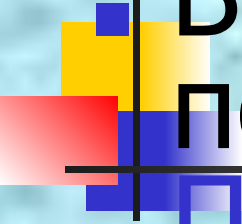


Термодинаміка біологічних систем

Термодинаміка біологічних систем

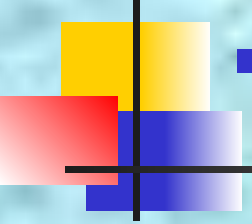
Термодинаміка – це наука, яка вивчає процеси, які протікають у природі і пов'язані зі зміною та перетворенням енергії, теплоти і роботи.

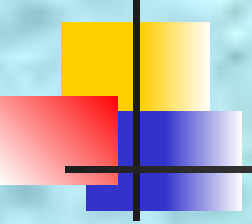
- *Термодинаміка* – феноменологічна наука, вона виникла в результаті узагальнення дослідів.



В основу класичної теорії було покладено два закони.

Перший представляв закон збереження і перетворення енергії.

- 
- Другий закон термодинаміки вказував на існування термодинамічної функції – ентропії, яка при довільних нерівноважних процесах зростає (додатня).
 - Другий закон вказує переважний напрям протікання термодинамічного процесу.

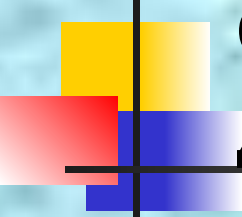
- 
- В першій половині нинішнього століття була розроблена феноменологічна теорія лінійних *нерівноважних* процесів.
-

- Одним із найважливіших понять в лінійній термодинаміці необоротних процесів є *поняття стаціонарного стану*, яке дозволяє розширити можливості застосування термодинаміки до біологічних процесів.
- В другій половині століття розпочалося створення термодинамічної теорії нелінійних *необоротних* процесів, до яких відноситься більшість процесів життєдіяльності. Ця теорія перебуває в стадії становлення.

1.1 Рівноважна термодинаміка

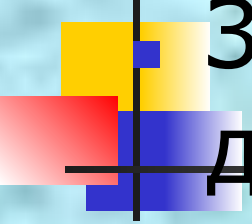
1.1.1 Типи і параметри термодинамічних систем

- *Поняття* - мова теорії, тому чітке уявлення про її основні поняття є необхідним моментом в розумінні самої теорії.
- Під *поняттям тіла* в термодинаміці розуміють ту частину простору, котра заповнена речовиною.
- Тіло або група тіл, які взаємодіють з середовищем шляхом обміну енергією через роботу та теплоту називають *термодинамічною системою*.

- 
- *Середовищем вважають* усі тіла, які оточують термодинамічну систему, але до її складу не входять.
-

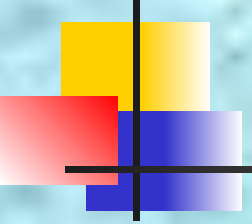
- *Поняття фази*, під якою розуміють тіло, групу тіл або частину тіла, що утворює однорідну (гомогенну) систему і перебуває у стані термодинамічної рівноваги, наприклад, лід - вода - пара - трьохфазна система.

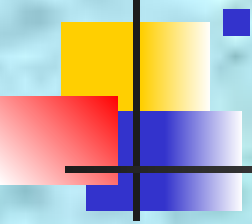
- Між фазами можлива взаємодія, яка полягає у переході речовини з однієї фази в іншу.

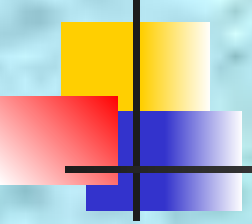


Закони термодинаміки справедливі для макроскопічних систем, тобто для таких які мають великі об'єм і число частинок.

- Термодинамічні системи по характеру взаємодії з середовищем поділяються на *ізолювані, закриті і відкриті*.

