

ГЛАВА 2

ТЕРМОДИНАМІКА

БІОФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Біологічні системи можуть бути ізольованими, замкненими або відкритими.

Відкрита система здійснює обмін енергією і матерією з оточуючим середовищем. *Замкнена система* не обмінюється речовиною з оточуючим середовищем, але може обмінюватися енергією. *Ізольована система* не може обмінюватися з оточуючим середовищем ані енергією, ані речовиною. Приклад ізольованої системи – термос, замкненої – зачинена банка з гарячим часом, відкритої – чай у блюдці.

Кожна клітина і весь людський організм в цілому є відкритою біосистемою, і лише в окремих випадках є умови для існування закритих і ізольованих систем. У біосистемах протікають різноманітні енергетичні процеси: дихання, фотосинтез, м'язове скорочення, транспорт речовин тощо. Проте при всій якісній різноманітності ці процеси можна звести до двох типів: оборотні і необоротні.

Оборотний процес – це такий процес, при якому система в кожен певний момент часу знаходиться у стані, нескінченно близькому до термодинамічної рівноваги, і досить лише трохи змінити умови, щоб процес був обернений.

При цьому під **термодинамічною рівновагою** розуміють такий стан системи, коли градієнти різних видів енергії (хімічної, електричної) вирівняні, і здатність системи здійснювати роботу дорівнює нулю. Повертання оборотного процесу не викликає залишкових змін в довкіллі.

На відміну від цього при **необоротному процесі** система змінюється в напрямку кінцевого стану (при мимовільному протіканні процесу – до стану рівноваги) з певною швидкістю. При цьому частина **вільної енергії** системи¹ витрачається у вигляді тепла. Наприклад, якщо здійснюється механічна робота, то частина витраченої на неї вільної енергії витрачається при терті. Для того, щоб обернути даний процес, необхідно компенсувати ці втрати. Отже, обернення необоротного процесу пов'язано із залишковими змінами у довкіллі.

¹ Вільна енергія – енергія системи, за рахунок якої може здійснюватися робота при сталій температурі

Процеси, які протікають у біосистемах, як і в будь-яких інших системах, є необоротними (нерівноважними), тобто при переході системи з одного стану в інший, повернення у початковий стан є неможливим без додаткового притоку енергії ззовні.

Фундаментальним поняттям класичної термодинаміки є **рівноважний стан системи**, в якому термодинамічні параметри (об'єм, тиск, температура тощо) мають однакове значення у всіх точках системи і не можуть змінюватися з часом самостійно. Рівноважний стан для біологічних систем є неприпустимим, бо в цьому випадку неможливе проходження ніяких спрямованих процесів, крім випадкових відхилень від положення рівноваги. Тому в термодинаміці біологічних процесів розглядають **стаціонарний стан системи**: коли параметри системи також є незмінними у часі, але можуть відрізнятися у різних частинах системи, тобто існують і постійно підтримуються градієнти параметрів. Це можливо лише за рахунок притоку енергії або речовини з оточуючого середовища.

Розглянемо стаціонарний стан системи на прикладі **іонного балансу клітини**. Концентрація іонів калію (K^+) всередині клітин теплокровних у 15-20 разів є вищою, ніж ззовні, а концентрація іонів натрію (Na^+) є у 10-15 разів нижчою. Різниця концентрацій іонів K^+ підтримується наявністю негативно зарядженого потенціалу на внутрішньому боці мембрани, який заважає виходу катіонів з клітини. Це, а також градієнт концентрацій, сприяє просочуванню іонів натрію всередину клітини, незважаючи на низьку проникність для них цитоплазматичної мембрани. Підтримання різниці концентрацій Na^+ потребує витрат енергії. Іони натрію викачуються з клітини $Na-K$ насосами, які працюють за рахунок енергії, що виділяється при гідролізі АТФ. Енергії однієї молекули АТФ достатньо для виведення з клітини трьох молекул Na^+ і введення двох молекул K^+ .

Потрібно мати на увазі, що будь-який живий організм постійно розвивається і змінюється, і тому в цілому не знаходиться у стаціонарному стані. Однак протягом невеликого інтервалу часу стан деяких його ділянок можна розглядати як стаціонарний.

§ 2.1. ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ

Початковий розвиток термодинаміки стимулювався потребами промислового виробництва. На цьому етапі (XIX ст.) її основні досягнення полягали у формулюванні законів, розробці теорії циклів і термодинамічних потенціалів стосовно ідеалізованих процесів (рівноважних і оборотних).

Відповідно до першого закону термодинаміки різні види енергії можуть переходити одна в одну, але при цих перетвореннях енергія не зникає і не з'являється з нічого.

I закон класичної термодинаміки – це закон збереження енергії (тепло, яке було надане системі, витрачається на внутрішню енергію системи і здійснення системою роботи над зовнішніми тілами):

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (2.1.1.)$$

де δQ , δA – функціонали (тобто малі зміни тепла Q і роботи A),
 dU – повний диференціал внутрішньої енергії як функції стану.

