состояния – внутренней энергией (\mathcal{U}). На основании первого закона термодинамики энергия такого тела как изолированной системы остается постоянной, независимо от процессов, происходящих в системе. Внутренняя энергия тела является его функцией состояния, которая определяется переменными: давлением P , объемом V и температурой T .

Изменения давления связаны с объемом и температурой системы общей функциональной зависимостью.

$v = f(P, T)$, (I-1)
благодаря которой одна из этих трех переменных во всяком случае определяется двумя другими, для \mathcal{U} напишем:

$$\mathcal{U} = f(v, T) \quad (I-2)$$

Это уравнение показывает, что внутренняя энергия при постоянном объеме может изменяться только при изменении температуры, а при постоянной температуре только при изменении объема. Внутренняя

энергия может изменяться также при одновременном изменении объема и температуры.

Из принципа эквивалентности теплоты и работы следует, что изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от пути перехода. Если конечное состояние системы совпадает с начальным, то изменение внутренней энергии равно нулю.

Рассмотрим это положение на примере машины, совершающей работу по замкнутому циклу.



Рис. I.1. Работа машины по замкнутому циклу.

Такая машина возвращается в свое исходное состояние, как показано на рис. I.1. Поскольку при этом в одной части цикла работа совершается машиной над окружающей средой (верхняя кривая), а в другой - окружающей средой над машиной (нижняя кривая). Суммарная работа определяется разностью площадей под верхней и нижней кривыми, то есть равна площади, ограниченной этими кривыми.

В соответствии с первым законом термодинамики величина изменения внутренней энергии (ΔU) представляет разность между внутренней энергией системы в конце процесса (U_2) и в начале (U_1):

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (I-3)$$

Первый закон термодинамики устанавливает соотношение между теплотой (Q) и работой (A) при изменении внутренней энергии системы.

Первый закон термодинамики гласит:

Изменение внутренней энергии системы определяется поглощением ее теплом δQ за вычетом работы δA , совершенной системой

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (I-4)$$

Если в системе происходят круговые циклические процессы, сопровождающиеся переносом теплоты Q между системой и окружающей средой и совершением работы A , то после завершения цикла система возвращается в исходное состояние. Отношение величин, перенесенной теплоты и совершенной работы является величиной постоянной, то есть теплота и работа в циклическом процессе эквивалентны

$$\frac{\delta Q}{\delta A} = \text{const}, \quad (I-5)$$

где const есть величина механического эквивалента теплоты и работы.

Для некруговых процессов равенство (I-5) не соблюдается, то есть при переходе системы из состояния 1 в состояние 2:

$$\int \delta A \neq \int \delta Q$$

(I-6)

или для элементарного термодинамического процесса

$$\delta A \neq \delta Q \quad (I-7)$$

Интегрируя (I-4) для кругового процесса, получим с учетом (I-5)

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta A = 0 \quad (I-8)$$

Из первого закона термодинамики следует, что работа может совершаться или за счет изменения внутренней энергии системы или за счет сообщения системе некоторого количества тепла.

В живой системе (организм, орган и т.д.) работа не может совершаться за счет притока тепла извне, то есть живой организм не может работать как тепловая машина. Например:

$$KPD = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \quad (I-9)$$

По этой формуле определяют к.п.д. тепловой машины.

T_1 и T_2 - температура источника тепла и холодильника в абсолютной шкале.

II

шкале температур. Попытаемся определить температуру мыши T_1 , предполагая, что она работает при температуре $+25^\circ\text{C}$ с к.п.д. = 30%.

В $^{\circ}\text{К}$ $T_2 = 273 + 25 = 298^\circ\text{K}$. Подставляя в формулу (I-9) температуру холодильника (T_2) в $^{\circ}\text{К}$ и к.п.д. (I/3), получили

$$\frac{I}{3} = \frac{T_1 - 298}{T_1} \quad T_1 = 447^\circ\text{K} \text{ или } t = +174^\circ\text{C}$$

Таким образом, если мыша будет работать как тепловая машина, она нагревается до температуры $+174^\circ\text{C}$, а белки денатурируют при температуре $40\text{-}60^\circ\text{C}$.

Очевидно, в живом организме работа может совершаться за счет изменения внутренней энергии системы при биохимических процессах. Об изменении внутренней энергии можно судить по совершенной работе и количеству выделенного тепла.

Биохимические реакции обычно протекают при постоянном давлении, создаваемом атмосферой, но при меняющемся объеме. Если же объем системы увеличивается, то часть изменения внутренней энергии должна использоваться для осуществления работы против давления атмосферы, и вследствие этого не вся освобождаемая энергия обнаруживается в виде теплоты реакции. В таком случае входит величина ΔH (теплосодержание или энталпия). Этот тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы и работе, связанный с изменением объема системы (в случае постоянного давления):

$$Q_p = \Delta U + \Delta H = \Delta H \quad (\text{I-10})$$

$$\Delta H = P \Delta V, \text{ т.к. } PV = nRT \quad (n - \text{число молей}) \quad (\text{I-11})$$

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \quad (\text{I-12})$$

$$\Delta H = \Delta U + nRT \quad (\text{I-13})$$

Когда теплота поглощается, тепловой эффект считают положительным ($Q_p = \Delta H_p > 0$, или $\Delta U_p = \Delta U > 0$), когда теплота при реакции выделяется, тепловой эффект считают отрицательным.

($Q_p = \Delta H_p < 0$ или $\Delta U_p = \Delta U < 0$).

Изменение энталпии H можно прямо связать с процессами, происходящими в калориметре. Изменения этой функции при меняются для характеристики прочности связей, когда суммарное изменение энталпии связей проявляется в виде теплоты, видимой в калориметре.

Таким образом, первый закон термодинамики полностью применим к биологическим системам. Функциональная деятельность организма может быть представлена как сумма внешних рабочих процессов. Наиболее общим свойством живой материи является способность излучать тепло, так как все метаболические процессы, совершающиеся в живых клетках, сопровождаются выделением тепла.

Исследования Гельмгольца по закону сохранения энергии решали вопрос о приложении первого принципа термодинамики к общему веществу в организме. Ища доставляет в связанным виде химическую энергию, необходимую для нагревания организма и для совершения работы. Зная подводимую к организму энергию в виде питательных веществ, можно подсчитать тепловой баланс организма.

	Калорийность в : I г веществ в кДж	
	Ккал	КДж
Углеводы	4,1	17
Чистый глюкоза	3,75	15,7
Липиды	9,3	39
Белки ^I	4,1	17

Азот переходит в состав мочевины

Следует отметить, что физиологическая ценность пищевых продуктов определяется не только их калорийностью, но и качественным составом. Необходимое количество белка должно содержать ряд незаменимых аминокислот (лизина, триптофана, метионина и др.), которые организм не синтезирует сам. В состав пищи должны входить также витамины, минеральные соли, микроэлементы, гормоны и др.

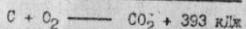
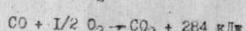
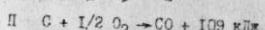
Следствием первого закона термодинамики является закон

Гесса (второй закон термохимии).

Количество тепла, выделяющегося при химических процессах, зависит только от начального и конечного состояния системы тел, участвующих в химических процессах, и не зависит от пути, по которому протекают реакции.

Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты таких реакций, которые не могут быть реализованы в условиях опыта или не протекают одновременно и до конца.

Сумма тепловых эффектов реакций последовательного окисления углерода равна тепловому эффекту реакции окисления углерода, проведенного в одну стадию:



Закон Гесса имеет огромное значение в физиологии, биохимии и медицине для определения калорийности продуктов питания.