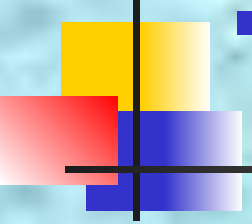
- 
- **Ізольованими** називають системи, які не обмінюються з середовищем ні масою, ні енергією.
 - **Закритими** називають системи які обмінюються з середовищем тільки енергією.
 - Живі організми (біологічні системи) обмінюються з середовищем речовиною і енергією. Такі системи називаються **відкритими**.

- 
- Під *термодинамічним процесом* розуміють явища, які протікають в термодинамічній системі і пов'язані зі зміною її станів.
 - Термодинамічні параметри поділяють на *інтенсивні* та *екстенсивні*.

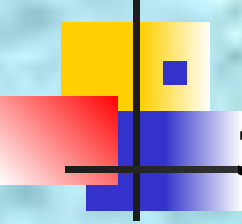
- 
- **Інтенсивні** параметри не залежать від числа частинок системи і описують загальний стан теплового руху в речовині. До інтенсивних параметрів відносять, наприклад, тиск P , температуру T , хімічний потенціал μ тощо.
 - **Екстенсивні** параметри визначаються загальною масою або кількістю частинок речовини. До екстенсивних параметрів відносять масу m , об'єм V , енергію E , ентропію S тощо.

1.1.2 Перший закон термодинаміки

- В стані термодинамічної рівноваги інтенсивні параметри системи приймають однакові значення в усіх частинах системи і не змінюються з часом.
- Рівноважний стан повністю описується певним набором екстенсивних та інтенсивних параметрів системи.
- Зв'язок між параметрами стану називається *рівнянням стану*.

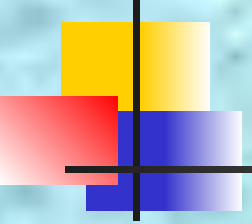
- 
- Відкриття першого закону термодинаміки історично пов'язано з встановленням еквівалентності теплоти і механічної роботи.
 - Це відкриття пов'язано з іменами Р. Майєра і Д.Джоуля.

- Перший закон термодинаміки виражає закон збереження енергії.



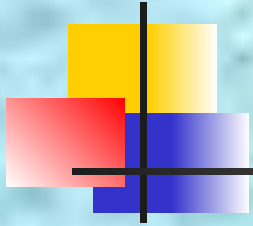
■ В рівноважній термодинаміці закон збереження енергії формулюється так: при будь-яких процесах в ізольованій системі внутрішня енергія системи и залишається сталою:

$du = 0$	
----------	--



- *Внутрішня енергія системи - сума кінетичної і потенціальної енергії частинок з яких складається система.*

- Внутрішня енергія є функцією стану системи.



$$dU_2 = -\delta Q$$

$$dU_3 = -\delta Q$$

$$dU_1 + dU_2 + dU_3 = 0$$

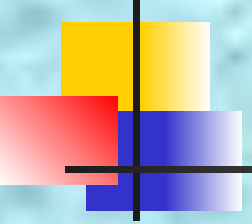
$$dU_1 = dU_2 + dU_3$$

$$dU_1 = \delta Q + \delta A$$

Так як тіло 1 є замкнутою термодинамічною системою можна зробити висновок:

$$du = \delta \cdot Q + \delta \cdot A \quad (2.2.)$$

Перший закон термодинаміки:



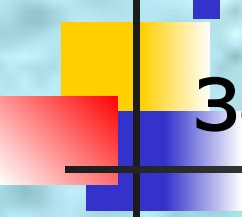
У замкнутій термодинамічній системі приріст внутрішньої енергії системи при зміні стану системи рівний сумі кількості теплоти переданої системі і роботі зовнішніх сил над системою.

$$du = \delta \cdot Q + \delta \cdot A$$

1.1.3 Другий закон термодинаміки



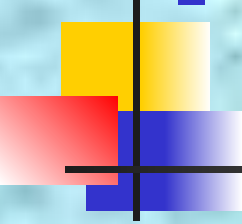
- Теплота може передаватись лише в одному напрямку від більш нагрітого тіла до менш нагрітого тіла (формулювання Клаузіуса).