Термодинаміка біологічних систем у цей період не розвивалася. Одним із яскравих виключень з цього була робота **Р. Майєра**, який за кольором венозної крові матросів, що працювали в умовах тропічного клімату, сформував застосованість закону збереження енергії у термодинаміці до живих систем.

Виконання I закону термодинаміки для біологічних систем довели у 1780 р. **Антуан Лавуазьє** та **П'єр Лаплас**. Вони вимірювали кількість тепла (за швидкістю танення снігу) та вуглекислого газу, які виділялися морською свинкою в процесі її життєдіяльності, і порівнювали ці величини з тепловим ефектом реакцій спалювання до CO_2 продуктів споживання. Отримані результати свідчили про відсутність різниці між внутрішньою енергією продуктів споживання і теплом, яке виділялося. Це доводить, що живі організми не є незалежними постачальниками енергії, а лише здійснюють перебудову одних видів енергії в інші.

Застосування першого закону термодинаміки до живих систем полягає в тому, що енергія, яка надходить у живі організми з їжею, розподіляється у процесі споживання на дві частини:

- виділяється в середовище у вигляді тепла та енергії, що міститься у продуктах життєдіяльності;
- відкладається в клітинному матеріалі.

Сума цих двох частин дорівнює внутрішній енергії їжі, що надходить до організму.

I закон термодинаміки біологічних систем вказує, що **будь-яка біологічна система є відкритою термодинамічною системою**. Цей закон встановлює кількісні співвідношення між кількістю тепла, роботою і зміною внутрішньої енергії термодинамічної системи, але не визначає напрямку термодинамічних процесів.

За законом Гесса *тепловий ефект будь-якої біохімічної реакції не залежить від шляху реакції, а визначається лише різницею внутрішніх енергій вихідних речовин і продуктів реакції (при об'ємі $V = \text{const}$) або*

різницею ентальпій² (при постійному тиску p). Тобто тепловий ефект хімічних реакцій залежить тільки від стану вихідної речовини і кінцевих продуктів. У біологічних системах процеси здійснюються при постійному тиску, тому тепловий ефект біохімічних реакцій дорівнює зміні ентальпії під час реакції.

Існування живого організму потребує підтримання його у нерівноважному стані, а це неможливо без притоку енергії ззовні. Людина в якості джерела енергії використовує продукти харчування (а саме, хімічну енергію, яка є в цих продуктах). Ця енергія вивільнюється при окисненні речовин, що супроводжується споживанням кисню і виділенням вуглекислого газу.

Ентропія, як одна з найважливіших термодинамічних функцій біосистем. Серед термодинамічних функцій, що характеризують енергетичний стан біологічного об'єкта, виключно важливе місце належить ентропії. Поняття ентропії було введено у 1865 році **Рудольфом Клаузіусом**, і з тих пір ця функція привертає увагу фізиків, фізикохіміків та біологів. Адже живий організм – це перш за все енергетична система, де діють ті самі закони термодинаміки, що і в неживій природі.

Ентропія³ характеризує витрати енергії при необоротних процесах, які відбуваються зазвичай у вигляді тепла. Таким чином, ентропія відображує ту частину енергії системи, яка розсіялася, деградувала в тепловій формі і не може вже бути використана для здійснення роботи при сталій температурі.

Тобто при оборотних процесах зміна ентропії дорівнює нулю ($\Delta S = 0$), а при необоротних вона позитивна ($\Delta S > 0$). Таким чином, чим меншими в системі є градієнти енергії і чим більше у ній розсіяної у вигляді тепла деградованої енергії, тим більшою є її ентропія.

Практична відсутність оборотних процесів у біологічних системах обумовлює той факт, що усі процеси, що в них протікають, супроводжуються збільшенням ентропії. Отже, в біосистемах не вся

² *Ентальпія або теплосмість* – кількість тепла, яке необхідне для підвищення або зниження температури тіла без зміни його хімічного стану.

³ *Ентропія* – функція стану системи, диференціал якої в нескінченно малому зворотному процесі дорівнює відношенню нескінченно малої кількості тепла, яке було передано системі, до абсолютної температури останньої: $dS = \frac{\delta Q}{T}$, де диференціал dS є повним.

Одиницею вимірювання ентропії в системі СІ є Дж/К. Ентропія є мірою невпорядкованості системи, і її зростання в ізольованій системі вказує на бажання системи перейти з впорядкованого – до хаотичного стану.

вільна енергія, що витрачається при певному процесі, переходить у корисну роботу. Частина її розсіюється у вигляді тепла. Відношення кількості виконаної роботи до кількості витраченої на неї вільної енергії називається *коефіцієнтом корисної дії (ККД) біологічного процесу*. Так, м'язове скорочення здійснюється з ККД $\sim 30\%$, гліколіз $\sim 36\%$. Як видно, втрати вільної енергії при цих процесах вельми великі. Зустрічаються, проте, і такі процеси, які близькі до оборотних, тобто ККД яких є високим. Наприклад, свічення деяких тропічних комах має ККД 98-99 %, розряд електричних риб – 98 %. Причина такого високоефективного використання вільної енергії доки не зовсім ясна. Таким чином, чим більшим є збільшення ентропії при даному процесі, тим ймовірнішою є необоротність цього процесу.

