

Термодинамика биологических процессов

1. Важнейшее свойство живых систем заключается в их способности улавливать, преобразовывать и запасать энергию в различных формах.

Общие законы превращения энергии изучаются термодинамикой (Т).

2. Законы термодинамики **универсальны** для живой и неживой природы, но Т изучает закономерности, не связанные с конкретной атомно-молекулярной структурой вещества. **Т – феноменологическая наука.**
3. Законы и методы термодинамики приложимы только к **макроскопическим системам**, состоящим из большого числа частиц.
4. Согласно I закону Т, **различные виды энергии могут переходить друг в друга, но при этих превращениях энергия не исчезает и не появляется из ничего. Это закон сохранения энергии.**

Формулировка 1-го закона термодинамики для различных термодинамических систем

В изолированной системе полный запас энергии – величина постоянная и возможны только превращения одного вида энергии в другой:

$$U = \text{const} \quad \Delta U = 0$$

В замкнутой системе изменение внутренней энергии ΔU равно сумме подведенного к системе тепла ΔQ и произведенной над данной системой работы ΔA :

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

В открытой системе все виды работ в организме совершаются за счет эквивалентного количества энергии, выделяемой при окислении питательных веществ.

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

1-й закон термодинамики подводит **энергетический баланс** организма и запрещает существование **вечного двигателя 1-го рода**, который мог бы производить больше энергии, чем потреблял бы в процессе своей работы (т.е. мог бы «создавать энергию»).

Применимость I закона термодинамики к живым системам



Антуан Лоран Лавуазье
(1743-1794)

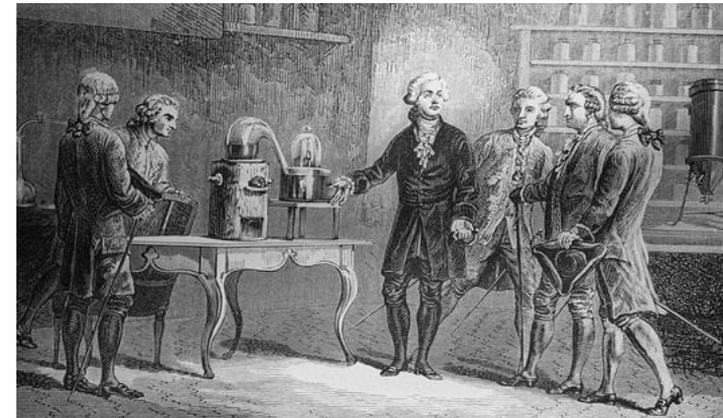
Анри Лавуазье и Пьер Лаплас показали, что дыхание животных есть **медленное горение**, за счёт которого в организме поддерживается всегда постоянный запас тепла. Исследования «химии» животной теплоты, проведенные Лавуазье и Лапласом, стали первым важным шагом в борьбе с **витализмом** — учением, которое господствовало в биологии так же, как учение о флогистоне — в химии, и согласно которому всеми жизненными процессами управляла особая нематериальная «жизненная сила».



Пьер-Симон де Лаплас
(1749-1827)