Окисление пищевых продуктов в организме происходит через ряд промежуточных стадий, однако количество теплоты, выделяемое при этом, такое же, какое можно получить при непосредственном сжигании вещества в приборе для определения тепла сжигания — калориметрической бомбе.

В организме при окислении пищевых продуктов до конечных веществ выделяется энергия, которая превращается в работу синтетических процессов для поддержания жизнедеятельности. В конечном итоге вся работа превращается в тепло.

Изучение выделения тепла в теле животных поставило перед исследователями впервые вопрос о точном физическом исследовании явления энергетики организма.

В связи с этой проблемой Лавуазье и Лаплас развили точную калориметрическую методику, сконструировав калориметр (рис. 12.) для изучения природы превращения энергии в живом организме. Они окружили клетку, в которой находилась морская свинка, кожухом, наполненным льдом, который поглощал тепло, выделяемое

животным. Всю систему, состоящую из животного и ледяного кожуха, они изолировали, окружив ее другим ледяным кожухом, поглощающим все тепло, поступающее из окружающей среды. До тех пор пока в обоих кожухах сохранялся лед, температура поддерживалась при 0°C и, следовательно, перенос тепла от одного кожуха к другому отсутствовал, хотя в каждом из них происходило частичное таяние льда.

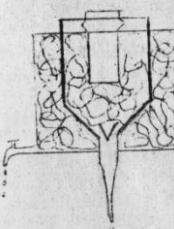


Рис. I-2. Калориметр для изучения природы превращения энергии в живом организме.

Когда в клетку внутренней камеры помещали морскую свинку, лед во внутреннем кожухе таял, вероятно, благодаря выделенному животным теплу. Лавуазье и Лаплас собирали воду, образованную при таянии льда во внутренней камере, и по объему воды определяли общее количество тепла, выделенного морской свинкой за 10 ч. (располагалось 341 г льда).

Параллельно определяли количество углекислого газа выделенное за этот промежуток времени.

Сравнивая количество энергии, освобожденной при окислении единого количества углерода при химическом сжигании и в теле животного, они убедились, что это величины одного порядка.

В исследований Лавуазье и Лапласа была высказана мысль, что животная теплота связана с процессами дыхания и что количество воздуха также необходимо для выделения тепла телом животных, как необходим для горения различных органических соединений. Сеченов и Штерников исследовали отношения между объемом поглощенного во время дыхания кислорода и объемом отданный углекислоты. Отношение $\frac{CO_2}{O_2} = K$ называется дыхательным коэффициентом.

В зависимости от пищи он меняется (I-при питании углеводами, 0,85 - при питании белками, 0,71 - при питании жирами).

Более точные результаты были получены Этуотером в 1904 г., использовавшим метод прямой калориметрии.

Измерения показали, что потребление I л кислорода и выде-

ление I и углекислого газа при прямом скигании или окислении в организме продуктов сопровождается выделением 5,047 ккал, или 21,522 кДж тепла. Совпадение тепловых эффектов в обоих случаях и для других реакций говорит о том, что пути превращения продуктов питания в метаболических процессах и в химических реакциях вне живой клетки являются эквивалентными с точки зрения суммарных тепловых эффектов.

Полученные данные подтверждают справедливость первого закона термодинамики для организмов, но они относятся к условиям, при которых организм не производит значительной работы, и к сравнительно короткому промежутку времени, когда не происходит накопления биомассы в результате роста. Это имеет место в случае реакций основного обмена, не сопровождающихся вовлечением и расходованием запасенных ранее энергетически богатых соединений.

В настоящее время разработаны косвенные калориметрические методы, позволяющие измерять уровень основного обмена у человека.

Основным обменом называют скорость выделения организмом тепла в покоящемся состоянии по прошествии значительного времени после приема пищи. В этих условиях организм человека получает энергию за счет запасенных ранее питательных веществ, причем скорость их потребления оказывается приблизительно постоянной. Основной обмен, как правило, пропорционален площади поверхности тела. Для девушек эта величина составляет в среднем $\sim 154 \text{ кДж} \cdot \text{ч}^{-1} \text{ м}^{-2}$, для юношей $\sim 172 \text{ кДж} \cdot \text{ч}^{-1} \text{ м}^{-2}$. Для человека весом 70 кг это соответствует $\sim 320-360 \text{ кДж} \cdot \text{ч}^{-1}$ (360 кДж · ч⁻¹ эквивалент мощности 100-ваттной лампочки). Отклонения обмена сказываются о каких-то нарушениях, связанных, например, с недостатком или избытком гормона щитовидной железы тироксина. Скорость метabolизма немножко падает во время, она и сильно повышается при совершении тяжелой физической работы.

Теплота, выделяемая организмом, может быть разделена на первичную (основную) и вторичную (активную) теплоту. Первичная теплота - это тепловое рассеивание энергии в процессе обмена веществ, из-за необратимых биохимических реакций. Вторичная теплота выделяется при активной работе, за счет запасов богатых энергией соединений (АТФ).

При нормальном течении процессов жизнедеятельности существ-

ует равновесие между этими двумя видами теплоты: уменьшение теплопродукции сопровождается возрастанием теплоотдачи и наоборот.

При патологиях, например, при переохлаждении теплокровного животного, постоянство температуры тела поддерживается двумя путями: во-первых, увеличивается доля выделяемой теплоты за счет вторичной теплоты, то есть усиления сокращения мыши (брюх, "гусиная кожа" и т.д.). Во-вторых, повышение теплопродукции без дрожжи, когда в клетках адаптированных животных наблюдается преимущественное выделение первичной теплоты в результате переключения основного пути окислительного метаболизма через НАД на обходной путь через НАДФ. Второй путь менее экономичен и имеет более низкий выход фосфорилирования и соответственно сопровождается большим рассеиванием энергии в виде тепла.

Таким образом, первый закон термодинамики утверждает, что при всех происходящих процессах энергия не уничтожается и не возникает из ничего, тем самым дается возможность установить баланс энергии в том или ином процессе. Опытное подтверждение существования энергетического баланса для организма показывает, что сами по себе силы не являются источником какой-либо энергии и, следовательно, подчиняются первому закону термодинамики.

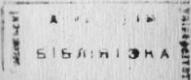
Однако первый закон не показывает, в каком направлении должны совершаться процессы при этом.

2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики - закон о сохранении энергии. Он определяет количественные соотношения между различными формами энергии, устанавливает невозможность построения машины, которая могла бы создавать энергию, но ничего не говорит о возможном направлении передачи энергии.

Второй закон термодинамики определяет направление превращения энергии и с этой точки зрения имеет огромное практическое значение.

Этот направленный переход при наличии соответствующего механизма создает возможность для совершения работы. Опыты пока показывают, что тепло переходит самопроизвольно от более нагретого



тела к менее нагретому по градиенту.

Градиент какого-либо параметра системы определяется как разность величин этого параметра в двух точках, относичная к расположению между ними. Математически, градиент - это вектор, то есть функция, характеризующая не только величиной, но и направлением.

Рассмотрим же конкретный пример с точки зрения законов термодинамики: имеется изолированная термодинамическая система, состоящая из двух сосудов, заполненных одинаковым газом. В сосуде А концентрация газа будет больше, чем в В (при одинаковой температуре во всех точках системы). Как только мы одним-либо способом (например, с помощью крана) соединим эти сосуды, газ из сосуда А начнет перетекать в сосуд В до тех пор, пока концентрация молекул его не станет равномерной по всему объему этих сосудов.