II закон термодинаміки біологічних систем. Згідно з другим законом класичної термодинаміки, зміна ентропії (dS) більше або дорівнює величині поглиненого системою елементарного тепла:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.1.2.)$$

де T – температура (К).

Для ізольованої системи ($\delta Q = 0$) другий закон термодинаміки приймає вигляд:

$$dS \geq 0 \quad (2.1.3.)$$

Тобто ентропія ізольованої системи або зростає (у необоротних процесах), або залишається незмінною (при оборотних процесах). Цей принцип відображає фундаментальний закон природи і в загальній формі встановлює, що в ізольованій системі енергія самостійно може переходити лише від більш високого рівня до нижчого, а не навпаки. Як постулював Р. Клаузіус, «теплота не може переходити сама собою від більш холодного тіла до більш теплого». Це є критерієм еволюції класичної термодинаміки (к р и т е р і й К л а у з і у с а): *ізольована система наближує досягнення кінцевого стану з максимальною ентропією*.

Таким чином в ізольованій системі можуть самостійно протікати лише такі процеси, при яких ентропія або залишається постійною (оборотні), або збільшується (необоротні). Самостійного зменшення ентропії у такій системі не відбувається. При цьому, навіть, якщо в результаті випадкових флуктуацій ентропія зменшиться на деяку величину, то в системі самостійно відбудуться такі процеси, які повернуть її у стан з максимальною ентропією.

Пристосованість другого закону класичної термодинаміки до біологічних систем можна пояснити наступним чином. Живий організм необхідно розглядати не ізольовано від зовнішнього середовища, а у взаємодії з ним. Як відомо, процеси, які самостійно протікають в ізольованій системі, приводять її до стану термодинамічної рівноваги. При цьому стані градієнти енергії вирівняні, працездатність системи дорівнює нулю, а її ентропія максимальна. Проте добре відомо, що біологічні системи, доки вони функціонують, ніколи не досягають такого стану. Вони завжди характеризуються працездатністю, а їх ентропія не є максимальною. Це пов'язано з тим, що біосистеми є не ізольованими, а відкритими системами. Вони постійно обмінюються енергією із зовнішнім середовищем. При цьому вільна енергія потрапляє до організму у вигляді харчових продуктів, різних випромінювань тощо, а виділяється найчастіше в деградованій тепловій формі або у вигляді низькоенергетичних сполук (рис. 2.1.1). Оскільки приплив вільної енергії сприяє зменшенню ентропії системи (збільшуються градієнти енергії, зменшується кількість деградованої форми енергії), то говорять, що організм споживає негативну ентропію і виділяє позитивну ентропію.

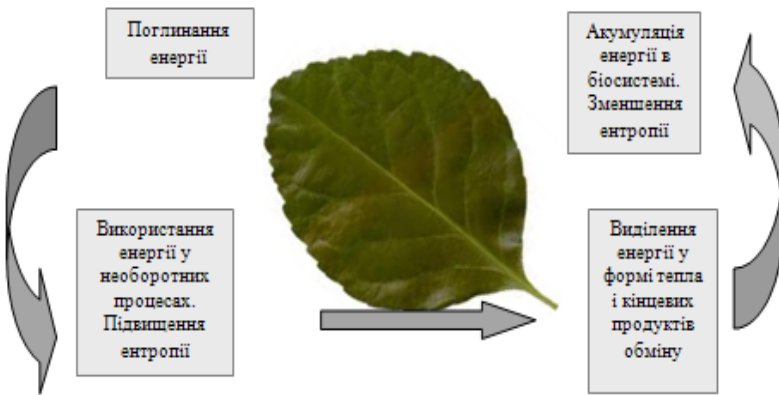


Рис. 2.1.1. Обмін енергією між біосистемою і середовищем

Організм, будучи відкритою системою, отримує енергію ззовні і запасється нею, як правило у вигляді багатих на енергію сполук (наприклад, АТФ). При цьому ентропія системи знижується. Ця енергія використовується для здійснення корисної роботи. Через те, що

усі процеси, які протікають у живих тілах, носять необоротний характер, то під час їх ентропія збільшується. При цьому частина енергії виділяється у довкілля у деградованому вигляді (тепловій формі або у вигляді бідних на енергію кінцевих продуктів метаболізму).

Тому при розгляді пристосованості другого принципу термодинаміки до біосистем слід сприймати організм разом з ділянкою середовища, яка забезпечує його нормальне функціонування протягом певного часу. Така система отримала назву *умовно ізольованої системи*. До неї другий принцип термодинаміки повністю прикладається. В окремих ділянках цієї системи ентропія, здавалося б всупереч другому принципу термодинаміки, може навіть зменшуватися (наприклад, у зелених листях при фотосинтезі). Проте це зменшення відбувається за рахунок зростання ентропії в іншій частині такої системи (наприклад, у джерелі світла, від якого світлова енергія потрапляє у листя). В результаті загальна ентропія такої системи відповідно до другого принципу термодинаміки не зменшується, а має тенденцію до збільшення.