- 
- **Перший закон** термодинаміки заперечує можливість побудови вічного двигуна першого роду, тобто такої машини, яка виконувала б роботу з нічого, без загрози будь-якої енергії.

Перший закон термодинаміки не заперечує можливості побудови такої машини, яка всю енергію перетворювала б у роботу. Таку машину називають **ВІЧНИМ ДВИГУНОМ ДРУГОГО РОДУ**.

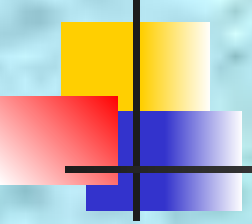
■ За *другим законом*

термодинаміки побудувати вічний двигун другого роду неможливо (формулювання Томсона) , тобто неможливий такий періодичний процес, єдиним результатом якого було б перетворення теплоти в роботу внаслідок охолодження одного тіла.



Відношення кількості теплоти перетвореної у роботу за один цикл, до загальної кількості теплоти, взятої від нагрівника, називається **термодинамічним коефіцієнтом корисної дії**.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

- 
- В 1824 р. французький інженер і фізик С. Карно ввів поняття про ідеальну теплову машину, яка працює за ідеальним циклом, який складається з двох ізотерм і двох адіабат.
 - Цей цикл, відомий тепер як *цикл Карно* забезпечує найвищий коефіцієнт корисної дії теплової машини, який не залежить від природи робочого тіла, а лише від абсолютних температур нагрівника і холодильника

$$\eta_{\max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

- Відношення $\frac{Q}{T}$ називається
- *приведеною теплотою.*

-
- Кількісний вираз другого закону термодинаміки

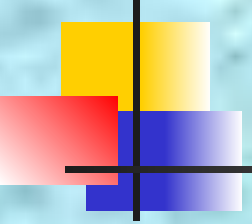
$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$



Ентропія

це функція стану системи, різниця якої для двох станів рівна сумі приведених теплот при оборотному переході системи з одного стану в другий. Знак "=" відноситься до оборотних, а знак " $>$ " - до необоротних процесів.

- Якщо процес відбувається в ізольованій системі ($dQ=0$) в оборотному процесі ентропія не змінюється, а в необоротному зростає



$$\Delta S \geq 0$$

В ізольованій системі не можуть протікати такі процеси, які приводять до зменшення ентропії (другий закон термодинаміки).

В стані рівноваги ентропія системи максимальна.

В реальній системі ентропія може *зростати* і *зменшуватися*.

1.1.4 Статистичний зміст ентропії і другого закону термодинаміки

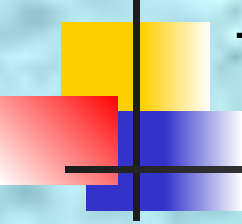


- Згідно молекулярно-кінетичної теорії, ентропія - це *міра невпорядкованості частинок системи.*

- Невпорядкованість системи кількісно характеризується термодинамічною ймовірністю W .

- *Під термодинамічною ймовірністю розуміють число мікро-розподілів, якими може здійснитись даний макророзподіл.*
- *Термодинамічна ймовірність - це число мікростанів, які реалізують даний макростан.*

- У теоретичній фізиці показано, що число мікророзподілів N частинок по n станах, тобто термодинамічна ймовірність задається формулою



$$W_T = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_n!}$$


$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N, N_1$$

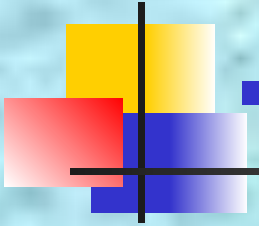
N_1 - число частинок у першому стані, N_2 - в другому і так далі.

Формула Л.Больцмана

$$S = k \cdot \ln W_T$$

де k - стала Больцмана.

- 
- Суть зв'язку між ентропією та ймовірністю полягає у тому, що чим більша ймовірність того чи іншого стану, тим більша ентропія цього стану.
 - Статистичний характер другого закону термодинаміки полягає в тому, що він поділяє процеси не на можливі і неможливі, а на ймовірні і малоймовірні.
 - Це означає, що процес передачі теплоти від холодного тіла до гарячого не є неможливим, а лише малоймовірним.