Исходя из первого закона термодинамики и учитывая, что система не обменивается с внешней средой энергией и веществом, можем сделать вывод, что суммарные энергетические ресурсы этой системы двух сосудов остались неизменными. Однако, с точки зрения второго закона термодинамики, в системе произошли существенные изменения. То состояние системы, в котором она находилась сразу после соединения сосудов, являлось термодинамически неравновесным. Это состояние не могло самопроизвольно поддерживаться без затраты внешней работы. Оно характеризовалось определенной упорядоченностью в распределении молекул газа, известной организацией (большая плотность вещества в сосуде А и меньшая - в В). При самопроизвольном переходе в другое состояние (равномерное распределение молекул газа по всему объему) был произведен перенос массы газа из одного сосуда в другой.

То устойчивое состояние, которое устанавливается в системе после выравнивания концентраций, определяется как термодинамически равновесное. В этом состоянии при неизменных условиях возможности макроскопических изменений совершение работы оказывается маловероятным. Следовательно, система, несмотря на неизменность энергетических запасов, пришла в такое состояние, при котором ее работоспособность оказалась значительно сниженной. Итак, мы видим, что термодинамические системы следуют оценивать не только с точки зрения их общего запаса энер-

гии, но и с точки зрения качества (ценности) этой энергии в смысле возможности получения работы.

Сади Карно (1824) первым заложил основы второго начала термодинамики. Он показал, что получение работы за счет заноса теплоты может происходить только благодаря переносу теплоты от более нагретого тела к более холодному. Карно представил функционирование тепловых машин в виде цикла, получившего название цикла Карно.

Рудольф Клаузис так формулировал второе начало термодинамики: "работа не может сама собой выделиться от тела менее нагретого к телу более нагретому. Следовательно, в замкнутой системе переход тепла в работу будет совершаться только при наличии разности температур". Или невозможен процесс, единственный результатом которого было бы превращение теплоты в работу, то есть невозможен вечный двигатель второго рода.

Исходя из цикла, Сади Карно Клаузис показал, что даже в самой идеальной машине в работу превращается только часть того тепла, которое передается от нагревателя к холодильнику. Причем количество работы зависит от разности температур нагревателя и холодильника:

$$A = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1} . \quad (2-1)$$

Разделив обе части уравнения на Q , получаем величину к.п.д. (1-9):

$$\text{к.п.д.} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Чем больший перепад (температурный $T_1 - T_2$) в величинах абсолютной температуры, тем больше работы.

I) $T_1 = 373^{\circ}\text{K}$; $T_2 = 273^{\circ}\text{K}$, то в идеальном случае

$$\text{к.п.д.} = \frac{373 - 273}{373} = 0,27, \text{ или } 27\%$$

$$2) T_1 = 3273^{\circ}\text{K}; T_2 = 273^{\circ}\text{K}, \text{ то к.п.д.} = \frac{3273 - 273}{3273} = 0,91, \text{ или } 91\%$$

При всяком превращении энергии непременно получается тот

или иной тепловой эффект. Если мы имеем механические явления, они всегда сопровождаются трением, разыскивающим тепло. Колебания маятника постепенно затухают и прекращаются вследствие перехода, благодаря трению, заданной ему энергии в теплоту.

При всех превращениях в окружающей природе количество энергии, оставаясь постоянным по первому закону термодинамики, постепенно переходит в тепло, являющееся менее ценным, и таким образом, происходит деградация энергии.

Любая форма энергии может полностью перейти в тепловую, но тепловая энергия переходит в другую форму энергии частично.

Анализируя это положение, Гельмгольц пришел к выводу, что общая энергия тела или системы тел не однородна, часть ее способна к превращениям и производству полезной работы, в то время как другая часть к этому не способна и непроизвольно превращается в теплоту. Первая энергия свободная, другая – связанныя.

Связанная энергия представляет ту долю теплоты, которая не способна в данных условиях превращаться в другие формы энергии, причем она тем больше, чем меньше разность температур в системе. Меру такого "обесценения" энергии, Клаузус предложил называть энтропией (греч. – обращать внутрь). Эта величина обозначается буквой S . Энтропия – это функция состояния, которая характеризует не обратимость процесса, неупорядоченность в системе, меру перехода энергии в такую форму, из которой она не может переходить самопроизвольно в другие формы. Связанная энергия – это произведение энтропии на абсолютную температуру ($T.S$), которое выражает то минимальное количество энергии, которое необходимо для теплового движения молекул при данной температуре.

Свободная энергия системы ($T, v = \text{const}$) выражается в такой форме:

$$F = U - TS, \quad (2-2)$$

где F – функция состояния, называемая изохорно-изотермическим потенциалом (изохорным потенциалом) или свободной энергией Гельмгольца.

Свободная энергия Гельмгольца характеризует максимальную работу, которую можно получить в данном процессе. Большинство процессов проводится не в оптимальных условиях, поэтому действи-

тельная работа, получаемая при переходе из одного и того же начального состояния в конечное, всегда меньше, чем dF , рассчитанная теоретически.

На основе определяющего уравнения энталпии (1-12)

$$H = U + Pv$$

можно преобразовать (2-2) в

$$F = H - Pv - TS. \quad (2-3)$$

Принимая

$$U = H - TS, \quad (2-4)$$

находим

$$G = F + Pv \quad \text{при } T, v = \text{const} \quad (2-5)$$

В случае, когда не происходит изменения объема ($\Delta V = 0$), то $\Delta F = \Delta G$.

Здесь G – функция состояния, называемая изобарно-изотермическим потенциалом (изобарным потенциалом) или полным термодинамическим потенциалом системы (свободной энергией Гиббса).

В общем случае изменение свободной энергии ΔG характеризует энергию, которая при надлежащих условиях становится доступной для совершения работы, в то время как система стремится к равновесию. Для процесса при постоянной температуре

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2-4a)$$

Это наиболее подходящая форма выражения законов термодинамики при описании биохимических систем. Для системы, не находящейся в равновесии, справедливо

$$\Delta G' = -A', \quad (2-5)$$

где A' – полезная работа, выполняемая благодаря введению определенного количества тепла Q .

Величина ΔG служит мерой способности системы производить работу; она позволяет решить вопрос, может ли реакция протекать спонтанно. Реакция протекает спонтанно только в том случае, если происходит уменьшение свободной энергии системы (экзотермические реакции); если же должно произойти увеличение свободной

энергии, то для осуществления реакции необходимо затратить работу (адиабатические реакции). Условились уменьшение свободной энергии системы обозначать знаком "минус", а увеличение — знаком "плюс". Если изменение свободной энергии составляет -20 кДж, то реакция будет протекать спонтанно и в результате уменьшится на 20 кДж. Реакции, характеризующиеся большой отрицательной величиной ΔU , не обязательно должны протекать с высокой скоростью. ΔU характеризует только разность свободных энергий исходного и конечного состояния, однако эта величина не дает никакой информации о скорости реакции.