Таким чином, другий принцип термодинаміки застосовується і до біосистем. Протікання процесів у них відбувається відповідно до цього принципу, і ентропії тут належить важлива роль.

Отже, перший закон термодинаміки встановлює кількісне співвідношення між теплом, роботою і зміною внутрішньої енергії термодинамічної системи, але не визначає напрямку термодинамічних процесів. Цей закон виконується для будь-якої системи. Другий закон термодинаміки є статичним законом і справедливий лише для систем з великою, але кінцевою, кількістю часток. Цей закон вказує на найбільш ймовірний напрямку ходу процесів у термодинамічній системі.

I і II закони термодинаміки можна об'єднати в *основне рівняння термодинаміки*:

$$TdS \geq dU + \delta A \quad (2.1.4.)$$

§ 2.2. ОРГАНІЗМ ЯК ВІДКРИТА ТЕРМОДИНАМІЧНА СИСТЕМА

Енергетичну характеристику відкритої біологічної системи відповідно до другого принципу термодинаміки можна дати на основі балансу (обміну) ентропії. Це вперше зробив бельгійський учений, лауреат Нобелівської премії **І. Р. Пригожин**.

Загальна зміна ентропії dS у біосистемах відбувається як за рахунок виділення тепла під час оборотних процесів у самій системі δQ_i , так і

за рахунок притоку тепла ззовні⁴ δQ_e :

$$dS = \frac{\delta Q_e}{T} + \frac{\delta Q_i}{T} = d_e S + d_i S, \quad (2.2.1.)$$

де $d_e S$ – зміна ентропії, яке викликана взаємодією системи з оточуючим середовищем, $d_i S$ – зміна ентропії у самій системі в ході необоротних процесів всередині неї.

При стаціонарному стані системі (якою вважається живий організм): $dS = 0$, $S = \text{const}$, $d_i S > 0$ (внаслідок другого закону термодинаміки), $d_e S < 0$. Тобто більша ентропія повинна бути в продуктах виділення, а не у продуктах харчування.

Продиференціювавши останній вираз за часом отримаємо:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} \quad (2.2.2.)$$

Рівняння 2.2.2. – *рівняння Пригожина*. Це рівняння в узагальненій формі виражає суть енергетичних процесів, що відбуваються у відкритій біологічній системі: швидкість зміни ентропії системи dS/dt дорівнює швидкості обміну ентропією між системою і оточуючим середовищем плюс швидкість виникнення ентропії всередині системи. Звідси маємо, що швидкість зміни ентропії відкритої системи дорівнює швидкості зміни ентропії за рахунок взаємодії системи із зовнішнім середовищем і швидкості зміни ентропії, яка викликана необоротними процесами всередині системи.

Член $d_e S/dt$, який враховує процеси обміну енергією з оточуючим середовищем, може бути і додатнім, і від'ємним, тобто при $d_i S > 0$ загальна ентропія системи може як зростати, так і зменшуватися. Від'ємна величина ($d_e S/dt < 0$) відовідає тому, що відток додатньої ентропії від системи у зовнішнє середовище перевищує приток додатньої ентропії ззовні, тому загальна величина балансу обміну ентропією між системою і середовищем є від'ємною. Очевидно, що швидкість зміни загальної ентропії системи може бути від'ємною ($dS/dt < 0$) за умови, якщо $d_e S/dt < 0$ і $|d_e S/dt| > d_i S/dt$. Таким чином, ентропія відкритої системи зменшується за рахунок того, що в інших ділянках зовнішнього середовища паралельно відбуваються процеси з утворенням додатньої ентропії.

Так, загальний енергообмін живих організмів можна представити наступним чином. Сонячне світло, яке поглинається рослинними організмами, енергетично забезпечує синтез вуглеводів з H_2O і CO_2

⁴ Індeksi «i» та «e» походять від англ. *internal* – внутрішній і *external* – зовнішній

(фотосинтез). Окислення синтезованих вуглеводів у процесі дихання супроводжується виділенням енергії, яку використовують для своєї життєдіяльності рослини і тварини. Поглинання світла викликає зниження ентропії у живому організмі, однак одночасно йде підвищення ентропії на Сонці під час ядерних реакцій, які за модулем перевищують зниження ентропії на Землі. В цілому у системі Земля-Сонце ентропія підвищується. Таким чином, розвиток живих організмів відбувається за рахунок зменшення впорядкованості оточуючого середовища.

Цей принцип відноситься і до окремих організмів, для яких надходження зовні харчових продуктів, що несуть приток «від'ємної» ентропії, завжди супроводжується продуціюванням додатної ентропії при їх утворенні в інших ділянках зовнішнього середовища так, що сумарна зміна ентропії в системі «організм + зовнішнє середовище» завжди є додатною.