- Через ймовірність ентропія пов'язана з інформацією.
- Коли стан системи змінюється у напрямку збільшення молекулярного безладдя, ентропія системи зростає. Але при цьому інформація про її мікроскопічні стани, якими може реалізуватись даний макростан зменшується.

1.2 Термодинаміка відкритих систем поблизу рівноваги

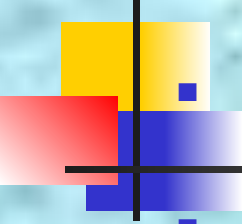
1.2.1 Стаціонарний стан, виробництво ентропії

- Рівноважна термодинаміка оперує співвідношеннями, в які не входить поняття часу. Тому в ній відсутні уявлення про швидкості протікання процесів. Введення часового фактору в термодинамічні рівняння означає появу в них параметра, здатного врахувати необоротній, нерівнозначний розвиток реальних термодинамічних процесів.

- Якщо параметри системи при взаємодії з середовищем не змінюються з часом, то стан системи називають **стаціонарним**.

Стаціонарний стан підтримується за рахунок потоків енергії і речовини, які проходять через систему.

- В стаціонарному стані можуть знаходитись тільки закриті і відкриті термодинамічні системи.
- Живий організм як відкрита біологічна система, що розвивається не знаходиться в стаціонарному стані. Проте, звичайно, в невеликому проміжку часу стан біологічної системи приймають за стаціонарний.

- 
- Основною термодинамічною характеристикою в нерівноважній термодинаміці є швидкість виробництва (продукування) ентропії в часі.

- В загальному випадку ентропія системи складається з двох частин:
-

- dS_i - зміна ентропії, зумовлена необоротними процесами в системі;
- dS_e - потік ентропії, зумовлений взаємодією з оточуючим середовищем, так що

$$dS = dS_i + dS_e$$

- Феноменологічна теорія лінійних необоротних процесів була розроблена на початку 30-х р.р. Л.Онзагером. Основне рівняння цієї теорії виражає швидкість виробництва ентропії в одиниці об'єму системи:

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n I_i X_i$$

де X_i - термодинамічні сили, які діють в системі. Це інтенсивні фактори, різноманітні градієнти (температури, тиску, концентрації, хімічного потенціалу); I_i узагальнені потоки викликані цими силами.

1.2.2 Лінійний закон. Принцип симетрії кінетичних коефіцієнтів Онзагера

- закон являє собою узагальнення відомих емпіричних законів: закону Ома

$$\vec{I}_e = -\gamma \cdot \nabla \phi$$

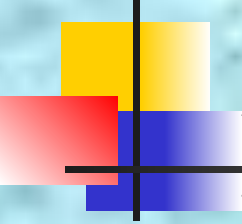
закону Фур'є,

$$\vec{I}_q = -\chi \cdot \nabla T$$

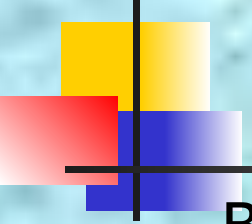
закону Фіка

$$\vec{I}_c = -D \cdot \nabla C$$

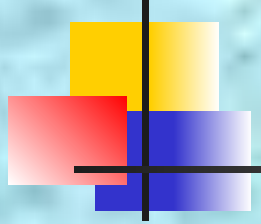
де I_e, I_q, I_c - потоки заряду, тепла, речовини, відповідно $\nabla \phi, \nabla T, \nabla C$ - відповідно градієнти електричного поля, температури, концентрації, γ, χ, D