Однако известно, что большинство физических и химических процессов протекает самопроизвольно: вода бежит вниз, протоны и гидроксидные ионы соединяются, выделяя тепло. Однако нагревание воды не заставляет ее двигаться вверх, а также не приводит к диссоциации воды на протоны и гидроксидные ионы. Самопроизвольные изменения любой системы направлены на достижение состояния равновесия, но не обратно. Это одна из формулировок второго закона термодинамики, который может быть описан при помощи функции состояния — энтропии (S), которая определяется суммарной величиной поглощенных системой приведенных теплот Q/T . При бесконечно малом изменении состояния изменение функции энтропии равняется теплоте dQ , поглощенной системой, если процесс носил равновесный характер:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{равн.}} \quad (2-6)$$

Суммарное изменение энтропии (ΔS) при равновесном процессе перехода из состояния (1) в состояние (2) выражается интегралом

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{равн.}} \quad (2-7)$$

В случае неравновесных процессов равенства (2-6) и (2-7) не выполняются, соответственно

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{неравн.}} \quad (2-8)$$

22

Для круговых процессов суммарное изменение энтропии после завершения цикла всегда является нулем, поскольку энтропия есть однозначная функция состояния.

Следовательно, $\oint dS = 0$, откуда с учетом (2-6) и (2-8) получим

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{неравн.}} = 0, \quad (2-10)$$

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{неравн.}} < 0. \quad (2-11)$$

Неравенства (2-8), (2-9), (2-11) означают, что в неравновесных процессах количество приведенной теплоты, поглощенной системой, меньше, чем для равновесных процессов перехода между теми же исходными и конечными состояниями. Следовательно, в случае неравновесных процессов окружающая среда получает от системы некоторое количество приведенной теплоты, что и обуславливает появление знака неравенства в формулах (2-8) и (2-9). Второй закон термодинамики может быть записан в общем виде

$$dS > \frac{dQ}{T}. \quad (2-12)$$

Для системы, не совершающей теплообмена с внешней средой, $dQ = 0$ и уравнение (2-12) имеет вид

$$dS > 0. \quad (2-13)$$

Следовательно, в изолированной системе энтропия остается неизменной в равновесных процессах и возрастает в неравновесных. Это и является критерием направленности превращений в изолированной системе. Если в изолированной системе протекает самопроизвольный неравновесный процесс, то это всегда вызывает увеличение энтропии до ее максимальных значений при окончании процесса и установлении термодинамического равновесия.

Из уравнения первого закона термодинамики, применив интегрирующий множитель $\frac{1}{T}$, получаем

$$dS \geq \frac{dU + dH}{T}, \quad (2-14)$$

23

РЕПОЗИТОРИЙ ГРУДИ

$$TdS \geq dU + dA. \quad (2-15)$$

Если для данного процесса $dU=0$ и не совершается работа против внешнего давления $dA=0$, то

$$(dS)_{A,V} > 0. \quad (2-16)$$

Отсюда следует, что в тропии системы при равновесии является максимум при постоянных внутренней энергии и объеме.

В отличие от первого закона термодинамики, имеющего абсолютное значение, второй закон носит статистический характер, то есть увеличение энтропии в изобарических процессах отражает лишь наиболее вероятное из направлений. Этот закон ссыльается наименее "точно" для макроскопических систем с большим количеством молекул, где вероятность отклонения от среднестатистического их распределения в объеме системы крайне мала. В системах с малым количеством частиц вероятность таких отклонений повышается. Число возможных микросостояний, или способов распределения частиц, которыми осуществляется данное макросостояние системы, называется термодинамической вероятностью.

Статистическое обоснование II начала термодинамики, связывающее увеличение энтропии при реальных физических процессах с вероятностью состояния системы, было дано в работах Больцмана (1895) и Смолуховского (1914);

$$\Omega = K \ln W, \quad (2-17)$$

где K - константа Больцмана $= 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж К⁻¹, W - термодинамическая вероятность.

Термодинамическая вероятность W какого-либо состояния молекул представляет собой очень большое число (в отличие от математической вероятности, которая не может превышать единицы) и равняется числу всех возможных перегруппировок молекул, при помощи которых может осуществляться данное состояние системы.

Например, если в каком-либо сосуде находится всего 2-3 молекулы, то весьма возможно, что в данный момент все они окажутся в левой половине сосуда, но при увеличении числа молекул n в данном объеме количество способов, которыми можно расположить молекулы равномерно в обеих половинах сосуда, быстро возрастает (примерно пропорционально 2^n) и термодинамическая вероятность распределения молекул становится чрезвычайно высокой.

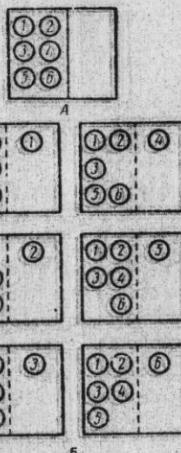


Рис. 3.1.

Распределение шести пронумерованных молекул между двумя частями сосуда.

А- исходное состояние 6:0
количество способов размещения равно 1.

Б- соотношение 5:1, количество способов размещения равно 6.

Вероятность распределения молекул в системе, изображенной на рисунке, такова:

Число молекул Слева	Число молекул Справа	Число размещений (термодинамическая вероятность)	Математическая вероятность
6	0	1	1
5	1	6	6/64
4	2	15	15/64
3	3	20	20/64
2	4	15	15/64
			64

РЕПОЗИТОРИЙ ГРУНДИ

1	2	3
1	6	6
0	6	64
	64	1
		64

Очевидно, наиболее вероятным является равновесное распределение 3:3, соответствующее максимальному значению энтропии системы.

Энтропия зависит от упорядоченности системы. Чем меньше способов для достижения данного состояния, тем упорядоченнее рассматриваемая система и тем меньше энтропия. Если система переходит от менее вероятного состояния к более вероятному, то энтропия возрастает. Максимального значения энтропия достигает при равенстве — наиболее вероятном состоянии системы.

Величина энтропии является функцией вероятности, то есть любой не обратимый процесс, сопровождающийся возрастанием энтропии, означает переход системы в наиболее вероятное состояние. В состоянии равновесия, к которому всегда стремится прийти системе вероятность максимальная.

При большом количестве молекул наиболее вероятным является состояние равномерного распределения молекул по всему объему системы, при дроблении объема на мельчайшие (микроскопические) составные части повышается вероятность неравномерного распределения молекул в них. С увеличением количества частиц в том или ином объеме увеличивается вероятность установления заметных концентрационных различий в этом объеме, а следовательно, уменьшения энтропии и совершения микроработы.

Таким образом, второй закон термодинамики неприменим к системам, состоящим из сравнительно небольшого количества молекул и к отдельным молекулам.

Когда второй закон термодинамики утверждает невозможность протекания данного процесса, это равнозначно настолько малой его вероятности, что нам пришлось бы ожидать этого события

чрезвычайно долго — миллионы лет. Статистический подход не исключает и возможности случайных отклонений от правила. Свеберг, например, наблюдал под микроскопом движение частиц коллоидного золота в растворе, время от времени отмечал направление движения этих частичек. При этом запас их энергии увеличивался и энтропия системы уменьшалась.

В организмах самопроизвольно протекают процессы в направлении уменьшения термодинамического потенциала.

Изменение (увеличение) энтропии системы организма-среда отвечает требованиям второго закона термодинамики, причем собственное изменение энтропии организма может быть любым. Энтропия в определенный отрезок времени может оставаться постоянной, увеличиваться или уменьшаться независимо от общего направления процессов обмена. Это объясняется тем, что процессы обмена веществ организма и направление их изменений имеет целью наилучшее приспособление организма к условиям его существования и к сохранению в процессе эволюции, то есть определяются пеликом и полностью биологическими закономерностями, а не стремлением к увеличению общей энтропии.

Организмы в процессе эволюционного развития, для приспособления, способен выработать тип обмена веществ с любым уровнем изменения энтропии за счет поглощения необходимого количества свободной энергии из среды.