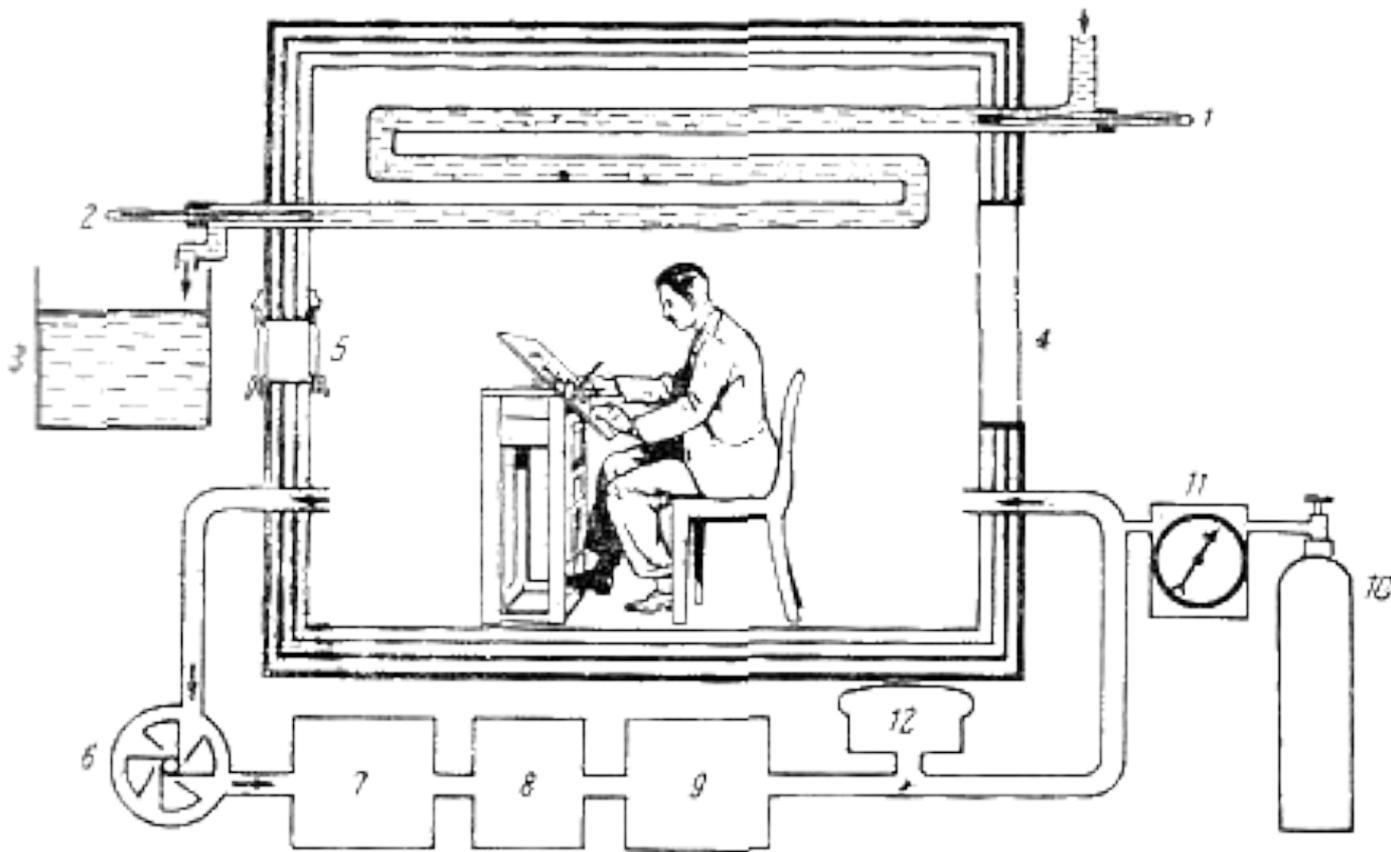


Пневматическая установка



Ледяной калориметр

Схема калориметра Этуотера — Бенедикта (1899)



Продуцируемое организмом человека тепло измеряется с помощью термометров (1 и 2) по нагреванию воды, протекающей по трубам в камере.

Живые организмы - открытые термодинамические системы, существующие в условиях постоянного давления и температуры. Поэтому для оценки их жизнедеятельности важна еще одна термодинамическая функция - **энтальпия.**

Энтальпия (от греч. - нагреваю) - это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенных температуре и давлении.

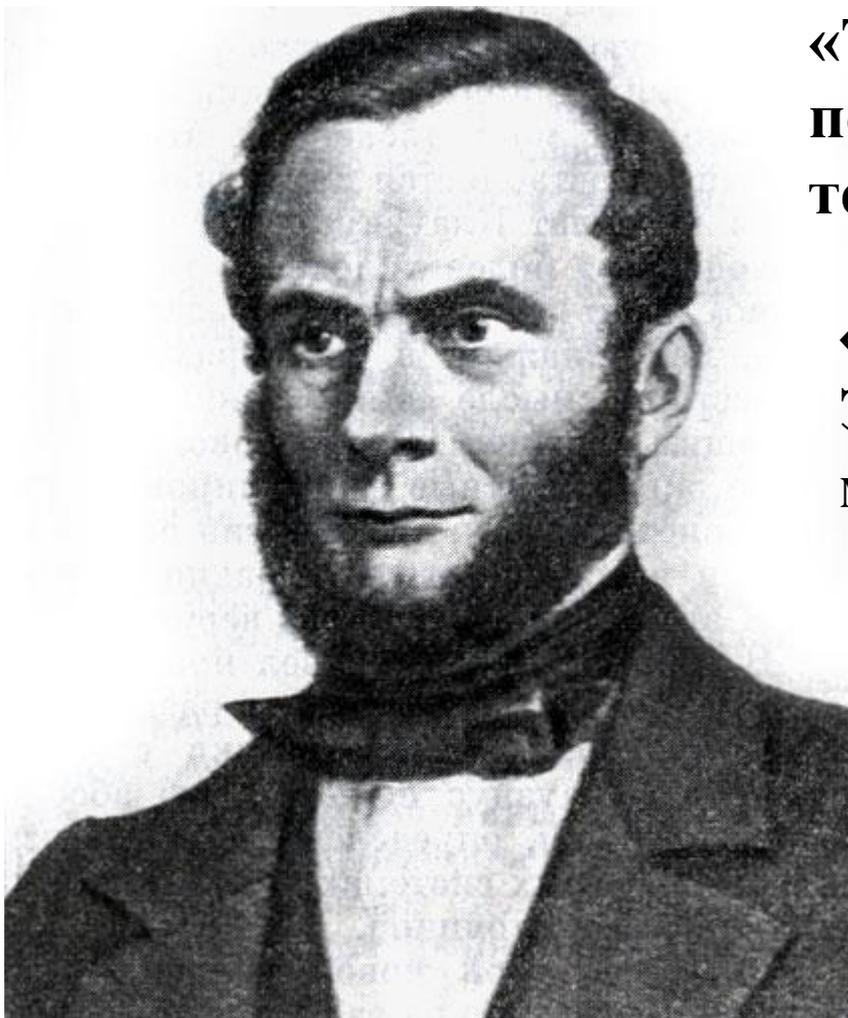
Рассчитывается по формуле:

$$H=U + P \cdot V$$

где H - энтальпия, U - внутренняя энергия, P - давление, V - объём.

Второе начало термодинамики имеет несколько формулировок, но в главном – это фундаментальный закон монотонного возрастания энтропии. Первый закон всех наук (А.Эйнштейн), высший метафизический закон Вселенной (А.Эддингтон).

1850 г. - Немецкий физик Рудольф Клаузиус сформулировал второе начало термодинамики.



«Теплота не может сама собою перейти от более холодного тела к более тёплому».

«Энергия мира не изменяется. Энтропия мира стремится к максимуму.»

В 1865г. ввёл понятие энтропии
(от греч. Entropía - превращение)



Уильям Томсон (лорд Кельвин)

**Невозможен вечный
двигатель 2-го рода,
т.е. невозможна
машина, которая
изотермически
превращала бы
тепло в работу (У.
Томсон)**

Первый закон утверждает нас в мысли, что «нечто», называемое нами **энергией, постоянно, второй же закон говорит о все возрастающей недоступности этой энергии из-за другого «нечто», называемого нами **энтропией** (Уильямс).**

Увеличение энтропии (S) является платой, взимаемой природой за каждое использование энергии (А.Г.Пасынский).

2-ой закон термодинамики – «стрела времени**» самопроизвольной эволюции системы (А.Эддингтон)**

Под энтропией (S) понимают количество теплоты, которое уже **не может** быть превращено в механическую работу. Это некоторое количество энергии, которая остается **недоступной** для дальнейшего использования.

Согласно Р. Клаузиусу, энергия Вселенной **постоянна** (если она и теряется, то теряется не количественно, а **качественно**), **энтропия же стремится к максимуму**. И производство энтропии определяет направление течения процесса.

1. **Энтропия** – это физическая величина, характеризующая значение **связанной энергии** данной системы, приходящейся на единицу температуры (1К) .

2. **Изменение энтропии ΔS системы равно отношению количества теплоты (ΔQ), сообщенного системе, к температуре (Т):**

$$\Delta S = \Delta Q/T$$

3. Энтропия является **функцией состояния**, т. е. определяется параметрами системы в данный момент и совершенно не зависит от её «истории».

4. Энтропия - это мера **неупорядоченности** состояния системы. Энтропия измеряется в тех же единицах, что и теплоемкость, - Дж/моль·К, где К - температура по Кельвину.

5. Энтропия изолированной системы сохраняет постоянные значения для обратимых процессов ($S=\text{const}$), возрастает при необратимых ($S>0$) и достигает максимума при термодинамическом равновесии.

$$\Delta S = \Delta Q/T \geq 0$$

$$dS \geq 0$$



**Людвиг Больцман
(1844-1906)**

1. На основе атомистической гипотезы и кинетической теории газов Больцман впервые дал физическую трактовку энтропии, исходя из понятий **статистической физики**.
2. По Больцману, **энтропия – мера молекулярного хаоса и закон ее возрастания отражает возрастающую дезорганизацию системы.**
3. Энтропия каждого макросостояния связана с вероятностью реализации этого состояния, т.е. с термодинамической вероятностью (W):