Необоротні процеси, які протікають всередині системи живого організму, викликають підвищення ентропії, тому у відкритій біологічній системі (живому організмі) завжди $\frac{d_i S}{dt} > 0$. Однак загальна ентропія

може як зростати, так і зменшуватися за рахунок того, що член $\frac{d_e S}{dt}$

може бути як від'ємним, так і додатним. Якщо $\frac{d_e S}{dt} < 0$, то ентропія

продуктів, які надходять у систему, є меншою за ентропію продуктів, які виходять з неї, і навпаки. Цей випадок характеризується наступними можливими варіантами:

1. Якщо при цьому $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| < \frac{d_i S}{dt}$, то $\frac{dS}{dt} > 0$ – відбувається

зменшення впорядкованості системи. Це відповідає патологічному стану організму людини. Так, наприклад, при ракових захворюваннях, відбувається хаотичне неупорядковане зростання клітин. Цей процес буде відбуватися і, якщо $\frac{d_e S}{dt} > 0$.

2. Якщо при цьому $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| > \frac{d_i S}{dt}$, то $\frac{dS}{dt} < 0$ – відбувається

підвищення рівня організації організму (ріст, формування органів, тканин, систем).

3. Якщо при цьому $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| = \frac{d_i S}{dt}$, або $\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt}$ – то $\frac{dS}{dt} = 0$. Це

відповідає стаціонарному стану ($S = \text{const}$). Тобто при звичайному

стані організму швидкість зміни ентропії за рахунок внутрішніх процесів дорівнює швидкості зміни від'ємної ентропії за рахунок обміну речовиною і енергією з оточуючим середовищем. Причому за принципом Пригожина похідна $\frac{d_i S}{dt} > 0$, є мінімальною величиною.

Тому мінімальною величиною є і $\frac{d_e S}{dt}$. Тобто швидкість зміни ентропії зовнішнього середовища при збереженні стаціонарного стану організму є мінімальною.

На основі розглянутого, зменшення ентропії живих систем відбувається в цілому за рахунок вільної енергії, котра вивільнюється при розпаді речовин, що знаходяться ззовні, або за рахунок енергії сонця. Одночасно це призводить до підвищення їхньої вільної енергії.

Таким чином, *потік від'ємної ентропії є необхідним для компенсації внутрішніх деструктивних процесів та зменшення вільної енергії за рахунок самовільних реакцій метаболізму*. Це визначає кругообіг і перебудову вільної енергії, за рахунок якої підтримується функціонування живих систем.

Зміна вільної енергії під час хімічної реакції пов'язана з константою хімічної рівноваги K цієї реакції наступним чином:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (2.2.3.)$$

де ΔG – зміна вільної енергії,

R – універсальна газова стала,

T – температура.

Ця залежність дозволяє при відомому значенні константи рівноваги хімічної реакції визначити зміну вільної енергії у ній.

§ 2.3. СТАЦІОНАРНИЙ СТАН ТА КРИТЕРІЙ ДОСЯГНЕННЯ СТІЙКОСТІ СТАЦІОНАРНОГО СТАНУ БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ

Основою функціонування живих систем є підтримання стаціонарного стану за умови протікання дифузійних процесів, біохімічних реакцій, осмотичних явищ тощо. При стаціонарному стані приплив і відтік ентропії відбуваються з постійною швидкістю, тому загальна ентропія системи не змінюється у часі ($dS/dt = 0$). Класичною моделлю стаціонарного стану є система баків (модель Бертона) (рис. 2.2.1.). При певній мірі відкритості кранів в баках B і C встановлюються постійні рівні води. Проте ця сталість корінним чином відрізняється від постійності рівня у судині з водою.

Навіщо потрібний стаціонарний стан біосистемам? Завдяки ньому за рахунок безперервного обміну енергією із зовнішнім середовищем біосистеми не лише знаходяться на віддаленні від термодинамічної рівноваги (нижчий можливий енергетичний рівень, на якому ентропія системи є максимальною) і зберігають свою працездатність, але і підтримують у часі сталість своїх параметрів. Важливо і те, що в стаціонарному стані біосистеми володіють здатністю до авторегуляції.