2. СВЯЗЬ ЭНТРОПИИ И ИНФОРМАЦИИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Понятие информации вошло в физику при обосновании статистической механики. Связь энтропии с вероятностью состояния системы, установленная Болтышем и Смолуховским, означает связь энтропии с количеством информации. Энтропия есть количественная мера недостатка информации о системе. Основные положения статистической термодинамики непосредственно вытекают из канонической теории информации, развитой Шенноном применительно к задачам теории связи. Эквивалентность энтропии и количества информации означает, что эти величины связаны простым законом сохранения: сумма микроскопической информации и энтропии при данном распределении вероятностей состояния постоянна и равна

РЕПОЗИТОРИЙ ГРУНДАУ

максимальной получаемой информации и максимальной энтропии в данных условиях.

Энтропия и информация выражаются в одинаковых единицах – в битах или единицах энергии, деленной на температуру. Увеличение информации связано с уменьшением энтропии и наоборот.

Количество информации (J), которую мы получаем, узнав каким из всех ω сл способов осуществлена данная система, равно $J = \omega_1 / (\omega_1 + \omega_2)$ при $\omega_1, \omega_2 = 1$ кал · град⁻¹. (3-1) Из уравнения (2-17) известно, что постоянная Больцмана (K) равна $3,31 \cdot 10^{-24}$ энтропийных величин ($I = kT = 1$ кал · град⁻¹).

Видно, что формула (2-17) и (3-1) совпадают. Таким образом, энтропия системы есть не что иное, как количество информации, недостаточное для ее полного описания. Величины J и S идентичны.

Чтобы перейти от количества информации, выраженного в битах, к энтропии в энтропийных единицах, необходимо перейти от логарифма к основанию 2 к натуральному логарифму и умножить его на K.

Таким образом,

$$S_{(a.e.)} = 2,3 \cdot 10^{-24} J \quad (\text{бит}) \quad (3-2)$$

Принято считать возрастание макроскопической упорядоченности в онтогенезе и филогенезе возрастанием количества информации или убыванием энтропии. Шредингер, представляя организм как анериодический кристалл, имел в виду, что развитие организма подобно росту кристалла в открытой системе оплачивается возрастанием энтропии в окружающей среде. Очевидно, мерой изменения энтропии организма в процессе развития может служить увеличением энтропии внешней среды. Это – единственная мера, так как мы не располагаем точными способами оценки количества информации в клетке или многоклеточном организме. В ряде работ делались такие оценки.

По оценке Блумфельда, основное количество информации в человеческом организме определяется упорядоченным расположением аминокислотных остатков в 7 кг белков, чему соответствует $3 \cdot 10^{25}$ аминокислотных остатков. Это количество информации равно примерно $1,3 \cdot 10^{26}$ бит. Другие вклады значительно меньше: 150 г ДНК, содержащаяся в человеческом организме, соответствует $3 \cdot 10^{23}$ нуклеотидных остатков, что соответствует информации в

$6 \cdot 10^{23}$ бит. Упорядоченному расположению 10^{13} клеток соответствует $4 \cdot 10^{14}$ бит, упорядоченному расположению 10^6 молекул полимеров в клетке – всего лишь $2,6 \cdot 10^9$ бит.

В пересчете на энтропию (ΔS) получаем для белков и ДНК приблизительно 300 и 1,4 э.е.

Таким образом, упорядоченность биологической организации человеческого тела не превышает 301,5 э.е., причем подавляющий вклад в эту упорядоченность вносит упорядоченное распределение аминокислотных остатков в молекулах белков. Такое понижение энтропии при возникновении сложнейшей биологической организации – человеческого тела – с легкостью компенсируется обычными физическими и химическими процессами (испарением 170 см^3 воды или окислением 900 г глюкозы). Очевидно, биологическая ценность информации определяется не количеством бит, а способностью систему изменять свое поведение в соответствии с полученной информацией. Расчеты показывают, что возникновение и усложнение организации генетических, биологических систем происходит практически без затраты энергии. Энтропия совокупности 10^{13} различных одноклеточных организмов почти не отличается от энтропии человека, состоящего из 10^{13} клеток. По мнению Блумфельда, любая биологическая система, согласно термодинамическим критериям, упорядочена не больше, чем кусок горной породы того же веса.

Итак, биологическая система – это не статическая, а динамическая система. Это химическая машина, поведение которой определяется положением и функциональностью взаимозависимых составных частей. Части эти микроскопичны (макромолекулы, надмолекулярные системы, клетки, ткани), соответственно функциональные изменения их относительного расположения не сопровождаются сколько-нибудь заметными изменениями энтропии. Биологическая система есть система, именно в том смысле, что ее части взаимосвязаны и их энергия не аддитивна. Тем самым в системе не выполняются исходные предпосылки статистической механики, и работа биологической машины не может быть описана в терминах энтропии или количества информации.

Биологические макромолекулы, вода, ионы характеризуются определенной энтропией, определенным количеством информации. Биологическая динамическая система содержит статистические

части. Статичность исчезает на уровне организованных макро-структур, начиная с бактерий глобул.

Понятие количества информации эквивалентно энтропии и является усредненной характеристикой статистической, а не динамической, системы. Трактовка биологических процессов в соответствии с количеством информации, измеряемым в битах или в энтропийных единицах, недостаточно эффективна. Наряду с количеством информации необходимо учитывать ее ценность.

4. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ.

Законы классической термодинамики позволяют вычислять энергетические эффекты и определять направление самопроизвольных процессов в изолированных системах. В применении к биологическим объектам классическая термодинамика дает возможность оценить термодинамическую вероятность протекания того или иного био-химического процесса и вычислить соответствующие энергетические (" тепловые") эффекты и полезную работу. Этими целями служат термодинамические функции состояния, из которых наибольшее значение в биологии имеют термодинамический потенциал \mathcal{G} и свободная энергия F . Вычисления изменений \mathcal{G} и F основаны на втором законе термодинамики, который связывает все изменения в системе с поведением энтропии. Однако непосредственное применение второго закона к открытым неравновесным системам встречает ряд принципиальных трудностей.

Понятие энтропии строго определено лишь для равновесных состояний, или, иными словами, энтропия системы имеет определенное значение только в состояниях равновесия. Однако открытие системы и в первую очередь биологические системы прекращают свое функционирование как таковые в состоянии равновесия. В открытых системах вместо термодинамического равновесия может устанавливаться стационарное состояние, в котором параметры системы (как и при равновесии) с течением времени не изменяются. Однако в отличие от равновесия это достигается за счет уравновешивания притока и оттока вещества и энергии в системе. В термодинамическом отношении открытие (биологические) системы в процессе своего изменения проходит через ряд не-равновесных состояний, что в свою очередь сопровождается соответствующими изменениями термо-

динамических переменных.

В целом поддержание неравновесных состояний возможно лишь за счет сохранения градиентов сил и концентраций веществ, необходимых для создания соответствующих потоков в открытых системах.

Открытые системы – это неравновесные системы, параметры и свойства которых есть функции времени.

23

4.1. Общее изменение энтропии в открытых системах.

Рассмотрим самопроизвольное изменение состояния системы от некоторого начального состояния равновесия до конечного состояния равновесия. Для этих двух равновесных состояний первого и второго определены значения энтропии и, следовательно, ее изменение:

$$\Delta S = S_2 - S_1.$$

Возникает вопрос: каково изменение энтропии во времени непосредственно в процессе перехода из одного состояния в другое?