- 
- *процес термодифузії* - процес виникнення потоку частинок під дією градієнту температури, *зворотній процес* - виникнення потоку тепла під дією градієнту концентрації.
 - *Лінійний закон* зв'язує потоки і термодинамічні сили, він формулюється так: *Потоки являють собою лінійні функції термодинамічних сил в відкритих системах, що знаходяться поблизу рівноваги:*

$$I_i = \sum_k L_{ik} \cdot X_k$$

- 
- В ізольованій системі виробництво ентропії завжди додатне $\sigma \geq 0$, $I_1X_1 + I_2X_2 \geq 0$. Суттєво те, що окремі члени цієї суми можуть бути від'ємними. Припустимо, що $I_1X_1 > 0$ і $I_2X_2 < 0$. Якщо $|I_1X_1| > |I_2X_2|$ то умова $\sigma \geq 0$ виконується. Ми приходимо до важливих наслідків. Від'ємне значення I_2X_2 означає, що окремо взятий цей необоротний процес неможливий бо він протікає з зменшенням, а не з зростанням ентропії. Але одночасне протікання процесу 1, для якого $I_1X_1 > 0$ і виділення ентропії переважає її зменшення в процесі 2, робить процес 2 можливим у відкритій системі. Потоки 1 і 2 називаються *спряженими*.

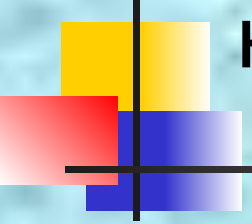
1.2.3 Спряженість потоків. Теорема Пригожина



- *Спряженістю* потоків називається таке співвідношення між ними, при якому додатне виробництво ентропії від одного потоку компенсує зменшення ентропії від другого потоку, який був би неможливий в ізольованій системі.
- Потоки речовини і теплової енергії спряжені.

- На відміну від ізольованих систем, які по мірі протікання в них необоротних процесів наближаються до стану рівноваги, відкриті системи можуть досягати не рівноважного, а **стаціонарного стану**.
- В термодинаміці лінійних необоротних процесів приймається, що стаціонарний стан характеризується **екстримальним принципом**.
- Такий принцип (його називають також теоремою) був сформульований Пригожином:
в стаціонарному стані при фіксованих зовнішніх параметрах швидкість виробництва ентропії в системі постійна в часі і мінімальна по величині.

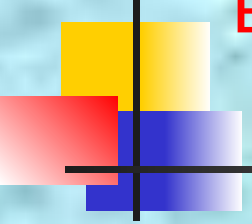
- еволюція відкритої системи до стаціонарного стану описується нерівністю

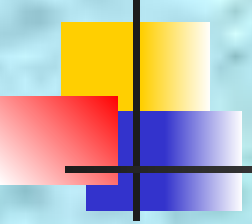

$$\frac{d\beta}{dt} \leq 0$$

де $\beta = \frac{T}{V} \frac{dS}{dt}$ питома дисипативна функція системи.

Дисипація енергії системи - це перехід частини енергії впорядкованого процесу, наприклад електричного струму, в енергію невпорядкованого процесу.

2.3 Термодинаміка відкритих систем далеких від рівноваги

- 
- Видатним досягненням в розвитку науки за останні роки стало розуміння фундаментальних основ і принципів самоорганізації у відкритих системах різноманітної природи (фізичних, хімічних, біологічних та ін.) далеких від рівноваги.
 - *Синергетика* - наука, яка вивчає загальні принципи просторових, часових і просторово-часових структур у відкритих системах самої різноманітної природи далеких від рівноваги.

- 
- Існує багато прикладів утворення нових структур (впорядкування) в процесі еволюції різноманітних систем:
-

- в фізиці - це фазові переходи типу надпровідність і надтекучість, страти у газовому розряді, когерентне випромінювання лазерів та ін.;
- в хімії - періодична окисно-відновна реакція Білоусова-Жаботинського;
- в біології - періодичні процеси при гліколізі і фотосинтезі, морфогенетичні процеси в сімействі колективних амеб, коливальна динаміка чисельності популяцій;
- в медицині - утворення ревербераторів (спіральних хвиль) в міокарді, спіральні хвилі і гексагональні структури в сітківці ока при депресії Леао та ін.