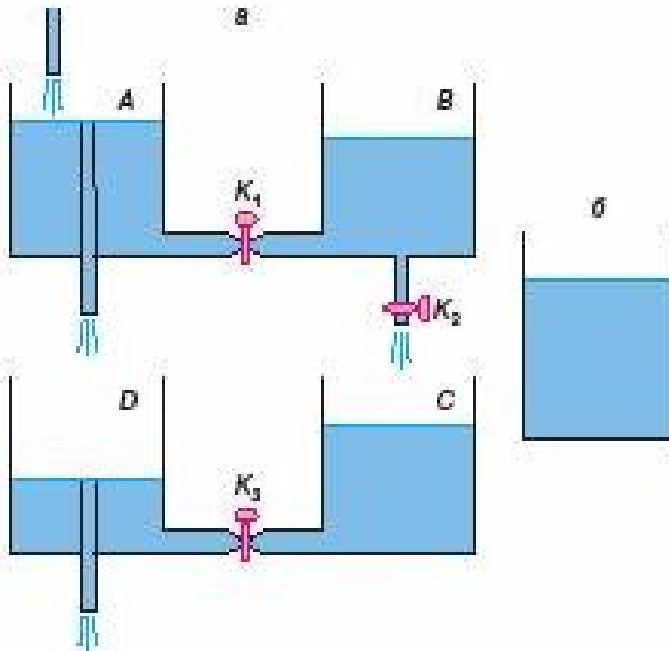


Рис. 2.2.1. Стаціонарний стан. **a** – модель стаціонарного стану (модель Бертона) [25]. При певному рівні відкритості кранів K_1 , K_2 , K_3 у баках B, C встановлюються постійні рівні, бо відтік води компенсується її притоком; **б** – постійність рівня у непроточній ємкості не є стаціонарним станом, бо не підтримується динамічно – це відповідає термодинамічній рівновазі

Для стаціонарного стану біосистем характерні дві основні властивості. Перша – це його енергетичний рівень, який показує, наскільки далеко система віддалена від стану термодинамічної рівноваги. Живий організм, як відзначав Оствальд, – це вогнище сталих стаціонарних станів. Їхні

рівні не випадкові. Вони виникли в процесі еволюції і забезпечують організму найбільш вигідний енергетичний обмін у конкретних умовах. Особливість біосистем полягає в тому, що багато процесів, які в них протікають, знаходяться на значному віддаленні від стану термодинамічної рівноваги. В цих умовах для системи характерний дуже інтенсивний обмін ентропією із зовнішнім середовищем, що забезпечує можливість протікання в ній процесів самоорганізації і виникнення специфічних динамічних структур. Системи, які далекі від рівноваги та в яких відбувається інтенсивне розсіювання, дисипація енергії, позначаються як *дисипативні*.

Іншою важливою особливістю стаціонарного стану є певна міра його стійкості. Якщо стаціонарний стан достатньо стійкий, то після не дуже сильного відхилення від нього, викликаного яким-небудь подразником, система може знов повернутися у вихідне положення. Типовий приклад такої стійкості – вміст глюкози у крові людини. Як відомо, він достатньо постійний, але ця постійність підтримується за рахунок безперервного припливу і відтоку глюкози. Якщо ввести в кров якусь кількість цього вуглеводу, то її вміст збільшиться. Проте через деякий час вміст глюкози в крові повернеться до вихідного рівня.

Причина стійкості стаціонарних станів була розкрита І. Р. Пригожиным. Він довів, що в стаціонарному стані біосистеми володіють дуже цікавою властивістю. Якщо система не дуже віддалена від стану

термодинамічної рівноваги, член $\frac{d_i S}{dt}$ в рівнянні (2.2.2) при стаціонарному стані зберігає своє позитивне значення, але прагне до мінімуму:

$$\frac{d_i S}{dt} > 0 \Rightarrow A_{min} \quad (2.3.1)$$

У термодинаміці необоротних процесів вводиться поняття *дисипативної функції β* , яка визначає швидкість зростання ентропії у системі, в якій протікають незворотні процеси:

$$\beta = T \frac{d_i S}{dt} \quad (2.3.2)$$

Через те, що для незворотних процесів $\frac{d_i S}{dt} > 0$, то для таких процесів:

$$\beta > 0 \quad (2.3.3.)$$

Для ідеальних зворотних процесів $\beta = 0$.

Дисипативна функція є мірою розсіювання енергії в тепло. Чим більшою є величина дисипативної функції, тим швидше енергія усіх видів перебудовується в теплову і тим більш необоротним є цей процес. Дисипативна функція також визначає можливість самостійного протікання того чи іншого процесу: при $\beta > 0$ процес можливий, при $\beta < 0$ – ні.

Використовуючи поняття дисипативної функції, принцип Пригожина наголошує: *при постійних зовнішніх умовах у системі, яка знаходиться поблизу положення термодинамічної рівноваги у стаціонарному стані, швидкість зростання ентропії за рахунок внутрішніх незворотних процесів β приймає постійне мінімальне, додатне значення.*

Таке знаходження системи в екстремумі, який відповідає мінімуму виробництва ентропії, забезпечує їй найбільш стійкий стан. Іншими словами: *стаціонарному стану системи (в умовах, які перешкоджають досягненню стану рівноваги) відповідає мінімальне продуціювання ентропії.* Цей принцип мінімуму приросту ентропії являє собою кількісний критерій для визначення загального напрямку самовільних змін у відкритій системі поблизу стану рівноваги.