В каждый момент перехода система характеризуется определенными значениями своих термодинамических параметров: температурой, давлением и химическим составом, значения которых достаточно для полного описания состояния системы. Современная термодинамика чебиатрических процессов базируется на постулате о том, что энтропия системы в неравновесных состояниях в любой момент времени определяется теми же независимыми переменными, что и в условиях равновесия.

Допустим, что энтропия, а также другие функции состояния определены в любой момент времени изменения неравновесной системы и являются, таким образом, непрерывными и однозначными функциями термодинамических параметров и времени. Так, для термодинамического потенциала и свободной энергии это означает, что

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}(P, T, t),$$

$$F = F(P, T, t)$$

суть непрерывные и однозначные функции по всем своим переменным.

Рассмотрим общее изменение энтропии в открытых системах, где протекают необратимые процессы.

Применим второй закон термодинамики к необратимым изменениям в виде

$$dS > \frac{dq}{T}, \quad (4.1-1)$$

где dS - изменение энтропии всей открытой системы, dq - количество тепла, поглощенного этой системой из внешней среды.

Вместо неравенства (4.1-1) можно, очевидно, формально записать

$$dS = \frac{dq}{T} + \frac{dq'}{T}, \quad (4.1-2)$$

где $dQ' > 0$ в случае необратимых изменений и $dQ' = 0$ в случае обратимых изменений в системе. Величина dQ' - определенное количество энтропии, которым система обменивается с внешним миром и которая проходит через границы системы, отделяющие ее от внешней среды. Величина же dQ' соответствует теплоте, возникшей в самой системе вследствие протекания внутри нее необратимых процессов. Основной постулат термодинамики необратимых процессов состоит в том, что общая энтропия открытой системы может изменяться либо за счет процессов обмена системы с внешней средой ($d_{ex}S$), либо за счет возникновения энтропии в самой системе вследствие внутренних необратимых изменений (d_iS).

Сопоставляя это утверждение с равенством (4.1-2), легко найти, что

$$d_{ex}S = \frac{dq}{T};$$

$$d_iS = \frac{dq'}{T} > 0. \quad (4.1-3)$$

Общее изменение энтропии открытой системы (dS) складывается, таким образом, из двух величин:

$$dS = d_{ex}S + d_iS. \quad (4.1-4)$$

Заметим, что в (4.1-4) индекси e и i ставятся после знака дифференциала d , а не после дифференцируемых величин (S), поскольку в общем случае полным дифференциалом является лишь общее изменение энтропии dS , а не каждое из слагаемых в отдельности ($d_{ex}S$ и d_iS).

Если внутри системы протекают обратимые изменения, то они не сопровождаются возникновением энтропии и $d_iS = 0$. Во всех случаях необходимых изменений $d_iS \neq 0$. Очевидно, для изолированных систем, где $d_{ex}S = 0$, выражение (4.1-4) сводится к

$$dS = d_{ex}S > 0, \quad (4.1-5)$$

что соответствует классической формулировке второго закона термодинамики для изолированных систем.

Если в каком-либо участке системы протекают различные необратимые процессы, то величина $dS > 0$ описывает общее приращение энтропии, являющееся следствием взаимодействия этих необратимых процессов друг с другом.

Разделение величины изменения энтропии открытой системы на две составляющие $d_{ex}S$ и d_iS позволяет изучать различия в термодинамических свойствах открытых и изолированных систем. Продифференцируем выражение (4.1-4):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_{ex}S}{dt} + \frac{d_iS}{dt}. \quad (4.1-6)$$

Полученное уравнение означает, что скорость изменения энтропии системы (dS/dt) равняется скорости обмена энтропией между системой и окружающей средой плюс скорость возникновения энтропии внутри системы.

Член d_iS/dt , учитывающий процессы обмена системы со средой, может быть как положительным, так и отрицательным, так что при $d_iS/dt > 0$ общая энтропия системы может как возрастать, так и убывать.

Положительная величина $d_iS/dt > 0$ связана с увеличением энтропии системы в результате обмена веществом и энергией с внешней средой. Отрицательная величина $d_iS/dt < 0$ соответствует тому, что отток положительной энтропии от системы во внешнюю среду превышает поток положительной энтропии извне, так что в результате

общая величина баланса обмена энтропией между системой и средой является отрицательной. Система как бы "поглощает" из среды отрицательную энтропию. Очевидно, что при одном и том же условии $\frac{dS}{dt} > 0$ возможны следующие случаи:

$$\frac{dS}{dt} > 0 \quad \text{если} \quad \frac{des}{dt} > 0;$$

или если $\frac{des}{dt} < 0$ и $|\frac{des}{dt}| < \frac{dS}{dt}$;

$$\frac{dS}{dt} < 0, \quad \text{если} \quad \frac{des}{dt} < 0 \quad \text{и} \quad |\frac{des}{dt}| > \frac{dS}{dt},$$

$$\frac{dS}{dt} = 0, \quad \text{если} \quad \frac{des}{dt} < 0 \quad \text{и} \quad |\frac{des}{dt}| = \frac{dS}{dt}.$$

Последний случай соответствует установлению в системе стационарного состояния, при котором продуцирование энтропии в системе $\frac{des}{dt} > 0$ компенсируется оттоком положительной энтропии во внешнюю среду, так что общее изменение энтропии равно нулю:

$$dS = des + dS_{\text{вн}} = 0,$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{des}{dt} + \frac{dS_{\text{вн}}}{dt} = 0 \quad (4.1-7)$$

Сопоставим выражение (4.1-6) с законом сохранения энергии в открытой системе, который может быть выражен в форме: (скорость возрастания энергии системы) + (скорость оттока энергии из системы) = 0.

Этот результат означает невозможность самопроизвольного возникновения или исчезновения энергии в системе. Можно переписать выражение (4.1-6) в виде

$$\frac{dS}{dt} + \left(-\frac{des}{dt}\right) = \frac{dS}{dt},$$

(скорость возрастания энтропии системы) + (скорость оттока энтропии из системы) = (скорость возникновения энтропии внутри системы).

Правая часть последнего равенства не равна нулю, что отражает свойство энтропии как математической функции - возрастает в необратимых процессах и отличает ее в этом отношении от энергии, общая величина которой не изменяется самопроизвольно.

Анализ общих свойств биологических систем на основе уравнения (4.1-6) помог объяснить внешнее противоречие между поведением организмов и вторым законом классической термодинамики.

Действительно, рост и развитие организмов сопровождается усложнением их организации и, с точки зрения классической термодинамики, выглядит как самопроизвольное уменьшение энтропии живых систем, что, конечно, явно противоречит второму закону. Однако это противоречие кажущееся, поскольку, как известно, направление самопроизвольных процессов определяется увеличением энтропии лишь для изолированных систем, а не для открытых, какими являются биологические системы. На самом деле развитие организмов, сопровождающееся уменьшением общей величины их энтропии, происходит при условии

$$\frac{des}{dt} < 0 \quad \left| \frac{des}{dt} \right| > \frac{dS}{dt}$$

за счет того, что в других участках внешней среды идут сопряженные процессы с образованием положительной энтропии.