$$S = k \ln W$$

S - энтропия

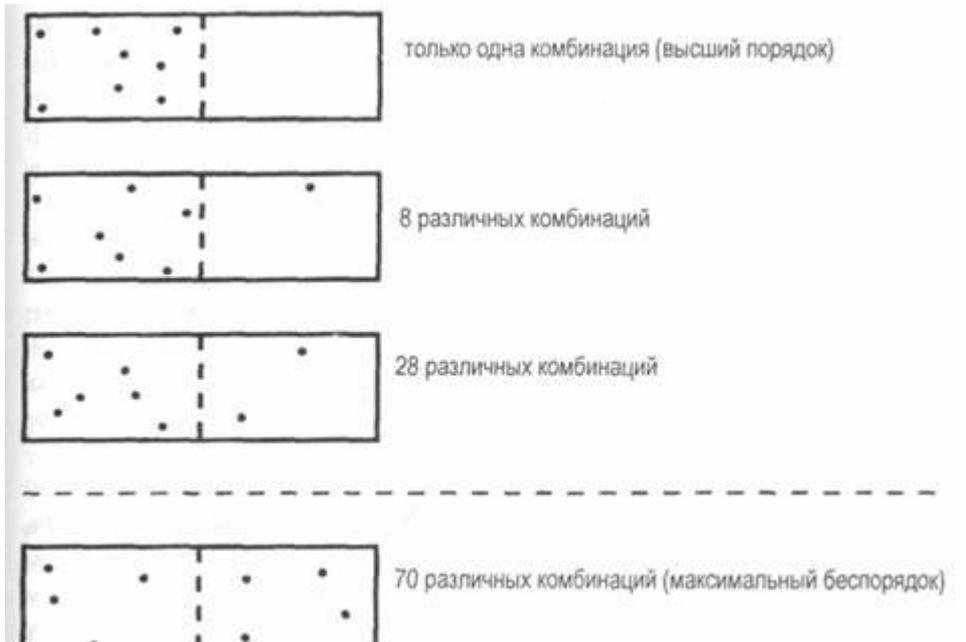
W – термодинамическая вероятность

k - константа Больцмана : $k = R / N_A$

N_A - число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹)

R - универсальная газовая постоянная
($R = 8,3$ Дж/моль*К)

Мысленный эксперимент Больцмана



$S - \min, W - \min$

$S - \max, W - \max$

W – термодинамическая вероятность. Это количество микросостояний, с помощью которых реализуется макросостояние

Энтропия (S) в статистической физике определяется как **логарифмическая функция вероятности равновесного состояния системы частиц** (для которых известны вероятности распределения по энергиям).

Переходя к биологии, Больцман указывает: «Всеобщая борьба за существование живых существ не является борьбой за составные элементы, но это **борьба за энтропию**, которую можно использовать при переходе энергии от горячего Солнца к холодной Земле».



**Памятник Больцману
на центральном
кладбище Вены; на
нем выгравировано
соотношение
Больцмана
 $S = k \cdot \log W$.**

(Работа Дитера Фламма)

Живые организмы – открытые системы, и изменение энтропии для них складывается из:

1)продукции энтропии внутри организма за счет необратимых биохимических процессов

2)обмена энтропией с окружающей средой.

Формулировка второго закона термодинамики для живых организмов:

скорость изменения энтропии в организме равна алгебраической сумме производства энтропии внутри организма и скорости поступления энтропии из среды (негэнтропии) в организм:

$$S = S_i + (-S_e)$$

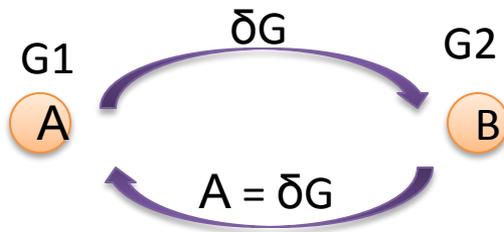
Свободная и связанная энергия. Обратимые и необратимые процессы.

Часть внутренней энергии системы, которую можно использовать для совершения работы, называется **свободной энергией (G)**

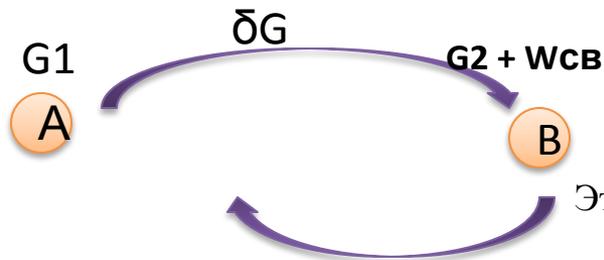
Остальную часть внутренней энергии системы, которую нельзя превратить в работу, называют **связанной энергией (W_{св})**

$$U = G + W_{св}$$

Работа, совершаемая системой в любом процессе, не может быть больше, чем изменение свободной энергии: $A < G$



Обратимый процесс – такой процесс, при котором при затрате работы $A = \delta G$ можно полностью вернуть систему (из состояния B) в исходное состояние (A)



Необратимый процесс – такой процесс, при котором при затрате работы **невозможно** полностью вернуть систему (из состояния B) в исходное состояние (A), вследствие **преобразования части свободной энергии (G) в связанную.**

Это явление носит название **диссипации (рассеяние) свободной энергии.**