Важливість принципу Пригожина яскраво відобразив відомий біоенергетик А. Качальський: *«Цей чудовий висновок проливає світло на мудрість живих організмів. Життя – це постійна боротьба проти тенденції до зростання ентропії. Синтез великих, багатих на енергію макромолекул, утворення клітин з їх складною структурою – усе це потужні чинники антиентропій. Але оскільки, згідно з другим законом термодинаміки, що справедливий для всіх явищ природи, уникнути зростання ентропії не можливо, живі організми вибрали найменше зло – вони існують у стаціонарних станах, для яких характерна мінімальна швидкість зростання ентропії».*

Таким чином, спостерігаючи за зміною у часі швидкості зростання ентропії за рахунок внутрішніх необоротних процесів, можна оцінювати той факт, призведуть чи ні ці процеси систему до стаціонарного стану.

Умову (2.3.1.) можна представити по-іншому:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) < 0 \text{ або } \frac{d\beta}{dt} < 0 \quad (2.3.4.)$$

При таких умовах система наближується до стану з мінімальною швидкістю продукції ентропії, а саме – до стаціонарного стану.

Останній вираз свідчить про стійкість стаціонарного стану. Дійсно, якщо система знаходиться у стаціонарному стані, то вона не може самостійно вийти з нього за рахунок внутрішніх необоротних змін. При

відхиленні від стаціонарного стану в системі повинні відбутися внутрішні процеси, які повертають її до стаціонарного стану. Іншими словами, будь-яке відхилення від стійкого стану викличе збільшення продуціювання ентропії.

Тому цей вираз визначає *критерій еволюції відкритої системи* до стаціонарного стану поблизу положення рівноваги. Як видно з рис. 2.3.1, дисипативна функція β монотонно зменшується до мінімального значення, тобто система наближується до стаціонарного стану. Така система не може самостійно вийти зі стаціонарного стану, бо збільшення β призводить до збільшення швидкості продукції ентропії.

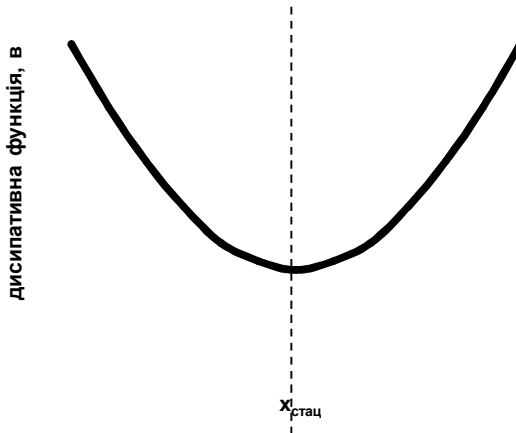


Рис. 2.3.1. Поведінка дисипативної функції β

Якщо система через будь-які флуктуації все ж таки вийшла зі стаціонарного стану, то в ній виникають сили, які намагаються звести швидкість зростання ентропії до мінімуму. Такий стаціонарний стан є стійким (відхилення від нього призводить до збільшення дисипативної функції). Таким чином, *критерієм стійкості стаціонарного стану* є умова:

$$d\beta > 0 \quad (2.3.5.)$$

При значних змінах зовнішніх умов система виходить з одного стаціонарного стану і переходить в інший. Це спостерігається, наприклад, при проведенні нервового імпульсу або при м'язовому скорочення. Зміна одного стаціонарного стану на інший при зміні зовнішніх умов означає пристосування (адаптацію) до них організму.

При зміні зовнішніх умов процеси в організмі повинні розвиватися так, щоб його стан був таким же стаціонарним станом. З цього витікає термодинамічний критерій пристосування організмів і біологічних структур до змін зовнішніх умов (адаптація). Якщо зовнішні умови змінюються: зростають або зменшуються температура, змінюється тиск, вологість оточуючого повітря, та при цьому організм спроможний підтримувати стаціонарний стан, то організм адаптується до цих змін зовнішнього середовища. Якщо ж організм при зміні зовнішніх умов не спроможний зберегти стаціонарний стан і виходить з цього стану, то це призводить до загибелі організму.

Вивчення стану живого організму, як відкритої термодинамічної системи, лежить в основі методу *калориметрії* (лат. *calor* – тепло + греч. *metreo* – міряти, вимірювати) – *вимірювання кількості тепла, яке виділяється під час різних фізичних, хімічних чи біологічних процесів*. Калориметрія біологічних і біохімічних процесів (*біокалориметрія*) дозволяє кількісно характеризувати енергетичні і теплові ефекти окремих біохімічних реакцій, діяльність клітинних органел і клітин, тканин і органів, організму в цілому.