Можно упрощенно представить общий энергообмен земных организмов как образование и фотосинтез сложных молекул углеводов из CO_2 и H_2O с последующей деградацией продуктов фотосинтеза в процессах дыхания. В целом именно этот энергообмен и обеспечивает в современных условиях существование и развитие отдельных организмов - звеньев в круговороте энергии и жизни в целом. С этой точки зрения уменьшение энтропии живых систем в процессах их жизнедеятельности обусловлено в конечном итоге поглощением квантов света фотосинтезирующими организмами, что с избытком компенсируется образованием положительной энтропии в ядерных реакциях на Солнце. Этот принцип относится и к отдельным организмам, для которых поступление извне питательных веществ, несущих приток отрицательной энтропии, всегда сопряжено с продуцированием положительной энтропии в других участках внешней среды, так что суммарное изменение энтропии (организм плюс

внешняя среда) всегда положительно. Точно так же уменьшение энтропии в части клетки, где идет биохимический синтез, происходит за счет избыточного увеличения энтропии в других частях организма или среды.

Уменьшение энтропии живых систем в ходе потребления пищевых процедур и энергии Солнца одновременно приводит и к увеличению их свободной энергии. Действительно, из формулы (2-2) $dF = \mathcal{U} - TS$

следует, что $dF = TdS$ при $T, \mathcal{U} = \text{const}$. Приток "отрицательной" энтропии извне не следует непосредственно связывать лишь с увеличением организованности живых структур и с потерей "органико-ионности" поступающих питательных веществ. Именно деградаций последних и ведет к освобождению необходимой организму свободной энергии.

Таким образом, поток "отрицательной" энтропии нужен для компенсации процесса возникновения положительной энтропии и убытка свободной энергии в клетке в результате самопроизвольных реакций метаболизма.

4.2. Возрастание энтропии вследствие не обратимых процессов внутри открытых систем.

Рассмотрим открытую систему, внутри которой установилось равновесие по отношению к температуре и давлению $T, p = \text{const}$, то есть в системе отсутствуют такие необратимые процессы, как перенос тепла. Пусть в ней не достигнуто равновесие по отношению к распределению веществ, способных к химическому взаимодействию. Очевидно, в такой системе невозможно возрастание энтропии за счет теплопередачи между ее фазами с различной температурой, и оно обусловлено только химическими реакциями, переносом вещества между фазами и вообще любыми переносами, которые можно охарактеризовать изменениями химических потенциалов. Что касается характера процессов теплообмена данной системы с окружающей средой, то допустим, что они протекают равновесным путем.

Системы, обладающие всеми перечисленными свойствами, находятся, очевидно, в частично равновесном состоянии. Общее изменение энтропии частично равновесной открытой системы равно

36

$$dS = d_{\text{c}}S + d_{\text{e}}S,$$

$$dS = \frac{dQ}{T} + d_{\text{e}}S \quad (4.2-1)$$

В выражении (4.2-1) член $d_{\text{e}}S = \frac{dQ}{T}$ описывает изменение открытой системы в результате ее равновесного теплообмена с окружающей средой, а член $d_{\text{c}}S$ соответствует самопроизвольному возрастанию энтропии внутри системы за счет химических превращений веществ, находящихся в начальном неравновесном состоянии.

Очевидно, что

$$d_{\text{c}}S = dS - d_{\text{e}}S = dS - \frac{dQ}{T} \quad (4.2-2)$$

Если поглощение тепла данной системой приводит к совершению только механической работы против сил внешнего давления, а полезная работа производится внутри системы только за счет самопроизвольных химических реакций, но не за счет поглощения извне энергии (dQ), то выражение первого закона термодинамики для данной системы имеет вид

$$dQ = dU + pdv \quad (4.2-3)$$

Подставляя (4.2-3) в (4.2-2), получим

$$d_{\text{c}}S = dS - \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}(TdS - dU - pdv) \quad (4.2-4)$$

В выражении (4.2-4) выражение, стоящее в скобках в правой части уравнения, представляет собой при $T, p = \text{const}$ не что иное, как общее изменение термодинамического потенциала данной системы.

Поскольку условие постоянства температуры и давления в системе соответствует ее частично-равновесному состоянию, то следует

$$d_{\text{c}}S = - \frac{d\mathcal{G}}{T} \quad (T, p = \text{const}) \quad (4.2-5)$$

Дифференцируя выражение (4.2-5), получим

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{1}{T} \left(\frac{d\mathcal{G}}{dt} \right) \quad (4.2-6)$$

Очевидно, приращение энтропии открытой системы вследствие внутренних необратимых процессов пропорционально уменьшению ее общего термодинамического потенциала.

Таким образом, в частично равновесной системе единственной причиной необратимости, а следовательно уменьшения ее термодинамического потенциала ($-d\mathcal{G}$) и увеличения энтропии ($d_{\text{c}}S$), являются химические реакции, самопроизвольное протекание которых приводит к изменению ее химического состава и соответствую-

37

РЕПОЗИТОРИЙ ГРУНДИ

шему совершение полезной работы.

4.3. Феноменологические соотношения взаимности Онзагера. Теорема Пригожина

Термодинамика необратимых процессов при описании различных явлений в нежизненных и живых системах ограничивается областью действия так называемых феноменологических уравнений. Иными словами, она рассматривает процессы вблизи термодинамического равновесия, когда силы, вызывающие тот или иной процесс (свободные силы), линейно связаны (прямо пропорциональны) со скоростью этого процесса (свободный поток):

$$J_i = L_{ik} X_k, \quad (4.3-1)$$

где J_i - свободная скорость,

X_k - свободная сила;

L_{ik} - коэффициент пропорциональности, величина постоянная.

Закономерности типа (4.3-1) называются линейными феноменологическими соотношениями между величинами свободных скоростей и сил, а коэффициент L - линейным коэффициентом.

Справедливость линейных соотношений (4.3-1) подтверждается, например, законом Ома, где величина потока электричества (J) пропорциональна движущей силе - разности потенциалов (U), а $L = \frac{1}{R}$ - линейный коэффициент пропорциональности:

$$J = \frac{1}{R} U$$

аналогичное соотношение имеет место в случае простой диффузии или процесса проницаемости вещества через биологические мембранны, где скорость переноса ($\frac{d^m}{dt}$), пропорциональна градиенту концентрации ($\frac{dx_c}{dx}$)

Специфический интерес представляет случай, когда в системе одновременно протекают несколько процессов, каждый из которых характеризуется собственной величиной скорости и движущей силы. Эти процессы могут взаимодействовать друг с другом, так что скорость каждого из них будет также зависеть и от движущих сил всех других процессов, то есть каждый поток зависит не только от "своей силы", но и от всех других сил.

Для двух взаимодействующих процессов это допущение можно записать следующим образом: $(J_1 X_1)$ и $(J_2 X_2)$.

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

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2. \quad (4.3-2)$$

$$L_{12} = L_{21} \quad \text{уравнение Онзагера}$$

Коэффициенты с однозначными индексами L_{11} , L_{22} характеризуют какой-либо один чистый процесс и могут быть коэффициентами теплопроводности, электропроводности, диффузии. Коэффициенты с неоднозначными индексами (L_{12} , L_{21}) называются феноменологическими коэффициентами. Феноменологические коэффициенты отражают процессы взаимодействия между собой необратимых процессов. К ним относятся коэффициенты термодиффузии, электроосмоса и т.д.

В 1931 г. Онзагер установил, что в области действия линейных феноменологических уравнений коэффициенты, отражающие взаимодействие процессов, равны между собой $L_{12} = L_{21}$ ($i, k = 1, 2, \dots, n$). Это равенство, получившее название соотношения взаимности Онзагера, показывает, что если поток, соответствующий необратимому процессу i , испытывает влияние силы X_k необратимого процесса k , то и поток процесса k также испытывает влияние силы X_i через посредство того же самого коэффициента L_{12} . Значит в этом принципе для всей термодинамики необратимых процессов очень велико.