При калориметричних дослідженнях вимірюються величини теплових потоків від живого об'єкта в навколишнє середовище і розраховується кількість виробленого тепла та теплоємність організму; вимір теплоємності знаходять на підставі даних про масу, теплоємність і зміну температури об'єкта. Одиницями виміру тепла є калорія (ккал) чи джоуль (Дж): $1 \text{ ккал} = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж}$. Питома теплота вимірюється у ккал/кг або Дж/кг; тепловий, потік – у ккал/м³ чи година Вт/м³.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Поясніть, у чому полягає принцип розгляду організму людини як відкритої термодинамічної системи.
2. У чому полягає I закон термодинаміки біологічних систем?
3. Ентальпія. Закон Гесса.
4. Другий закон термодинаміки (формулювання Клаузіуса, формулювання Томпсона). Ентропія. Інформація і її зв'язок з ентропією.
5. Чому дорівнює загальна зміна ентропії у біологічних системах?
6. Чому дорівнює швидкість зміни ентропії біологічної системи?
7. При яких змінах ентропії в живому організмі відбуваються патологічні зміни його функціонування, а при яких – підтримання його життєдіяльності?
8. Теорема Пригожина. Критерії стійкості системи при термодинамічній рівновазі і в стаціонарному стані.

9. У чому полягає термодинамічний критерій пристосування організмів до зовнішніх змін?
10. Чому вважається, що розвиток живих організмів відбувається за рахунок зменшення впорядкованості оточуючого середовища?
11. Що таке вільна енергія та чому вона необхідна для функціонування живих систем?
12. Як, з точки зору термодинаміки біосистем, можна обґрунтувати необхідність підтримання біологічною системою стаціонарного стану?
13. Яка умова підтримання стаціонарного стану біологічної системи?
14. Який фізичний зміст дисипативної функції?
15. У чому полягає критерій досягнення і стійкості стаціонарного стану біологічної системи?

ПИТАННЯ ТЕСТОВОГО КОНТРОЛЮ

1. Біологічна система є:
 - a) відкритою і рівноважною;
 - b) відкритою і нерівноважною;
 - c) закритою і рівноважною;
 - d) закритою і нерівноважною;
 - e) ізольованою і рівноважною;
 - f) ізольованою і нерівноважною.
2. Система знаходиться в стаціонарному стані. При цьому:
 - a) термодинамічні параметри постійні у часі і однакові у всіх частинах системи, система є відкритою або закритою;
 - b) термодинамічні параметри не змінюються у часі, але можуть відрізнятися в різних частинах системи, система ізольована;
 - c) система не змінюється у часі, в ній підтримуються постійними градієнти параметрів, система є відкритою або закритою;
 - d) термодинамічні параметри є постійними у часі і однаковими у всіх частинах системи, система є ізольованою;
 - e) термодинамічні параметри змінюються за часом, система є відкритою.
3. Відповідно до теореми Пригожина, в стаціонарному стані при фіксованих зовнішніх параметрах швидкість продукції ентропії відкритої системи:
 - a) безмежно зростає;
 - b) приймає постійне, додатне значення;
 - c) безмежно спадає;

- d) приймає від'ємне значення;
 - e) дорівнює нулю.
4. Стаціонарний стан є стійким, якщо відхилення від нього призводить до:
- a) зростання внутрішньої енергії системи;
 - b) зниження внутрішньої енергії системи;
 - c) збільшення дисипативної функції;
 - d) у наведених пунктах правильної відповіді немає.
5. Ступінь впорядкованості відкритої системи збільшується ($\frac{dS}{dt} < 0$), якщо виконується наступне:
- a) $\frac{d_e S}{dt} < 0$ і $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| > \frac{d_i S}{dt}$;
 - b) $\frac{d_i S}{dt} > 0$;
 - c) $\frac{d_e S}{dt} < 0$ і $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| < \frac{d_i S}{dt}$;
 - d) $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| = 0$;
 - e) $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| < 0$ і $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| = \frac{d_i S}{dt}$.
6. Система знаходиться в стаціонарному стані, якщо:
- a) $\frac{d_e S}{dt} < 0$ і $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| > \frac{d_i S}{dt}$;
 - b) $\frac{d_i S}{dt} > 0$;
 - c) $\frac{d_e S}{dt} < 0$ і $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| < \frac{d_i S}{dt}$;
 - d) $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| = 0$;
 - e) $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| < 0$ і $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| = \frac{d_i S}{dt}$.
7. Критерієм досягнення стійкості стану біологічної системи є:
- a) $d\beta > 0$;
 - b) $d\beta < 0$;

с) $d\beta = 0$.

8. Дисипативна функція β визначає:

а) швидкість зростання ентропії у системі, в якій протікають необоротні процеси;

б) швидкість зменшення ентропії у системі, в якій протікають необоротні процеси;

с) стан системи;

д) швидкість зростання ентропії у системі, в якій протікають оборотні процеси.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗКУ

Задача 1.

У результаті незворотнього процесу всередині системи ентропія зростає на $\Delta S = 8,5$ кДж/К за час $t = 10$ с. Розрахуйте дисипативну функцію β цього процесу, якщо система підтримується при температурі $T = 300$ К.

Задача 2.

Розрахуйте загальну зміну ентропії ΔS у відкритій системі, якщо відомо, що в результаті незворотніх процесів всередині неї виділилося $Q_i = 1240$ кДж тепла, 25 % якої було передано в навколишнє середовище. Температура система підтримується постійною і дорівнює 37°C .

Задача 3.

Розрахуйте зміну стандартної вільної енергії реакції, константа рівноваги якої $K = 10$.