На основании принципа соотношения взаимности И. Пригожин сформулировал и доказал основное свойство стационарного состояния: при стационарном состоянии скорость возрастания энтропии dS/dt , обусловленная протеканием необратимых процессов, имеет положительное и минимальное из возможных значений.

Рассмотрим приращение энтропии в замкнутой системе, состоящей из двух фаз с разной температурой. Между этими фазами происходит обмен веществом и теплом. При этом приращение энтропии, отнесенное к единице времени, можно записать в виде уравнения

$$T \frac{dS}{dt} = J_1 X_1 + J_2 X_2 > 0, \quad (4.3-3)$$

где J_1 и J_2 - потоки вещества и тепла;

X_1 и X_2 - градиенты концентрации и температуры.

Подставим значения J_1 и J_2 в уравнение (4.3-3) и воспользуемся соотношением взаимности Онзагера:

$$L_{12} = L_{21}, \quad (4.3-2)$$

$$T \frac{d\zeta}{dt} = L_{11} X_1^2 + L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 > 0 \quad (4.3-4)$$

(4.3-4) представляет собой положительный квадратный трехчлен. Взяв частную производную от этого уравнения по X_1 , при постоянном X_2 получим при $T = T_{\text{крит}}$

$$\frac{\partial}{\partial X_1} \left(T \frac{d\zeta}{dt} \right) = 2(L_{11} X_1 + L_{12} X_2) = 2T X_1 = 0 \quad (4.3-5)$$

Если процесс ζ, X_1 I переходит в стационарный режим, где $\dot{X}_1 = 0$, то это условие совпадает с тем, что

$$\frac{\partial}{\partial X_1} \left(T \frac{d\zeta}{dt} \right) = 2T X_1 = 0 \quad (4.3-6)$$

Тогда условие минимумной положительной величины

$$f = T \frac{d\zeta}{dt} \geq 0 \quad (4.3-7)$$

где f - диссипативная функция, характеризующая величину рассеяния энергии ($T \frac{d\zeta}{dt}$).

В этом и состоит теорема Пригожина. Она выполняется, если справедливы соотношения Онзагера, то есть вблизи равновесия.

Таким образом, в стационарной неравновесной системе скорость возникновения энтропии или скорость рассеяния свободной энергии принимает минимально возможное при данных условиях положительное значение. Если система почему-либо отклонится от стационарного состояния, то в ней наступят внутренние изменения, которые будут стремиться приблизить систему к стациональному состоянию. Это свойство называется автостабилизацией и представляет собой принцип Ле Шателье расширенный и включавший в себя не только равновесные реакции, но и обратимые реакции в стационарном состоянии. Этот принцип, сформулированный для случаев термодинамического равновесия, гласит:

Если система находится в состоянии равновесия, то при действии на неё сил, вызывающих нарушение равновесия, система поклонит в такое состояние, в котором эффект внешнего воздействия ослабляется.

Например, при повышении температуры химическое равновесие сдвигается в сторону реакции, идущей с поглощением тепла, а при повышении давления - в сторону реакции, идущей с уменьшением объема. В обоих случаях конечные приrostы температуры и дав-

ления будут меньше ожидаемых. В применении к живым системам это означает, что увеличение, например, потока положительной энтропии, при отклонении биосистемы от стационарного состояния, приводит к наступлению в ней внутренних изменений, ограничивающих этот поток. Система самонастраивается на более термодинамически выгодный и устойчивый режим функционирования. Эти процессы автостабилизации лежат в основе обратной связи и гомеостаза. Обратной связью называется система автоматического корректирования, при которой возможные отклонения от заданного состояния сами вызывают изменения, приводящие к уменьшению этих отклонений (пример обратной связи - система терморегулирования в обычном лабораторном термостате).

В живых организмах имеются много систем обратной связи, которые имеют большое значение для регуляции метаболических процессов. Предполагают, что в регуляции процессов превращения энергии главную роль играют неорганический фосфат и АДФ.

Концентрации этих веществ повышаются в результате процессов, связанных с расходованием АТФ, что в свою очередь повышает скорость анаэробного и аэробного расщепления питательных веществ. Увеличение скорости этих процессов приводит к уменьшению концентрации АДФ и фосфата, вследствие усиления окислительного и анаэробного фосфорилирования (образование АТФ), что сопровождается понижением скорости дыхания и брожения.

Уровень сахара в крови регулируется при помощи сопряженных процессов распада или синтеза полисахарида гликогена. Эти процессы регулируются горючим инсулином, изменяющим проницаемость клеток для сахара.

В процессе обмена веществ живые системы, добиваясь понижения энтропии в себе, повышают энтропию в окружающей среде, что связано с постоянным самообновлением структур организма. Структуры организма обновляются без прекращения работы. Опыты с радиоактивными изотопами показали, что обновление структур происходит быстро, 7-10 дней - время полураспада для большинства белков, 1,5 - 2 дня - время полураспада жирных кислот. Организм разрушает старые структуры, утратившие свою работоспособность и обладающие высокой энтропией, и заменяет их другими с низкой энтропией. Обновленные структуры сохраняют на должном уровне антиэнтропийные показатели организма, его

РЕПОЗИТОРИЙ ГРУИ

Содержание

Литература

- Аккерман Ю. Биофизика. - М.: Мир, 1964.
Биофизика /Под редакцией Б.Н.Тарусова - М.: Высшая школа, 1968.
Блуменфельд Л.А. Проблемы биологической физики. - М.: Наука, 1977.
Вечер А.Г. Основы физической биохимии. - М.: Высшая школа, 1966.
Волькенштейн И.В. Молекулярная биофизика. - М.: Наука, 1975.
Волькенштейн М.В. Общая биофизика. - М.: Наука, 1976.
Джо Э. Количественные проблемы биохимии. - М.: Мир, 1963.
Ланцини по биофизике /Под ред. П.О.Макарова - М.: ЛГУ, 1968.
Маршал Э. Биофизическая химия. - М.: Мир, 1961. - Т.1.
Мандер Д. Биохимия. - М.: Мир, 1960. - Т.1.
Пасинский Л.Г. Биофизическая химия. - М.: Высшая школа, 1963.
Певзнер Л. Основы биоэнергетики. - М.: Мир, 1977.
Рубин А.Б. Термодинамика биологических процессов. - М.: МГУ, 1976
Сетлес Р., Поллард Э. Молекулярная биофизика. - М.: Мир, 1964.
Уайл А. и др. Основы биохимии. - М.: Мир, 1961. - Т.1.
Шредингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физики? - М.: Атомиздат, 1972.
Яворский Е.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. - М.: Наука, 1978.

Введение	3
1. Первый закон термодинамики	8
2. Второй закон термодинамики	17
3. Связь энтропии и информации в биологических системах	27
4. Второй закон термодинамики в открытых системах	30
4.1. Общее изменение энтропии в открытых системах	31
4.2. Возрастание энтропии вследствие необратимых процессов внутри открытых систем	35
4.3. Феноменологические соотношения взаимности Озагата, Теорема Пригожина.	37

Ольга Сергеевна Арутюнова

Основы биологической термодинамики

Тексты лекций

Ответственный за выпуск О.С.Арутюнова

Редактор Л.Зайцева

Подписано к печати 29.10.87. Аз 248/4 Формат 60x84 I/16.
Бумага писчая № 1. Печать офсетная . Усл.л.л.2,5. Уч.-изд.л.2,1.
Тираж 100. Заказ 292 Цена 7 к.
Отпечатано на ротапринте ГГУ, г.Гомель, ул. Советская, 104.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИИ