

Міністерство освіти і науки України
Донецький національний університет імені Василя Стуса

ТЕРМОДИНАМІКА БІОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ
НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Вінниця 2019

УДК 577.3, 57.03.

Рекомендовано до друку вченою радою факультету хімії, біології і біотехнології (протокол № 2 від 20. 12. 2019 р).

ТЕРМОДИНАМІКА БІОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ. НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК. // укл. О. І. Доценко. – Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2019. –103 с.

Укладачі:

О. І. Доценко, канд. хім. наук, доцент

Рецензенти:

Кулик А.Я., д.т.н., зав. кафедрою біологічної фізики, медичної апаратури та інформатики ВНМУ ім. М.І. Пирогова

Розанцев Г.М. д. хім. наук, професор кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії

Зміст

РОЗДІЛ І. ВИБІРКОВІ РОЗДІЛИ РІВНОВАЖНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

1. Термодинамічні системи, стани та їх характеристики	5
2. Перший закон термодинаміки	7
2.1. Властивості внутрішньої енергії	8
2.2. Теплота і робота	9
2.3. Корисна робота і змінення вільної енергії	11
2.4. Ентальпія	12
2.5. Теплоємність	15
3. Другий закон термодинаміки	16
3.1. Больцманівське визначення ентропії	17
3.2. Співвідношення між змінами теплоти та ентропії. II закон термодинаміки	18
4. Характеристичні функції	20
4.1. Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу в хімічному процесі	22
4.2. Залежність вільної енергії від температури, тиску та концентрації	23
4.3. Стандартні стани та умови	27
4.4. Розрахунок вільної енергії Гіббса для біохімічних реакцій	31
5. Хімічний потенціал	34
6. Електричний і електрохімічний потенціал	38
7. Термодинаміка іонних градієнтів	39
7.1. Рух іонів через мембрану	39
7.2. Трансмембранний протонний градієнт мітохондрій. Протон-рушійна сила	40
7.3. Формування $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$ на мембрані бактерії, мембрані тилакоїду хлоропласту	42
8. Термодинаміка процесів, поєднаних з потоками речовин за градієнтом концентрації, формуванням $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$. Процеси активного транспорту	43

вання

9. Термодинаміка поєданого синтезу АТФ	48
10. Окисно-відновні процеси в біології. Окисно-відновні потенціали	51
11. Вільна енергія окисно-відновних реакцій	57
12. Термодинамічні аспекти роботи електрон-транспортного ланцюга мітохондрій	59

РОЗДІЛ II. ВИБІРКОВІ ГЛАВИ НЕРІВНОВАЖНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

13. Другий закон термодинаміки у відкритих системах	67
14. Зростання ентропії внаслідок необоротних процесів усередині відкритих систем. Дисипативна функція	72
15. Термодинамічні сили в просторово однорідних системах	77
15.1. Потоки і термодинамічні сили в хімічно реакційноздатній системі	77
15.2. Зв'язок між стаціонарною швидкістю і термодинамічними силами в брутто процесах	80
16. Співвідношення між значеннями рушійних сил і швидкостей процесів. Співвідношення Онзагера	81
17. Теорема Пригожина	90
Список рекомендованої літератури	94
Додаток	95

РОЗДІЛ 1. ВИБІРКОВІ РОЗДІЛИ РІВНОВАЖНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

1. Термодинамічні системи, стани та їх характеристики

Предметом термодинаміки є розгляд загальних закономірностей перетворення енергії при її переносі у формі теплоти і роботи між тілами.

Об'єктом термодинаміки завжди є система.

Термодинамічна система - будь-який об'єкт природи, що складається з досить великої кількості частинок (не менше 10^{10} - 10^{13}) і відокремлений реальною чи уявною межею від навколишнього середовища.

У залежності від характеру обміну енергією і масою з навколишнім середовищем через межі системи розрізняють три групи систем.

Ізольовані системи не обмінюються з зовнішнім середовищем ні енергією, ні масою, вони цілком ізольовані від впливу навколишнього середовища. Системи, що обмінюються енергією з навколишнім середовищем, але не можуть обмінюватися масою (речовиною), відносяться до **закритих систем**. **Відкриті системи** обмінюються з навколишнім середовищем і енергією, і масою.

Усяка система характеризується визначеними властивостями, або термодинамічними параметрами. Їхня сукупність визначає термодинамічний стан системи, тому зміна хоча б одного з параметрів приводить до зміни термодинамічного стану системи в цілому.

Одні характеристики можна розглядати як основні, які визначають стан речовини. Їх називають **параметрами стану**. Зазвичай в якості таких беруть наступні характеристики - T , P і n , тобто, температуру, тиск і кількість речовини.

Інші характеристики залежать від цих трьох параметрів, а значить, в цілому від стану системи. Тому їх називають **функціями стану**. Так, для ідеального газу енергія визначається тільки температурою і кількістю речовини, а об'єм - всіма трьома параметрами стану:

$$E = \frac{3}{2}nRT; V = \frac{nRT}{P}.$$

Властивості функцій стану:

- Функція стану визначається тільки параметрами системи і не залежить від шляху переходу системи з одного в інший стан.

При розрахунку змін будь-яких функцій стану $\Delta\Phi$ в будь-яких процесах або реакціях прийнято таке правило знаків: з величини Φ для кінцевого стану, $\Phi_{\text{кін}}$, віднімають величину Φ для початкового стану, $\Phi_{\text{поч}}$:

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{кін}} - \Phi_{\text{поч}}$$

- Для деяких станів використовуються спеціальні терміни. Так, часто речовини (системи) розглядають при стандартних умовах:

$$T = 25^\circ (298 \text{ K}), P = 1 \text{ атм (101,3 кПа)}, n = 1 \text{ моль} \quad (1.1).$$

Відповідно, стандартний стан речовини - це 1 моль чистої речовини при стандартних температурі та тиску в найбільш стійкому агрегатному стані.

Як видно, до умов (1.1) тут додається ще умова про найбільш стійкий агрегатний стан. Для однієї речовини це газоподібний стан, для іншої - рідкий, для третьої – твердий в найбільш поширеній алотропній модифікації.

Розрізняють **екстенсивні параметри** стану(узагальнені координати, фактори ємності), пропорційні масі системи, і **інтенсивні параметри стану** (узагальнені сили, фактори інтенсивності), що не залежать від маси системи.

Значення екстенсивного параметра стану для системи дорівнює сумі його значень по всіх елементах системи, тобто екстенсивні параметри мають властивість адитивності. Приклад – об'єм (V), маса (m), кількість речовини (n), енергія (U), що відноситься до усієї системи, або до окремих її частин.

$$V = \sum_i V_i$$

Віднесення екстенсивного параметра до одиниці маси або 1 молю речовини надає йому властивості інтенсивного параметра, який називається питомою або молярною величиною. Інтенсивні параметри стану можуть мати те саме значення у всій системі або змінюватися від точки до точки, ці величини не адитивні, значення адитивного параметра не прагне до нуля при зменшенні

розмірів системи. До цих параметрів відносяться температура (Т), тиск (Р), густина (ρ), концентрація (С).

Процеси, що протікають у системі і змінюють її стан, можуть бути **рівноважними або нерівноважними**. Рівноважні, або оборотні, процеси протікають у системі таким чином, що викликані ними зміни в стані системи можуть відбутися в зворотній послідовності без додаткових змін у навколишнім середовищі. Навпаки, нерівноважні, або необоротні, процеси, до яких відносяться реальні перетворення в природі, не мають цих властивостей, і їхнє протікання в зворотному напрямку супроводжується залишковими змінами в навколишньому середовищі. У класичній термодинаміці розглядаються головним чином рівноважні стани системи, при яких їх параметри зберігають своє значення в усіх точках системи і не змінюються мимовільно з часом.

Термодинамічна рівновага - це стан системи, при якому її параметри не змінюються і вона не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією.

Стаціонарний стан системи характеризується тим, що його параметри також не змінюються в часі, але відбувається обмін речовиною і енергією з навколишнім середовищем.

2. Перший закон термодинаміки

Цей закон є законом збереження енергії стосовно до процесів перетворення теплоти.

Звичайний запис першого закону термодинаміки має вигляд

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (2.1),$$

який означає, що теплота δQ , яка поглинається системою з зовнішнього середовища, йде на збільшення внутрішньої енергії dU системи і здійснення роботи δA проти зовнішніх сил.

Основний аспект першого закону, який стверджує, що енергія ізольованої системи є консервативною, полягає в тому, що тепло та робота розглядаються як еквівалентні форми енергії. Енергетичний рівень системи може бути змінений шляхом (1) збільшення або зменшення механічної роботи (δA), що здійснюється силою (F) або тиском (P) і діє відповідно на відстань dx або елемент об'єму dV , або (2) тепло (dQ) передається через градієнт температури.

2.1. Властивості внутрішньої енергії U :

- **Енергія** - кількісна міра визначеного виду руху матерії при її перетвореннях.

- dU - це екстенсивний параметр, чії одиниці вимірювання в термодинамічних задачах - калорії або джоулі (1 кал = 4,184 Дж) або електрон-вольт (1 eV = $1,6 \times 10^{-19}$ Дж).

- Для ідеального або розведеного газу енергія є функцією лише інтенсивної змінної температури.

- Енергія є функцією стану системи. Значення функції внутрішньої енергії є унікальним для даного стану, і тому його зміни dU між двома станами не залежить від шляху переходу між цими станами. Через ці властивості безкінечно мала зміна внутрішньої енергії dU є повним диференціалом, тобто

$$\Delta U = U(1) - U(2) = \int_1^2 dU$$

Це математичний вираз функції стану системи. Навпаки, інтеграл від довільної математичної функції залежить від шляху між початковим і кінцевим станами, і, таким чином, зміна його значення від початкового до кінцевого стану не є унікальною. U - функція стану системи $U = f(m, P, V, T)$, що залежить від термодинамічних параметрів (m, P, V, T).

Під внутрішньою енергією системи розуміють її загальний запас, обумовлений усіма видами рухів і взаємодій складових системи: молекул, атомів, іонів, елементарних часток. Це енергія поступального, коливального й обертального руху атомів, іонів, електронів, протонів, нейтронів, а також енергія си-

лової взаємодії цих часток (електромагнітного, гравітаційного). Не можна обчислити абсолютне значення цієї енергії для даної системи, тому що вона включає велику кількість доданків, що важко піддаються обліку. Деякі з них при сучасному стані науки ще невідомі. Тому в термодинаміці обчислюють різницю між запасом внутрішньої енергії системи для початкового і кінцевого станів.

2.2. Тепло та робота

Робота - будь-яка макрофізична форма передачі енергії.

У загальному випадку δA включає роботу проти сил зовнішнього тиску $p dV$ і максимально корисну роботу $\delta A'_{\max}$, що супроводжує хімічні перетворення:

$$\delta A = \delta A'_{\max} + P dV$$

δ -означає, що тепло та робота не є функціями стану системи і не можуть бути повними диференціалами.

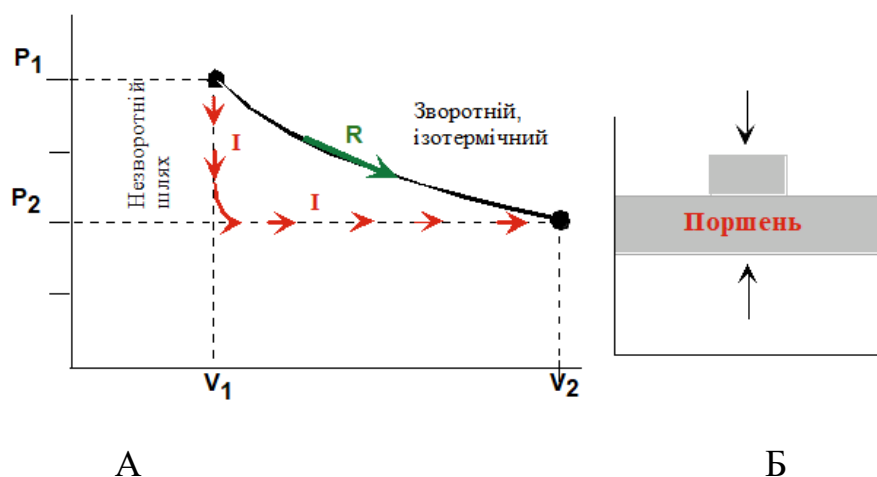


Рис. 2.1. (А) Шляхи оборотного (R) і незворотного (I) ізотермічного (постійна температура) розширення газу шляхом: (R) поступового зменшення тиску від P_1 до P_2 і зв'язаного збільшення об'єму з V_1 до V_2 . Для (I) переходу, раптове зменшення тиску на поршень буде супроводжуватися збільшенням об'єму. (В) Закрита камера з поршнем, що опосередковує розширення та стиснення газу.

Ілюстрація різних способів переходу системи з одного стану в інший - ізотермічний розширення газу - представлена на рис. 2.1.

1. У варіанті незворотного процесу зовнішній тиск відразу знижують до рівня P_2 . Тоді газ під поршнем різко розширюється до об'єму:

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot P_1}{P_2},$$

здійснюючи роботу проти меншого зовнішнього тиску:

$$\Delta A = -F \Delta l = -\frac{F}{S} \Delta l \cdot S = -P_2 \Delta V = V_1 \cdot \Delta P,$$

2. В оборотному варіанті розширення зовнішній тиск знижують дуже повільно, так що газ спочатку здійснює роботу проти тиску $P_1 - dP$, потім - проти $P_1 - 2dP$, і лише в кінці - проти P_2 .

Очевидно, що при цьому робота газу більше, ніж в попередньому випадку.

Розрахуємо величину цієї роботи:

$$dA = -PdV$$

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

3. Тепер припустимо, що газ після того чи іншого його розширення знову ізотермічно стискають до попереднього об'єму V_1 .

а) У оборотному варіанті доведеться зробити над системою точно таку ж роботу, яку здійснювала система при розширенні. Ніяких змін в системі або навколишньому середовищу не залишиться.

б) При незворотному варіанті робота стиснення виявиться більше, ніж при розширенні. Дійсно, тиск газу під час стиснення не буде залишатися на низькому рівні P_2 , а буде зростати з P_2 до P_1 . Для забезпечення цієї надлишкової роботи навколишньому середовищу доведеться затратити додаткову кількість енергії. Що й означає певні зміни у навколишньому середовищі в результаті циклічного процесу.

Перший закон термодинаміки може бути записаний з точки зору зміни енергії, пов'язаної з роботою, виконаною системою, і зміною її теплової енергії, як

$$dQ = dU + PdV$$

Для ідеального або розведеного газу енергія U є функцією лише

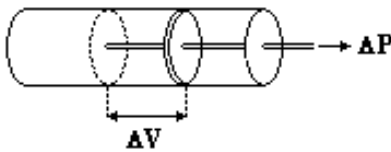
температури, тобто, $U = U(T)$.

Повертаючись до експерименту ізотермічного розширення, показаного на рис. 1, зміна енергії, ΔU , між початковим і кінцевим станами $= 0$, оскільки T є постійною. Тому величина виконаної роботи та зміни рівня теплової енергії рівні, тобто, $dQ = pdV = -dA$, або для мінімальних змін, $\Delta Q = -\Delta A$.

Для незворотного шляху $\Delta U=0$, оскільки перехід функції стану (U) відбувається між початковим (P_1, V_1, T) та кінцевим (P_2, V_2, T) станами, що знаходяться за однакової температури. Тому, $\Delta Q = -\Delta A$. Однак, на відміну від зміни функції стану, ΔU , значення ΔA та ΔQ відрізняються в незворотному шляху, порівняно з оборотним.

2.3. Корисна робота і зміння вільної енергії

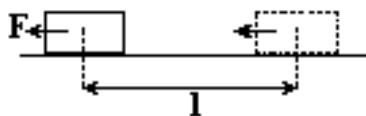
"Корисна робота" визначається як уся робота з розширення при постійному тиску.



$$A'_{\max} = A - pV$$

Робота з розширення $dA = pdV$

Добуток інтенсивної змінної, внутрішнього тиску, на збільшення екстенсивної змінної V . При розширенні роботу виконує система так, що $\Delta V > 0$ (кінцевий об'єм більше, ніж у початковому стані). $dA = -pdV$. ΔA і ΔU системи негативні, а енергія системи зменшується. І навпаки, робота стиснення виконується наї системою, $\Delta V < 0$, кінцевий об'єм менше початкового. Знак роботи буде позитивним, енергія системи збільшується



Робота з переміщення $dA = -Fdl$

Робота з переносу маси в область, де вже мається якась її кількість

$dA = -\mu dn$ - μ інтенсивна змінна, що називається хімічним потенціалом;

dn - зміна маси системи. Знак мінус означає, що для переносу маси із системи в навколишнє середовище, система здійснює роботу над навколишнім середовищем.

Робота з переносу заряду в область, де вже є заряджені частки

Аналогічним образом при здійсненні електричної роботи екстенсивною змінною є заряд системи q , яким вона може обмінюватися, а в якості інтенсивної змінної вводять електричний потенціал, характерний для кожної системи.

$$dA = -\varphi \cdot dq$$

Знак мінус означає, що робота виконується над навколишнім середовищем.

Вираз для вільної енергії в явному виді.

Для практичного застосування вільної енергії необхідно знайти співвідношення між її збільшенням і вимірюваними параметрами системи. Вільна енергія є функцією стану й отже, у будь-яких процесах, що протікають між фіксованими початковим і кінцевим станами, буде мати місце така ж її зміна.

Вираз **I закону термодинаміки** з урахуванням усіх видів зробленої роботи.

При цьому повна зміна енергії має вигляд:

$$dU = dQ - \delta A = TdS - (pdV - \mu dn - \varphi dq - Fdl) = TdS - pdV + \mu dn + \varphi dq + Fdl$$

2.4. Ентальпія

Для адіабатичного процесу $\delta Q = 0$, $dU = -pdV$

Для ізохорного процесу $V = const$, тому $dV = 0$ і δQ_V є повним диференціалом:

$$\delta Q_V = dU$$

Для ізобарного процесу $P = const$, $PdV = d(PV)$, тобто:

$$dQ_P = dU + PdV = d(U + PV)$$

є повним диференціалом.

Вираз $U+PV$ відповідає функції стану, яку називають *ентальпією*

$$H = U + PV$$

Кількість теплоти, що поглинається або виділяється в ході ізобарного процесу, дорівнює зміні ентальпії системи.

Одиницею вимірювання кількості теплоти, внутрішньої енергії, роботи та інших енергетичних величин в системі СІ є Дж або Дж/моль.

- Ентальпія завжди є функцією стану.

Отже, у всіх процесах ΔH (як і ΔU) залежить тільки від початкового (1) і кінцевого (2) станів:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

де H_2 і H_1 - ентальпії цих станів.

- Для ізобарного процесу зміна ентальпії дорівнює теплоті

$$dH = dQ_p = d(U + PV),$$

Зауважимо, що таке ототожнення справедливо тільки за умови, що в ході процесу не відбувається ніякої іншої роботи, крім роботи проти тиску.

• Якщо ж в ізобарному процесі виконується ще якась інша («корисна») робота, то теплота процесу відрізняється від ΔH на величину цієї роботи:

$$dU = dQ_p - PdV + dA'_{\max}$$

$$dQ_p = dU + PdV - dA'_{\max} = dH - dA'_{\max}$$

Тепловий ефект хімічної реакції – це теплота, яка виділяється чи поглинається в результаті перебігу до кінця хімічної реакції: при $P=const$ він дорівнює зміні ентальпії (ΔH) системи, а за умов $V = const$ – зміні внутрішньої енергії (ΔU) системи; при цьому мається на увазі, що продукти реакції мають таку ж саму температуру як і вихідні речовини.

Одиниці виміру теплового ефекту: $\left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right], \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]$.

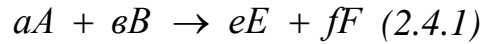
Оскільки в термодинаміці прийнято вважати теплоту, яку поглинула система додатною, то за умови, якщо:

$\Delta H > 0$ – реакція ендотермічна (тобто, теплота поглинається);

$\Delta H < 0$ – реакція екзотермічна (тобто, теплота виділяється).

Розрахунок теплового ефекту хімічної реакції за стандартних умов

Якщо в хімічній системі перебігає хімічний процес:



то тепловий ефект хімічної реакції буде визначатися рівнянням:

$$\Delta H_{298}^0 = (e \cdot \Delta H_{f,298}^0 E + f \cdot \Delta H_{f,298}^0 F) - (a \cdot \Delta H_{f,298}^0 A + b \cdot \Delta H_{f,298}^0 B)$$

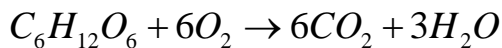
$$\text{чи } \Delta H_{298}^0 = \sum (n_i \Delta H_{f,298_i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \Delta H_{f,298_i}^0)_{\text{вих.}},$$

де $\Delta H_{f,298}^0 A$ і $\Delta H_{f,298}^0 B$ – теплоти утворення вихідних речовин, а $\Delta H_{f,298}^0 E$, $\Delta H_{f,298}^0 F$ – теплоти утворення продуктів реакції; a, b, e, f – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції.

Таким чином, тепловий ефект хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі теплот утворення продуктів реакції мінус алгебраїчна сума теплот утворення вихідних речовин.

Теплоти утворення хімічних сполук наведені у довідниках за стандартних умов.

Приклад. Визначити змінення ентальпії та теплоту реакції згорання 2 моль глюкози при постійному тиску.



Значення $\Delta H_{f,298}^0$ виписуємо з довідника, таблиця 2.4.1.

Таблиця 2.4.1. – Теплоти утворення вихідних речовин та продуктів реакції за стандартних умов.

Речовина	$C_6H_{12}O_6(тв)$	$O_2(г)$	$CO_2(г)$	$H_2O(р)$
$\Delta H_{f,298}^0, \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$	- 1274,4	0	-393,5	- 285,8

$$\Delta H_{298}^0 = (6 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8)) - (6 \cdot 0 + 1 \cdot (-1274,4)) = -1944 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta Q = 1944 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

2.5. Теплоємність

Теплоємність – це кількість теплоти, що необхідна для нагрівання системи на один градус.

Істинна теплоємність – відношення безмежно малої кількості теплоти, яка підведена до системи, до відповідно безмежно малої зміни температури.

$$C(T) = \delta Q / dT$$

Середня теплоємність – відношення кількості підведеної теплоти в систему до викликаного цим зміни температури.

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

Оскільки $dQ_p = \Delta H \cdot dQ_v = \Delta U$, то істинна та середня теплоємності при

$$P = \text{const}: \bar{C}_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \bar{C} = \frac{\Delta H}{\Delta T};$$

$$V = \text{const}: \bar{C}_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \bar{C} = \frac{\Delta U}{\Delta T}.$$

Питома теплоємність – це кількість теплоти, яка витрачається при нагрівання 1 г речовини на 1 К. **Мольна теплоємність** – це кількість теплоти, яка витрачається при нагрівання 1 г-моль речовини на 1 К. В термодинаміці користуються мольною теплоємністю.

Молярна теплоємність C_p має розмірність $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$, а **питома теплоємність** C'_p має розмірність $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} \right]$, або $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$.

Взаємозв'язок молярної та питомої теплоємностей визначається рівнянням:

$$C'_p = \frac{C_p}{M}$$

Розрахунок теплоємності в результаті перебігу хімічного процесу за стандартних умов

Якщо в системі перебігає хімічний процес (2.4.1), то зміна теплоємності в результаті реакції визначається рівнянням:

$$\Delta C_{P,298}^0 = (e \cdot C_{P,298}^0 E + f \cdot C_{P,298}^0 F) - (a \cdot C_{P,298}^0 A + b \cdot C_{P,298}^0 B)$$

або

$$\Delta C_{P,298}^0 = \sum (n_i \cdot C_{P,298i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \cdot C_{P,298i}^0)_{\text{вих.}}$$

де $C_{P,298}^0 E$ та $C_{P,298}^0 F$ – стандартні ізобарні теплоємності продуктів реакції, а $C_{P,298}^0 A$ та $C_{P,298}^0 B$ – стандартні ізобарні теплоємності вихідних речовин.

Таким чином, *зміна теплоємності в результаті протікання хімічної реакції дорівнює сумі теплоємностей продуктів реакції мінус сума теплоємностей вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.*

Остання може становити:

$$\Delta C_{P,x.p.}^0 > 0; \Delta C_{P,x.p.}^0 < 0; \Delta C_{P,x.p.}^0 = 0.$$

3. Другий закон термодинаміки

Перший закон не обмежує можливості перетворення енергії з однієї форми в іншу, зокрема перетворення теплової енергії на роботу.

(i) Перший закон не передбачає напрямку реакцій, що виникають внаслідок теплового руху, зокрема, напрямку відносно рівноважного стану.

(ii) Хоча тепла і механічна енергія є еквівалентними у своїй основній природі формами енергії, існують обмеження на здатність перетворювати теплову енергію в роботу.

Статистичним викладом другого закону термодинаміки є: (i) система частинок або молекул, що зазнає незворотного переходу, за відсутності зовнішніх сил, рухається до стану більшої ймовірності або більшого розладу; (ii) у оборотних процесах система залишається в стані максимальної ймовірності або дуже близька до неї.

3.1. Больцманівське визначення ентропії

Л.Больцман запропонував інтерпретацію ентропії як міру молекулярного хаосу. Відповідно закон збільшення ентропії слід розуміти як прояв росту дезорганізації закритої системи.

Для ілюстрації поняття ентропії розглянемо систему, розділену на два однакових компартменти (рис. 3.1.1).

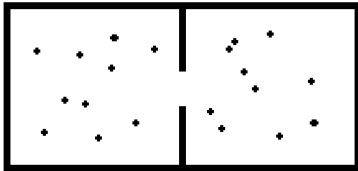


Рис. 3.1. До больцманівської інтерпретації ентропії

Нехай у системі знаходиться N молекул. Їх можна розділити на дві частини, N_1 и N_2 ($N_1 + N_2 = N$), при цьому число можливих способів їх розподілу між компартментами буде дорівнювати:

$$p = \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

Легко бачити, що це число досягає максимуму при $N_1 = N_2$ (або $N_1 = N_2 \pm 1$, якщо N – непарне число). Саме стан з найбільшим p (найбільшою ймовірністю) і буде реалізовуватися. Больцман пов'язав число p - по суті, ймовірність реалізації даного макроскопічного стану - з ентропією S співвідношенням

$$S = k_B \ln p,$$

де $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постійна Больцмана.

Змінення ентропії ΔS при між кінцевим станом (1) і початковим (2) виражається:

$$\Delta S = S(2) - S(1) = k_B \cdot \int_1^2 \ln p = k_B \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Таким чином, збільшення ентропії відповідає еволюції системи до «найперспективнішого» (або найменше упорядкованого) стану.

Цей закон установлює критерій, що відбиває односторонню спрямованість необоротних процесів незалежно від їхньої конкретної природи.

Відповідно до другого закону термодинаміки

- незворотні (I) переходи пов'язані зі збільшенням ентропійної функції, а зворотні (R) переходи відбуваються без зміни ентропії.

$$dS_I > 0,$$

$$dS_R = 0.$$

3.2. Співвідношення між змінами теплоти та ентропії. II закон термодинаміки

Зміна ентропії dS визначається сумарним значенням поглинених системою приведених теплот Q/T . При нескінченно малій зміні стану системи зміна ентропії dS дорівнює або більше значення поглиненої системою елементарної приведеної теплоти $\delta Q/T$ (якщо процес мав відповідно рівноважний або нерівноважний характер):

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Одиниці вимірювання ентропії є Дж·К⁻¹.

Математичний запис II закону термодинаміки:

I. Ізольовані системи ($dS \geq 0$)

А. Зворотні: $dS_R = 0$

Б. Незворотні: $dS_I > 0$.

II. Відкриті системи $\left(dS \geq \frac{dQ}{T} \right)$

А. Зворотні: $dS_R = \frac{dQ}{T}$

Б. Незворотні: $dS_I > \frac{dQ}{T}$.

Для системи, що не здійснює теплообміну з зовнішнім середовищем $\delta Q = 0$, тому рівняння приймає вид:

$$dS \geq 0$$

В ізольованих системах ентропія залишається незмінною в рівноважних і зростає в нерівноважних процесах. Це і є критерієм спрямованості перетворень в ізольованій системі. Таким чином, мимовільний нерівноважний процес, що протікає в ізольованій системі, завжди викликає збільшення ентропії до її максимальних значень при закінченні процесу і встановленні термодинамічної рівноваги.

Змінення ентропії при змінні температури системи від T_1 до T_2 за відсутності фазових переходів:

При постійному тиску:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T) dT}{T}$$

Якщо залежністю теплоємності системи від температури можна знехтувати, то

$$\Delta S \approx C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

При постійному об'ємі:

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Змінення ентропії при змінні об'єму:

Зміна положення поршня і молекулярного розподілу (рис. 2.1) є результатом поглинання тепла. Температуру підтримують постійною, поставивши систему в контакт з тепловідводом. Зміни ентропії:

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

Якщо енергія, U , є функцією тільки температури, використовуючи перший закон, $dU = dQ + dA$, для постійної температури ($dU(T) = 0$), то $dQ = -dA$, а з для додаткової зміни доданого тепла.

$$dS = -\frac{dA}{T} = \frac{PdV}{T}.$$

Для 1 молю газу:

$$dS = \frac{RT}{T} \cdot \frac{dV}{V} = R \cdot \frac{dV}{V},$$

$$dS = R \int_1^2 \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Розрахунок зміни ентропії при перебігу хімічного процесу за стандартних умов

Якщо в системі перебігає хімічний процес (2.4.1), то зміна ентропії при перебігу хімічної реакції

$$\Delta S_{298}^0 = (e \cdot S_{298}^0 E + f \cdot S_{298}^0 F) - (a \cdot S_{298}^0 A + b \cdot S_{298}^0 B)$$

чи

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i S_{298i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i S_{298i}^0)_{\text{вих.}},$$

де $S_{298}^0 A$ і $S_{298}^0 B$ – стандартні ентропії вихідних речовин; $S_{298}^0 E$, $S_{298}^0 F$ – стандартні ентропії продуктів реакції; a, b, e, f – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції.

Таким чином, *зміна ентропії хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі ентропій продуктів реакції мінус алгебраїчна сума вихідних речовин.*

Зміна ентропії внаслідок перебігу хімічної реакції може бути додатною ($\Delta S > 0$, ентропія системи в реакції зростає), від'ємною ($\Delta S < 0$, ентропія зменшується), дорівнювати нулю ($\Delta S = 0$, ентропія в ході реакції залишається сталою).

4. Характеристичні функції

Перший і другий закони термодинаміки встановлюють існування двох функцій стану системи - внутрішньої енергії (U) і ентропії (S), збільшення яких не залежить від шляху переходу з одного стану в інший. Однак по величині цих функцій не можна судити про величину роботи (A), що виробляється у системі. В класичній термодинаміці доводиться існування інших характеристичних функцій стану системи, зміна яких у рівноважних процесах дорівнює максимальній корисній роботі.

З II закону термодинаміки для неізолюваної системи $dS > \frac{dQ}{T}$.

$$TdS \geq dH,$$

$$dH - TdS \leq 0,$$

$$d(H - TS)_{P,T} \leq 0$$

Вільна енергія Гіббса G :

$$G \equiv H - TS,$$

$$dG_{P,T} \equiv dH - TdS.$$

$dG_{P,T} \leq 0$ для нерівноважних процесів і $dG_{P,T} = 0$ для рівноважних.

Довільність процесів при постійних T та P

По величині характеристичних функцій можна судити про напрямок мимовільних процесів і встановлення рівноваги в системі. При відсутності усіх видів роботи ($\delta A'_{\max} = 0$) крім роботи з розширення й в умовах сталості відповідних пар термодинамічних параметрів (T, P)

$dG_{T,P} < 0$ – довільний процес при постійних T та P

$dG_{T,P} > 0$ – недовільний процес при постійних T та P

$dG_{T,P} = 0$ – система знаходиться у рівноважному стані при постійних T и

P .

В залежності від умов протікання процесу розрізняють чотири потенціали, що характеризуються постійністю пари параметрів:

Внутрішня енергія	U	$S, V = \text{const}$
Ентальпія	$H = U + PV$	$S, P = \text{const}$
Енергія Гельмгольца (ізохорно-ізотермічний потенціал)	$F = U - TS$	$T, V = \text{const}$
Енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал)	$G = U + PV - TS$	$T, P = \text{const}$

4.1. Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу в хімічному процесі

Якщо в системі протікає процес (2.4.1), то зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу буде визначатися як:

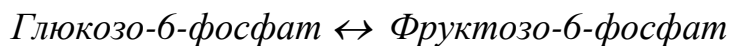
$$\Delta G_{298}^0 = (e \cdot \Delta G_{f,298}^0 E + f \cdot \Delta G_{f,298}^0 F) - (a \cdot \Delta G_{f,298}^0 A + b \cdot \Delta G_{f,298}^0 B) \text{ чи}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \sum (n_i \Delta G_{f,298}^0 i)_{np.} - \sum (n_i \Delta G_{f,298}^0 i)_{вих.реч.},$$

де $\Delta G_{f,298}^0 A$ і $\Delta G_{f,298}^0 B$ – стандартні енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічні потенціали) утворення вихідних речовин; $\Delta G_{f,298}^0 E$, $\Delta G_{f,298}^0 F$ – стандартні енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічні потенціали) утворення продуктів реакції; a, b, e, f – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції.

Таким чином, зміна енергії Гіббса в результаті перебігу хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі ізобарно-ізотермічних потенціалів утворення продуктів реакції мінус алгебраїчна сума ізобарно-ізотермічних потенціалів вихідних речовин.

Приклад. Для другої реакції гліколізу, що каталізується глюкозофосфат ізомеразою визначити зміну енергії Гіббса за стандартних умов (напрямок перебігу процесу).



Розв'язок. Згідно з формулою (1.39) запишемо:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{f,298}^0 (F6P) - \Delta G_{f,298}^0 (G6P)$$

Для цього виписуємо дані з довідника (див. таблиця 4.1.1).

Таблиця 4.1.1 – Стандартна енергія Гіббса продуктів реакції та вихідних речовин.

Речовина	Глюкозо-6-фосфат	Фруктозо-6-фосфат
$\Delta G_{f,298}^0, \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$	1760.2	1758.3

$$\Delta G_{298}^0 = (1758,3) - (1760,2) = 1,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Оскільки $\Delta G < 0$, то реакція перебігає в прямому напрямку.

Зв'язок між вільною енергією і роботою

$$dG_{p,T} = dU - TdS + pdV = dQ - \delta A - TdS + pdV = dQ - \delta A'_{\max} - pdV - TdS + pdV = \\ = dQ - \delta A'_{\max} - TdS$$

- для рівноважних процесів:

$$dQ = TdS$$

$$dG_{p,T} = -\delta A'_{\max}; \quad \delta A'_{\max} = -dG_{p,T}$$

Максимальна кількість роботи, яку можна зробити в процесі, що протікає при постійних T і P , дорівнює зменшенню вільної енергії системи.

- для нерівноважних процесів:

$$dQ < TdS$$

$$dG_{p,T} + \delta A'_{\max} = dQ - TdS$$

$$dG_{p,T} + \delta A'_{\max} < 0$$

$$-dG_{p,T} > \delta A'_{\max}$$

При необоротному процесі відбувається менша кількість роботи. У необоротному процесі, що протікає при постійних температурі і тиску вільна енергія зменшується.

4.2. Залежність вільної енергії від температури, тиску та концентрації

Вільна енергія Гіббса: $G = G(T, P)$

Повний диференціал по цим змінним:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) dP$$

$G = U + pV - TS$; $\delta A'_{\max} = 0$ (відсутність усіх видів роботи, крім роботи з розширення)

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV - Vdp = TdS - pdV - TdS - SdT + pdV + VdP = -SdT + VdP$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = V; \quad \partial G = V \cdot \partial P \quad (4.2.1);$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S; \quad \partial G = -S \cdot \partial T \quad (4.2.2)$$

Вільна енергія Гіббса зменшується з ростом температури і збільшується з ростом тиску.

Температурна залежність вільної енергії Гіббса

Інтегруючи вираз (4.2.2) отримуємо ΔG при постійному тиску у температурному інтервалі від T_1 до T_2 :

$$\Delta G = G(T_2) - G(T_1) = - \int_{T_1}^{T_2} S dT \quad (P = \text{const}) \quad (4.2.3)$$

У рівняннях (4.2.2) та (4.2.3) S є функцією T при постійному тиску.

Для розрахунку температурної залежності змінення вільної енергії Гіббса хімічної реакції



змінення вільної енергії реакції дорівнює:

$$\Delta G = n_C \bar{G}_C + n_D \bar{G}_D - n_A \bar{G}_A - n_B \bar{G}_B \quad (4.2.5)$$

де \bar{G}_C, \bar{G}_D і т. п. — мольні вільні енергії сполук C, D і т. п.

Узявши похідні рівняння (4.2.5) за температурою при постійному тиску, отримуємо

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta G}{dT} &= \frac{n_C d\bar{G}_C}{dT} + \frac{n_D d\bar{G}_D}{dT} - \frac{n_A d\bar{G}_A}{dT} - \frac{n_B d\bar{G}_B}{dT} = \\ &= -n_C \bar{S}_C - n_D \bar{S}_D + n_A \bar{S}_A + n_B \bar{S}_B = -\Delta S \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

де ΔS — змінення ентропії реакції. Інтегруючи рівняння (4.2.6), отримуємо:

$$\begin{aligned} \int_{\Delta G(T_1)}^{\Delta G(T_2)} d\Delta G &= - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT \\ \Delta G(T_2) - \Delta G(T_1) &= - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

якщо ΔS реакції не змінюється значно в температурному інтервалі від T_1 до T_2 , рівняння (4.2.7) дає

$$\Delta G(T_2) - \Delta G(T_1) = -\Delta S(T_2 - T_1)$$

Розглянемо інше корисне рівняння для розрахунку температурної залежності ΔG при постійному тиску:

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H(T)}{T^2} dT$$

Це рівняння *Гіббса—Гельмгольца*. Його можна отримати, взявши диференціал від (G/T) по температурі при постійному тиску:

$$\frac{d(G/T)}{dT} = G \left[\frac{d(1/T)}{dT} \right] + \left(\frac{1}{T} \right) \left(\frac{dG}{dT} \right) = -\frac{G}{T^2} + \left(\frac{1}{T} \right) \left(\frac{dG}{dT} \right)$$

Вважаючи $dG/dT = -S$, отримуємо:

$$\frac{d(G/T)}{dT} = -\frac{G}{T^2} - \frac{S}{T} = \frac{-G - TS}{T^2} = \frac{-(H - TS) - TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \quad (4.2.8)$$

Помножив обидві частини рівняння (4.2.8) на T^2 і враховуючи, що $(dT/T^2) = -d(1/T)$, отримуємо:

$$\frac{d(G/T)}{d(1/T)} = H, \quad P = \text{const} \quad (4.2.9)$$

Для хімічної реакції (4.2.4) із (4.2.9)

$$d(\Delta G/T) = -\Delta H \frac{dT}{T^2}, \quad (4.2.10)$$

де ΔH — змінення ентальпії реакції

$$\Delta H = n_C \bar{H}_C + n_D \bar{H}_D - n_A \bar{H}_A + -n_B \bar{H}_B$$

Якщо змінення ΔH мале по усьому температурному інтервалу, то з рівняння (4.2.10) отримуємо рівняння *Гіббса-Гельмгольца*:

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} = \Delta H \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (4.2.11)$$

Залежність вільної енергії Гіббса від тиску

$$\frac{dG}{dP} = V, T = \text{const}$$

$$G(P_2) - G(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (4.2.12)$$

Для твердих речовин і рідин при помірних тисках об'єм приблизно постійний і не залежить від тиску; тоді після інтегрування отримуємо

$$G(P_2) - G(P_1) \cong V(P_2 - P_1) \quad (4.2.13)$$

Для газу слід застосовувати рівняння стану в наближенні до ідеального газу і записати V як функцію від P . Підставляючи рівняння стану в рівняння (4.2.12), отримуємо:

$$G(P_2) - G(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4.2.14)$$

Для розрахунку впливу тиску на вільну енергію хімічної реакції застосуємо рівняння (4.2.14) до кожного продукту реакції і реагуючих речовин.

Якщо усі продукти і вихідні речовини — тверді або рідкі, користуємося рівнянням (4.2.13):

$$\Delta G(P_2) - \Delta G(P_1) = \Delta V(P_2 - P_1) \quad (4.2.15)$$

де $\Delta V = V_{\text{прод}} - V_{\text{реаг}}$

Рівняння (4.2.15) свідчить, якщо об'єм продуктів реакції більше об'єму реагуючих речовин ($\Delta V > 0$), то підвищення тиску буде збільшувати вільну енергію реакції. Якщо хоча б одне з реагуючих речовин або продуктів реакції знаходиться у газоподібному стані, можна знехтувати об'ємом рідин і твердих речовин порівняно з газом і скористуватись рівнянням (4.2.14)

$$\Delta G(P_2) - \Delta G(P_1) = \Delta n RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

де Δn — число моль газоподібних продуктів мінус число моль газоподібних вихідних речовин.

Залежність вільної енергії Гіббса від концентрації

У випадку розбавлених розчинів $P \approx C$.

Тоді рівняння (4.2.14) можна переписати наступним чином:

$$G(2) - G(1) = nRT \ln \frac{C_2}{C_1}$$

Якщо (1) – це стандартні умови, тоді $G(2) = G, G(1) = G^0$:

$$G - G^0 = nRT \ln \frac{C_1}{C^0}, C^0 = 1M,$$

$$G = G^0 + RT \ln C^n$$

Аналогічно

$$dG = dG^0 + RT \ln C^n.$$

Для реакції (4.4) змінення вільної енергії для реагентів, наприклад А:

$$G_A = G_A^0 + RT \ln C_A^{n_A}$$

$$\text{і } \Delta G = (n_C G_C + n_D G_D) - (n_A G_A + n_B G_B), \Delta G^0 = (n_C G_C^0 + n_D G_D^0) - (n_C G_A^0 + n_D G_B^0),$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\Pi(\text{продуктів})}{\Pi(\text{реагентів})}, \text{ або}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^{n_C} \cdot [D]^{n_D}}{[A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}} = \Delta G^0 + RT \ln K.,$$

У стані рівноваги $\Delta G = 0, \Delta G^0 = -RT \ln K$.

При $\Delta G < 0, K > 0$ і при $\Delta G > 0, K < 0$. Таким чином значення K може також свідчити про напрямок реакції.

4.3. Стандартні стани. Стандартні умови

У системах з хімічними процесами основною причиною зміни термодинамічних параметрів є хімічні реакції. Оскільки хімічні перетворення досить різноманітні, виникає проблема вибору початку відрахування енергетичних величин, наприклад термодинамічних потенціалів. З цією метою в термодинаміці широко застосовують такі поняття, як стандартні стани і стандартні умови. З огляду на те, що в хімічних реакціях елементи один в одній не перетворюються, у якості нуля відліку беруть сукупність всіх хімічних елементів у

вигляді простих речовин, що знаходяться в більш стійких формах при 25°C. Ця обрана сукупність простих речовин утворює базис для проведення термодинамічних розрахунків, а кожна проста речовина, що входить в базис, є базисною речовиною. Для виконання термодинамічних розрахунків використовують параметри речовини в стандартному стані.

Стандартний стан у відповідності до рекомендацій ІЮПАК обраний наступним чином:

1) температура речовини у стандартному стані дорівнює температурі системи: $T = T(\text{системи})$;

2) тиск над речовиною або тиск газоподібної речовини в стандартному стані (P_0) дорівнює 1 бар:

$$P = P_0 = 1 \text{ бар}$$

(1 бар = 10^5 Па). (Паскалі рекомендовані для використання ІЮПАК з 1982 р.) Раніш у якості стандартного стану використовувалась одна атмосфера (1 атм = 101325 Па).

3) Для рідких і твердих речовин беруть реальні стани при $P_0 = 1$ бар и температурі T .

Термодинамічні величини, що характеризують речовини в стандартному стані, називають стандартними, а для їх позначення використовують верхній індекс, наприклад $\Delta H^0(T)$. В якості T_0 використовують 298,15 К (25°C).

Під стандартною ентальпією $\Delta H_f^0(A, T)$ і енергією Гіббса $\Delta G_f^0(A, T)$ утворення речовини А зазвичай розуміють зміну ентальпії і енергії Гіббса в реакції:

$$\sum_k \nu_k B_k = A, \text{ де } B_k - \text{ базисні речовини.}$$

Індекс f походить від англійського слова formation. Він використовується для позначення реакції утворення речовини з простих базисних речовин. Якщо речовини B_k і А знаходяться в стандартних умовах, то говорять про стандар-

тну ентальпію, стандартну ентропію і стандартну енергію Гіббса утворення при стандартних умовах: $\Delta H_f^0(A, T_0)$, $\Delta S_f^0(A, T_0)$, $\Delta G_f^0(A, T_0)$.

Для базисних речовин в будь-яких стандартних станах приймають $\Delta H_f^0(T_0) = 0$ кДж/моль і $\Delta G_f^0(T_0) = 0$ кДж/моль. Зазвичай розрахунок термодинамічних параметрів при будь-яких температурах ґрунтується на використанні стандартних станів при стандартних умовах, для яких також вважають $\Delta H_f^0(298) = 0$ кДж/моль і $\Delta G_f^0(298) = 0$ кДж/моль. У таблицях зазвичай наводяться значення стандартних ентальпій утворення сполук з простих базисних речовин при стандартних умовах з позначеннями $\Delta H_{f,298}^0$ в розрахунку на один моль утвореної речовини А.

Стандартні умови для біохімічних процесів

Оскільки біохімічні реакції зазвичай проходять в розбавлених водних розчинах при нейтральному рН, то стандартний стан для біологічних систем визначається іншими стандартними умовами:

1. Стандартний стан води визначається як для чистої рідини. Таким чином, концентрація (або активність) води приймається за 1, незважаючи на те, що її концентрація становить 55.5 М.

2. Активність іонів водню визначена величиною, відповідною до фізіологічного рН = 7, а не хімічного стандартного стану, при якому рН = 0.

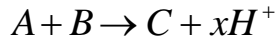
3. Стандартний стан сполук, що вступають в кислотно-лужні реакції, визначається з використанням повної концентрації суміші іонів при рН 7. Зазвичай легше виміряти повну концентрацію «*i*» сполук, ніж концентрацію одного з іонів. Оскільки іонний склад кислот або основ змінюється в залежності від рН, стандартні вільні енергії обчислюються, використовуючи загальні концентрації частинок, які мають місце при рН 7.

Стандартна вільна енергія, обчислена відповідно до попередніх посилань, зазвичай записується як $\Delta G^{o'}$. Якщо ми використовуємо біологічний стандарт, то концентрація води може бути виключена з рівнянь. Якщо реакція протікає при рН 7, концентрація протонів також виключається. Якщо реакцію прово-

дять при рН, відмінному від 7, концентрація протонів береться відносно до 10^{-7} , тобто як $[H^+]/10^{-7}$.

Зв'язок між $\Delta G^{o'}$ та ΔG^o

Розглянемо реакцію:



Нехай $[A]=[B]=[C]=1M$ і $[H^+]=10^{-7}M$.

Співвідношення між $\Delta G^{o'}$ та ΔG^o записується у наступному вигляді:

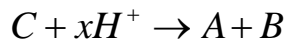
$$\Delta G^{o'} = \Delta G^o + RT \ln \frac{[C] \cdot [H^+]^x}{[A] \cdot [B]} = \Delta G^o + RT \ln [H^+]^x.$$

При $x=1$

$$\Delta G^{o'} = \Delta G^o - 39,95 \text{ кДж}.$$

Це означає, що для реакцій, у яких іони H^+ вивільняються, $\Delta G^{o'}$ більше за ΔG^o на 39,95 кДж/М іонів H^+ . Тому, реакція стає більш вірогідною при рН 7, ніж при рН 0.

Якщо іони гідрогену витрачаються у ході реакції у якості реагенту:



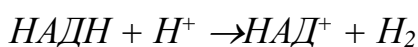
$$\Delta G^{o'} = \Delta G^o + RT \ln \frac{[A] \cdot [B]}{[C] \cdot [H^+]^x} = \Delta G^o - RT \ln [H^+]^x.$$

При $x=1$

$$\Delta G^{o'} = \Delta G^o + 39,95 \text{ кДж}.$$

За даних умов реакція більш вірогідна при рН 0, ніж при рН 7.

Приклад. $НАД^+$ та $НАДН$ – окислена і відновлена форми нікотинамідаденіндинуклеотиду, ΔG^o окислення $НАДН$



дорівнює -28,83 кДж/моль при 298 К. Розрахувати $\Delta G^{o'}$, K , K' для цієї реакції. Розрахувати також змінення вільної енергії, за умови наступних концентрацій реагентів: $[НАДН]=1,5 \cdot 10^{-2}$, $[H^+]=3 \cdot 10^{-5}$, $[НАД^+]=4,6 \cdot 10^{-3}$, $p_{H_2}=0,01 \text{ атм}$.

Розв'язок:

Оскільки H^+ - вихідний реагент, то

$$\Delta G^{o'} = \Delta G^o + 39,95 \text{ кДж}.$$

$$\Delta G^{o'} = -21,83 + 39,95 = 18,12 \text{ кДж}.$$

Користуючись рівнянням

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

$$K = e^{-\Delta G^0 / RT},$$

$$K = e^{21830 / 8,314 \cdot 298} = 6697,3.$$

$$K' = e^{-\Delta G^{o'} / RT},$$

$$K = e^{-18120 / 8,314 \cdot 298} = 6,69 \cdot 10^{-4}.$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^o + RT \ln \frac{[НАД^+] \cdot p_{H_2}}{[НАДН] \cdot [H^+]} = -21830 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{4,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01}{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 3 \cdot 10^{-5}} = \\ &= -21830 + 11466 = -10,36 \text{ кДж / М}. \end{aligned}$$

Аналогічно:

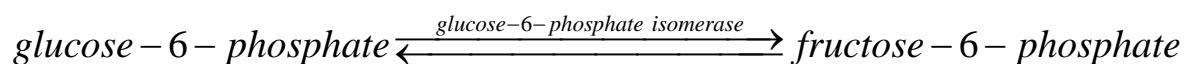
$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^{o'} + RT \ln \frac{[НАД^+] \cdot p_{H_2}}{[НАДН] \cdot [H^+] / 10^{-7}} = 18120 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{4,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01}{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot (3 \cdot 10^{-5}) / 10^{-7}} = \\ &= 18120 - 28469 = -10,36 \text{ кДж / М}. \end{aligned}$$

Цей розрахунок свідчить, що змінення вільної енергії однаково (не залежить від вибору стандартного стану).

4.4. Розрахунок вільної енергії Гіббса для біохімічних реакцій

Розрахунок вільної енергії Гіббса для реакції, що протікає за нестандартних умов:

Фермент глюкозофосфат ізомераза перетворює глюкозо-6-фосфат в його ізомерну форму, фруктозо-6-фосфат:



Деякі зв'язки рвуться

нові зв'язки утворюються

$$\Delta G^{o'} = +2 \text{ кДж / моль}$$

Для цієї реакції $\Delta G^{o'} > 0$ і це означає, що реакція не протікає за стандартних умов.

Використовуючи значення рівноважних концентрацій речовин у клітині, розрахуємо $\Delta G^{o'}$ реакції за цих умов: $[g-6-P]=1,4$ мМ, $[f-6-P]=0,5$ мМ.

$$\Delta G = \Delta G^{o'} + RT \ln K = \Delta G^{o'} + RT \ln \frac{[f-6-P]}{[g-6-P]},$$

$$*\Delta G = 2,0 + \frac{8,314 \cdot 298}{1000} \ln \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{1,4 \cdot 10^{-3}} = -0,55 \text{ кДж} / \text{М}$$

$\Delta G^{o'} < 0$ і це означає, що реакція можлива. * При розрахунках виконується ділення на 1000, тому що значення $\Delta G^{o'}$ підставляється у кДж

2. Розрахунок константи рівноваги реакції:

Вище розглянута реакція може протікати у двох напрямках, і це означає, що напрямок реакції буде визначатися значенням константи рівноваги.

У стані рівноваги:

$$\Delta G = 0; \Delta G^{o'} + RT \ln K = 0,$$

$$\ln K = \frac{\Delta G^{o'}}{RT}; K = e^{\Delta G^{o'} / RT}$$

Знайдемо константу рівноваги для реакції, що керується глюкозо-6-фосфатізомеразою:

$$K = e^{\frac{2 \cdot 1000}{(8,314 \cdot 298)}} = 0,45$$

Розрахунки концентрацій метаболітів

Якщо у клітині концентрація глюкозо-6-фосфату 1,4 мМ, то якою повинна бути максимальна концентрація фруктозо-6-фосфату, що дозволяла би проходженню реакції вправо?

$$K = \frac{[f-6-P]}{[g-6-P]},$$

$$0,45 = \frac{x}{1,4 \cdot 10^{-3}};$$

$$x = [f-6-P] = 0,45 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ М} = 0,63 \text{ мМ}$$

Якщо концентрація фруктозо-6-фосфату перевищить 0,7 мМ, реакція буде проходити зворотно.

Навпаки, якщо концентрація фруктозо-6-фосфату у клітині складає 0,5мМ, яка повинна бути концентрація глюкозо-6-фосфату, щоб забезпечити протікання реакції вправо?

$$K = \frac{[f - 6 - P]}{[g - 6 - P]}$$

$$0,45 = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{x}$$

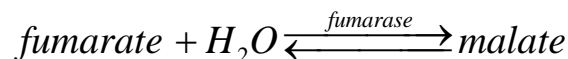
$$x = [g - 6 - P] = 0,5 \cdot 10^{-3} / 0,45 = 1,12 \cdot 10^{-3} M = 1,12mM$$

Розрахунок $\Delta G^{0'}$ з використанням значень стандартних енергій утворення речовин

$\Delta G^{0'}$ може бути обчислена з використанням значень стандартних енергій утворення речовин за формулою:

$$\Delta G^{0'} = \sum \Delta G_f^{0'}(\text{продуктів}) - \sum \Delta G_f^{0'}(\text{вих. речовин})$$

Для реакції циклу Кребса, що керується ферментом фумаразою



$\Delta G_f^{0'}$ продуктів і вихідних речовин становлять:

$$\Delta G_f^{0'}(\text{fum}) = -604,2 \text{ кДж} / M, \quad \Delta G_f^{0'}(H_2O) = -237,2 \text{ кДж} / M,$$

$$\Delta G_f^{0'}(\text{mal}) = -845,1 \text{ кДж} / M$$

За цими даними можна розрахувати $\Delta G^{0'}$ реакції:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{0'} &= (\Delta G_{f,298}^{0'}(\text{mal})) - (\Delta G_{f,298}^{0'}(\text{fum}) + \Delta G_{f,298}^{0'}(H_2O)) = \\ &= -845,1 + 604,2 + 237,2 = -3,7 \text{ кДж} / M \end{aligned}$$

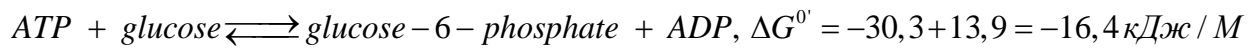
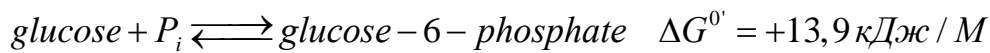
Розрахунок $\Delta G^{0'}$ як лінійної комбінації $\Delta G^{0'}$ інших реакцій.

Загальний спосіб утворення сполук, таких як глюкозо-6-фосфат, потребує ферментів, які називаються фосфотрансферазами або кіназами, які переносять один фосфат з АТФ на глюкозу:

Розглянемо реакцію:



Ми можемо розглядати цей процес так, ніби то він представляє дві послідовні реакції:



5. Хімічний потенціал

У системах непостійного складу відбуваються зміни, пов'язані або з протіканням хімічних реакцій, або з перерозподілом речовини між існуючими фазами. Щоб врахувати ці ефекти і визначити критерії спрямованості довільних процесів і рівноваги в системах змінного складу, необхідно представити величину характеристичної властивості системи (G, A, U, H) не тільки як функцію двох "природних" змінних: а й як функцію числа молей всіх речовин, присутніх в системі.

У таких випадках $G = G(T, P, n_1, n_2 \dots)$

$n_1, n_2 \dots$ – число молей усіх складових часток системи

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2 \dots} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2 \dots} \cdot dP + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, <n}$$

$< n$ - означає сталість мас усіх компонентів, крім i -го.

Часткова похідна вільної енергії Гіббса по числу молей компонента називається **хімічним потенціалом**. *Запис хімічного потенціалу у диференціальному виді:*

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, <n} \quad (5.1)$$

Хімічний потенціал i -го компонента – це зміна термодинамічного потенціалу при додаванні 1 моля цього компонента (при відповідних сталих) до дуже великої кількості суміші (щоб склад її при цьому не змінювався).

Для визначення критерію спрямованості процесів і стану рівноваги у системах непостійного складу запишемо:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

В умовах $P, T = const$ воно перетворюється у рівняння виду:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i.$$

Так як завжди $n_j > 0$ і $dn_j > 0$, можна заключити, що довільні процеси в системах змінного складу протікають у напрямку меншого хімічного потенціалу, а стан рівноваги характеризується умовою $dG = 0, \sum_i \mu_i dn_i = 0$.

Рівняння 5.1 свідчить, що хімічний потенціал є інтенсивною величиною, що не залежить від числа молей (відношення двох екстенсивних величин - завжди величина інтенсивна: наприклад, об'єм і маса - екстенсивні величини, їх відношення - густина - інтенсивна).

Типова крива залежності хімічного потенціалу від концентрації для розведених розчинів на рис. 5.1.

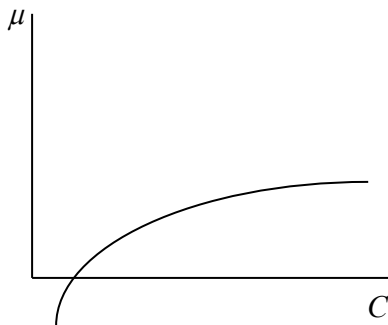


Рис.5.1. Залежність хімічного потенціалу від концентрації для розведених розчинів.

Зі збільшенням C , однаковим її прирощенням відповідають усе менші збільшення хімічного потенціалу.

Встановлено, що при малих змінах концентрації

$$\Delta\mu = RT \frac{\Delta C}{C}$$

з якого випливає, що те саме збільшення ΔC приведе при великій концентрації C к меншій зміні $\Delta\mu$, чим при малій.

$$\Delta\mu = RT \ln C$$

Різниця хімічних потенціалів є величиною відносної, тому "нульовий рівень" потенціалу при даних T і P можна вибрати довільно. У даному випадку несуттєво з якого нульового рівня ведеться відлік, а важлива різниця між кінцевими і початковими значеннями.

Залежність хімічного потенціалу μ від концентрації записуємо у формі, що була застосована для запису вільної енергії:

$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{C}{C^0}$, де μ^0, C^0 - хімічний потенціал (стандартний хімічний потенціал) і концентрація (1M) за стандартних умов.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C$$

Особливе значення хімічного потенціалу пов'язане з тим, що різниця хімічних потенціалів є кількісною характеристикою здатності даного компонента мимовільно переміщатися з області з високим значенням μ в область з низьким значенням μ . Градієнт хімічного потенціалу ($\Delta\mu$) при цьому є рушійною силою процесу перенесення маси вздовж координати її переміщення.

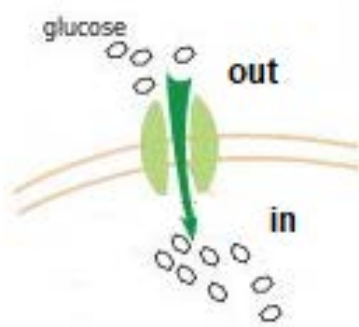
Розглянемо систему, що складається з двох фаз, між якими розподілений компонент, що нас цікавить. Перехід маси dn з першої в другу фазу викликає зміну потенціалу dG .

$$dG_{p,T} = \mu^I dn^I + \mu^{II} dn^{II} = (\mu^{II} - \mu^I) dn^{II}$$

$$dn^{II} = -dn^I \text{ У рівновазі } dG_{p,T} = 0, \mu^I = \mu^{II}$$

Рівність хімічних потенціалів є умовою рівноваги переходу компонента з фази I у фазу II. Під час відсутності рівноваги $dG_{p,T} < 0$. Мимовільний перехід буде походити зі стану з більшим хімічним потенціалом у стан з меншим хімічним потенціалом.

Приклад:



Який максимальний концентраційний градієнт незарядженої молекули, наприклад, глюкози, може бути досягнуто за рахунок активного транспорту в клітину, що забезпечується енергією АТФ? Припустімо, що для перенесення однієї молекули розчиненої речовини через мембрану необхідний гідроліз однієї молекули АТФ. Виходьте з того, що при гідролізі 1 молю АТФ

зміна вільної енергії ΔG становить -50 кДж / моль.

Будемо вважати, що система, що досліджується, складається з двох компартментів – зовнішнього і внутрішнього середовищ. Тоді, зміна вільної енергії становить:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_{out} + \Delta G_{in} \\ \Delta G_{out} &= -\mu_{out} \cdot dn \\ \Delta G_{in} &= \mu_{in} \cdot dn \\ \Delta G &= (\mu_{in} - \mu_{out}) \cdot dn\end{aligned}$$

Користуємось залежністю хімічного потенціалу від концентрації і підставляємо у вираз для ΔG :

$$\Delta G = (\mu_{in}^0 + RT \ln C_{in} - \mu_{out}^0 - RT \ln C_{out}) \cdot \Delta n$$

$\mu_{in}^0 = \mu_{out}^0$ - за властивостями хімічного потенціалу. Будемо вважати, що

$$RT \ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = \frac{\Delta G}{\Delta n}$$

$$\ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = \frac{\Delta G}{RT \Delta n}$$

$$\frac{C_{in}}{C_{out}} = \exp\left(\frac{\Delta G}{RT \Delta n}\right)$$

При $\Delta n = 1$ моль та $\Delta G = 50$ кДж/моль, градієнт глюкози у клітині буде складати:

$$\frac{C_{in}}{C_{out}} = \exp\left(\frac{50000}{8,314 \cdot 310}\right) = 2,66 \cdot 10^8.$$

Залежність хімічного потенціалу від тиску і температури

Так як dG є повним диференціалом, то

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n \partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial n}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \bar{V}_i - \text{парціальний молярний об'єм. Таким чином, залежність хімічного}$$

ного потенціалу від тиску:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} = \bar{V}_i$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n \partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = -\bar{S}_i$$

$$dG = dH - TdS$$

$$\frac{dG}{dn} = \frac{dH}{dn} - T \frac{dS}{dn}$$

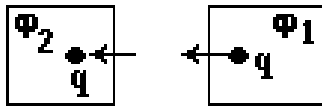
$$\mu_i = \bar{H}_i - T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_j}$$

6. Електричний і електрохімічний потенціал

Електрична робота з переносу заряду q в область з електричним потенціалом φ :

$$A = \varphi \cdot q$$

Нехай позитивний заряд q переміщується з області з електричним потенціалом φ_1 в область з потенціалом φ_2 .



$$A_2 = \varphi_2 \cdot q \quad A_1 = -\varphi_1 \cdot q$$

$$A_{\text{заг}} = A_1 + A_2 = (\varphi_2 - \varphi_1) \cdot q$$

Заряд, що несе на собі заряджена молекула $=Z e$, Z - кількість \bar{e} , e -заряд $\bar{e} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл

Заряд 1 моля речовини - $Z e N_0$, $N=6 \cdot 10^{23}$ моль, $e N_0=F$ –число Фарадея ($F=96500$ Кл).

$$q = z \cdot F$$

Таким чином, робота по переміщенню 1 моль зарядженої речовини:

$$A_{\text{заг}} = (\varphi_2 - \varphi_1) \cdot z \cdot F$$

$$\tilde{\mu} = \mu^0 + RT \ln C + zF\varphi$$

Якщо перенос між фазами являє собою транспорт заряджених іонів, то робота з переносу:

$$dG = (\mu^{II} - \mu^I)dn + (\varphi^{II} - \varphi^I)zFdn$$

$$dG = 0$$

$$\mu^{II} - \mu^I = -\varphi^{II} \cdot zF - \varphi^I \cdot zF$$

$$\mu^{II} + \varphi^{II} \cdot zF = \mu^I + \varphi^I \cdot zF$$

$$\underbrace{\mu^{II} + \varphi^{II} zF}_{\tilde{\mu}^{II}} = \underbrace{\mu^I + \varphi^I zF}_{\tilde{\mu}^I}$$

7. Термодинаміка іонних градієнтів

7.1. Рух іонів через мембрану.

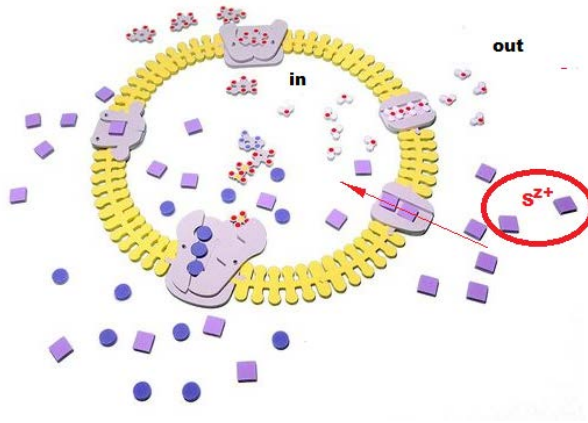


Рис. 7.1. Рух іонів у клітину за градієнтом концентрації.

Зміна вільної енергії становить:

$$\Delta G = \Delta G_{out} + \Delta G_{in}$$

$$\Delta G_{out} = -\tilde{\mu}_{out} \cdot dn$$

$$\Delta G_{in} = \tilde{\mu}_{in} \cdot dn$$

$$\Delta G = (\tilde{\mu}_{in} - \tilde{\mu}_{out}) \cdot dn$$

Користуємось виразом для електрохімічного потенціалу і підставляємо його у вираз для ΔG :

$$\Delta G = (\mu_{in}^0 + RT \ln C_{in} + zF \varphi_{in} - \mu_{out}^0 - RT \ln C_{out} - zF \varphi_{out}) \cdot \Delta n$$

$\mu_{in}^0 = \mu_{out}^0$ - за властивостями хімічного потенціалу. $\Delta \varphi = \varphi_{in} - \varphi_{out}$ - рівноважний мембранний потенціал.

$$\Delta G = RT \ln \frac{C_{in}}{C_{out}} + zF \Delta \varphi$$

7.2. Трансмембранний протонний градієнт мітохондрій. Протон-рушійна сила

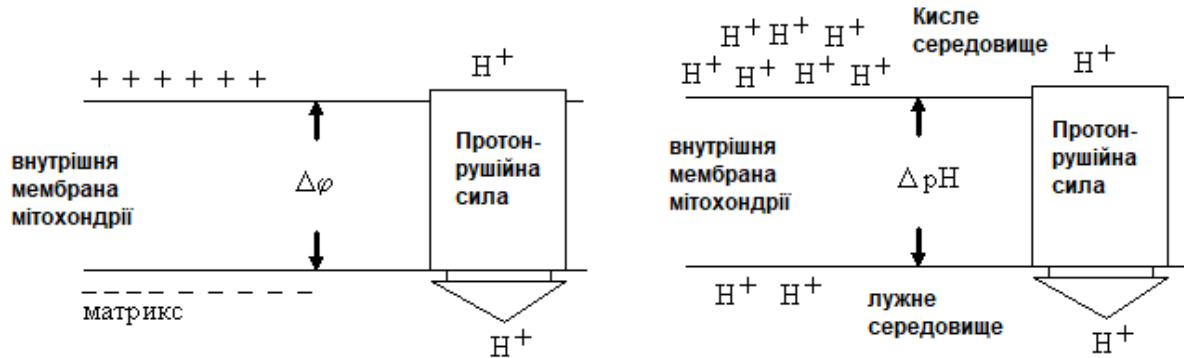


Рис. 7.2. Формування протон-рушійної сили на внутрішній мембрані мітохондрії. Дві складові електрохімічного протонного градієнту.

Градієнт рН (ΔpH), що з'являється між матриксом і міжмембранним простором в результаті роботи ферментних комплексів електрон-транспортного ланцюга, заставляє іони H^+ переходити назад у матрикс, а іони OH^- з матриксу, що підсилює ефект мембранного потенціалу ($\Delta\varphi$), під дією якого будь-який позитивний заряд зтягується у матрикс, а будь-який негативний заряд виштовхується з нього. Спільна дія цих двох сил приводить до виникнення електрохімічного протонного градієнту.

$\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$ є термодинамічною мірою того, наскільки градієнт протонів через мембрану знаходиться далеко від рівноваги. Перенос \bar{e} і синтез АТФ поєднані з роботою двох різних зворотних протонних pomp. При переносі \bar{e} утворюється різниця $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$, яка потім використовується для обертання протонної помпи (синтезу АТФ).

Потенціали на зовнішньому і внутрішньому боці мембрани:

$$\tilde{\mu}_{H^+}^{out} = \mu_{H^+}^o + RT \ln[H^+]^{out} + F\varphi^{out}$$

$$\tilde{\mu}_{H^+}^{in} = \mu_{H^+}^o + RT \ln[H^+]^{in} + F\varphi^{in}$$

$$\Delta\tilde{\mu}_{H^+} = \Delta\tilde{\mu}_{H^+}^{in} - \Delta\tilde{\mu}_{H^+}^{out} = F\Delta\varphi + 2,303RT(\lg[H^+]^{in} - \lg[H^+]^{out})$$

$$pH = -\lg[H^+]$$

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\mu}_{H^+} &= F\Delta\varphi + 2,303RT(pH^{out} - pH^{in}) = F\Delta\varphi - 2,303RT(pH^{in} - pH^{out}) = \\ &= F\Delta\varphi - 2,303RT\Delta pH \end{aligned}$$

де $\Delta\varphi = \varphi_{in} - \varphi_{out}$, $\Delta pH = pH_{in} - pH_{out}$ (далі під ΔpH буде прийматися різниця між більш лужним середовищем і більш кислим, $\Delta pH > 0$).

Мітчелл ввів концепцію протон-рушійної сили (Δp), що вимірюється у мілівольтах (мВ):

$$\Delta p = \frac{\Delta\tilde{\mu}_{H^+}}{F} = \Delta\varphi - 2,303\frac{RT}{F}\Delta pH = \Delta\varphi - z\Delta pH,$$

$$\text{Де } z = \frac{RT}{F} = 60 \text{ mV.}$$

Так як градієнт рН (ΔpH) в 1 одиницю рН еквівалентний мембранному потенціалу близько 60 мВ, протон-рушійної сила буде дорівнювати:

$$\Delta p = \Delta\varphi - 60\Delta pH$$

В типовій клітині ця сила на внутрішній мембрані дихаючої мітохондрії складає -220 мВ і складається з мембранного потенціалу приблизно -160 мВ і градієнту рН, близького до 1.

7.3. Формування $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$ на мембрані бактерії, мембрані тилакоїду хлоропласта

У хлоропластах (рис.) $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$ виникає за рахунок руху H^+ , що керується фотосинтетичним транспортом електронів, від строми хлоропластів всередину тилакоїду, в наслідок чого рН внутрішньотилакоїдного простору знижується. В стромі, тобто із зовнішнього боку тилакоїдної мембрани, відбувається поглинання протонів, що приводить до збільшення рН.

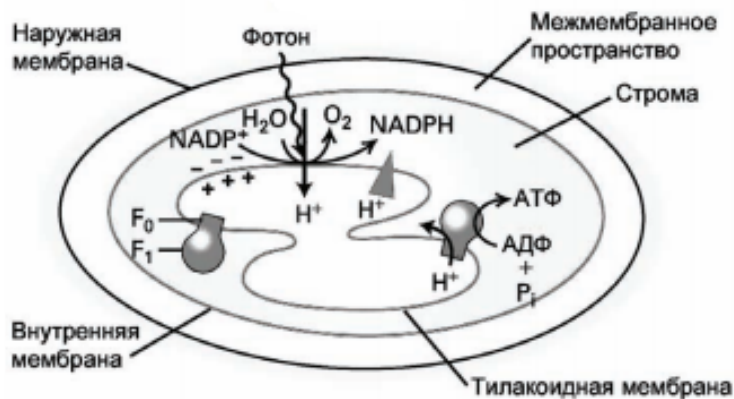


Рис. 7.2. Формування протон-рушійної сила на тилакоїдній мембрані.

$$\Delta\tilde{\mu}_{H^+} = \Delta\tilde{\mu}_{H^+}^{out} - \Delta\tilde{\mu}_{H^+}^{in} = -F\Delta\varphi + 2,303RT(\lg[H^+]^{out} - \lg[H^+]^{in})$$

$$pH = -\lg[H^+]$$

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\mu}_{H^+} &= 2,303RT(pH^{in} - pH^{out}) - F\Delta\varphi = -F\Delta\varphi - 2,303RT(pH^{out} - pH^{in}) = \\ &= -F\Delta\varphi - 2,303RT\Delta pH. \end{aligned}$$

$$\text{де } \Delta\varphi = \varphi_{in} - \varphi_{out}, \Delta pH = pH_{out} - pH_{in}.$$

Вважається, що в хлоропластах основний внесок в $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$ вносить транс-мембранна різниця рН ($\Delta pH = 1,5-2,5$), в той час як стаціонарна різниця електричних потенціалів зазвичай невелика ($\Delta\varphi = 10-20\text{ mV}$).

У бактерій, формування $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$ відбувається як у мітохондріях.

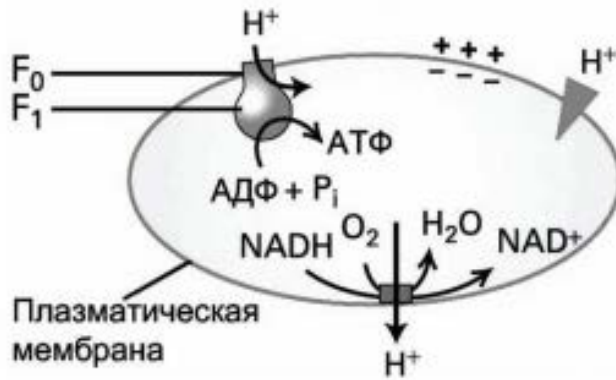


Рис. 7.3. Формування протон-рушійної сила на плазматичній мембрані у бактерій.

$$\Delta\tilde{\mu}_{H^+} = \Delta\tilde{\mu}_{H^+}^{in} - \Delta\tilde{\mu}_{H^+}^{out},$$

$$\Delta\tilde{\mu}_{H^+} = F\Delta\varphi - 2,303RT\Delta pH$$

де $\Delta\varphi = \varphi_{in} - \varphi_{out}$, $\Delta pH = pH_{in} - pH_{out}$ (далі під ΔpH буде прийматися різниця між більш лужним середовищем і більш кислим).

8. Термодинаміка процесів, поєднаних з потоками речовин за градієнтом концентрації, формуванням $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$. Процеси активного транспортування

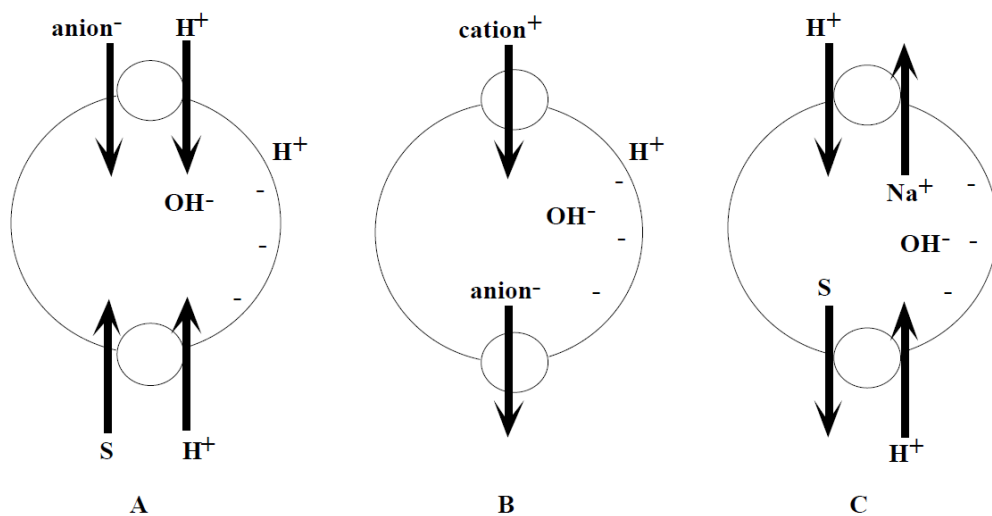
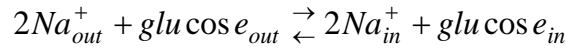


Рис. 8.1. Активне переміщення з протоном за механізмом А- симпорту, В - уніпорту, С- антипорту.

Приклад 1. Активний транспорт глюкози здійснюється за рахунок Na^+ - глюкозного котранспортеру. Він розташований у в'їчастому епітелії клітин тонкого кишечника і в клітинах проксимального відділу ниркових каналців.

Переносник імпортує в клітину 1 моль глюкози і 2 моль іонів Na^+ .



Змінення внутрішньої енергії системи:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{Na}} + \Delta G_{\text{gl}}$$

$$\Delta G_{\text{Na}} = (\tilde{\mu}_{in} - \tilde{\mu}_{out}) \cdot \Delta n, \quad \Delta n = 2$$

$$\Delta G_{\text{Na}} = 2RT \ln \frac{[\text{Na}^+]_{in}}{[\text{Na}^+]_{out}} + 2zF(\varphi_{in} - \varphi_{out}) = 2RT \ln \frac{[\text{Na}^+]_{in}}{[\text{Na}^+]_{out}} + 2zF\Delta\varphi,$$

$$z = 1, \quad \Delta\varphi = \varphi_{in} - \varphi_{out}, \quad \Delta n = 1$$

$$\Delta G_{\text{gl}} = RT \ln \frac{[\text{gl}]_{in}}{[\text{gl}]_{out}}$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{[\text{gl}]_{in}}{[\text{gl}]_{out}} + 2RT \ln \frac{[\text{Na}^+]_{in}}{[\text{Na}^+]_{out}} + 2F\Delta\varphi$$

Будемо вважати, що концентрації іонів Na^+ зовні і у внутрі клітини дорівнюють $[\text{Na}^+]_{in} = 12 \text{ мМ}$, $[\text{Na}^+]_{out} = 145 \text{ мМ}$, а мембранний потенціал $\Delta\varphi = -70 \text{ мВ}$. Таким чином, переміщення 2 моль іонів Na^+ система отримує енергію у кількості 25,7 кДж ($\Delta G_{\text{Na}} = -25,7 \text{ кДж}$).

У стані рівноваги $\Delta G = 0$.

$$0 = RT \ln \frac{[\text{gl}]_{in}}{[\text{gl}]_{out}} - 25,7$$

$$\frac{[\text{gl}]_{in}}{[\text{gl}]_{out}} \approx 30000.$$

Переміщення двох молей іонів Na^+ може створити внутрішньоклітинної концентрації глюкози, що в 30000 раз перевищує зовнішню концентрацію. Таким чином, котранспорт двох іонів Na^+ і однієї молекули глюкози дозволяє клітинам накопичувати дуже високу концентрацію глюкози відносно зовнішньої концентрації.

Приклад 2. Симпорт речовини за рахунок градієнту рН

Поглинання розчинної речовини S^{z+} (заряд z) з початкового стану "out" у позаклітинному середовищі до кінцевого стану "in", коли сполука переноситься в цитоплазму, супроводжується поглинанням (симпорт) n моль протонів (рис. 1-9А), що рухається за градієнтом протонного електрохімічного потенціалу $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$. Енергія $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$ може бути використана для транспорту речовини проти градієнту концентрації.

$$\Delta G = \Delta G_{H^+} + \Delta G_{S^{z+}}$$

$$\Delta G_{H^+} = (\tilde{\mu}_{H^+}^{in} - \tilde{\mu}_{H^+}^{out}) \cdot n$$

n - кількість H^+ , що переноситься разом з речовиною S^{z+} .

$$\Delta G_{S^{z+}} = (\tilde{\mu}_{S^{z+}}^{in} - \tilde{\mu}_{S^{z+}}^{out})$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{H^+} &= n \cdot (F\Delta\varphi + 2,303RT(pH^{out} - pH^{in})) = n \cdot (F\Delta\varphi - 2,303RT(pH^{in} - pH^{out})) = \\ &= n \cdot (F\Delta\varphi - 2,303RT\Delta pH). \end{aligned}$$

$$\Delta G_{S^{z+}} = RT \ln \frac{C_{S^{z+}}^{in}}{C_{S^{z+}}^{out}} + zF\Delta\varphi = 2,303 \cdot RT \lg \frac{C_{S^{z+}}^{in}}{C_{S^{z+}}^{out}} + zF\Delta\varphi,$$

$$\Delta\varphi = \varphi_{in} - \varphi_{out}.$$

Якщо енергія транспортування n H^+ повністю витрачається на створення градієнту S^{z+} , то можна визначити величину градієнту цієї речовини, який можна створити за рахунок її симпорту з H^+ .

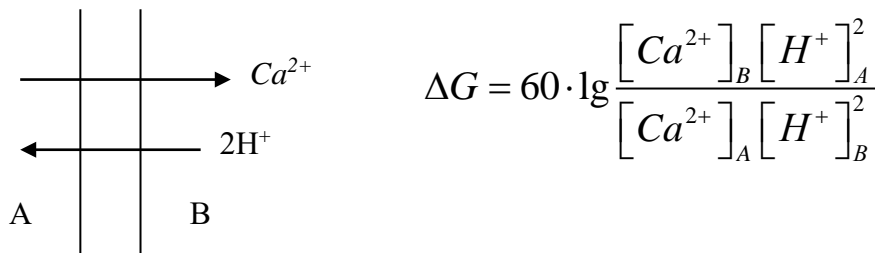
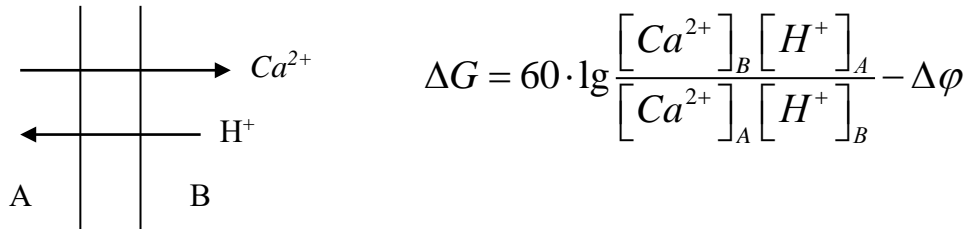
$$\Delta G_{H^+} = \Delta G_{S^{z+}}$$

$$2,303RT \lg \frac{C_{S^{z+}}^{in}}{C_{S^{z+}}^{out}} + zF\Delta\varphi = -n \cdot (F\Delta\varphi - 2,303RT\Delta pH)$$

$$\lg \frac{C_{S^{z+}}^{in}}{C_{S^{z+}}^{out}} = n\Delta pH - \frac{(n+z)F\Delta\varphi}{2,303RT}$$

$$\frac{C_{S^{z+}}^{in}}{C_{S^{z+}}^{out}} = 10^{\left(n\Delta pH - \frac{(n+z)F\Delta\varphi}{2,303RT} \right)}$$

Приклад 3. Антипорт. Виходячи з описаного вище, легко показати наступне:



При утворенні $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$ у мітохондріях може відбуватися перерозподіл іонів, для яких внутрішня мембрана проникна. Перенос K^+ в присутності валіноміцину або Ca^{2+} приводить до розсіювання $\Delta\varphi$ і зниження $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$.

При цьому відбувається додатковий викид протонів дихальним ланцюгом і підвищення ΔpH . Перенесення 20 нМ K^+ (10 нМ Ca^{2+}), врівноважене викидом 20 нМ H^+ , призведе до утворення $\Delta pH \approx 1$ ($-60 \Delta pH = 60$ мВ). Оскільки дихальна ланцюг може створити лише $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$, що не перевищує вихідний, то після перенесення іонів кінцева величина $\Delta\varphi$ знизиться на 60 мВ.

Зниження $\Delta\varphi$ буде призводити до зниження рівня перенесення іонів, поки система не досягає електрохімічного рівноваги.

Накопичення слабких кислот і основ у відповідь на утворення ΔpH , буде приводити до розсіювання ΔpH і зростання $\Delta\varphi$ за рахунок роботи дихального ланцюга. Виникає ситуація, коли в мітохондріях накопичуються і катіони і аніони. Якщо їх кількість досить велика, то це призведе до осмотичного набухання мітохондрій. Однак цей ефект не спостерігається, якщо в мітохондріях

накопичуються Ca^{2+} і PO_4^{3-} . Вони утворюють осмотично неактивний комплекс і осмотичний тиск в матриці не підвищується.

Приклад 4. Який градієнт Cl^- створюється кишковою паличкою *E. Coli* за рахунок симпорту з протоном? $\Delta\varphi = -118 \text{ mV}$, $\Delta\text{pH} = 1$. Яке буде накопичення незарядженого цукру, наприклад лактози за тих же умов? Кількість протонів, n , переміщених у обох випадках вважати рівними 1.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{H}^+} + \Delta G_{\text{Cl}^-}$$

$$\Delta G_{\text{H}^+} = (\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{in}} - \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{out}}) \cdot n$$

n - кількість H^+ , що переноситься разом з Cl^- - іонами.

$$\Delta G_{\text{Cl}^-} = (\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{in}} - \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{out}})$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{H}^+} &= n \cdot (F\Delta\varphi + 2,303RT(\text{pH}^{\text{out}} - \text{pH}^{\text{in}})) = n \cdot (F\Delta\varphi - 2,303RT(\text{pH}^{\text{in}} - \text{pH}^{\text{out}})) = \\ &= n \cdot (F\Delta\varphi - 2,303RT\Delta\text{pH}). \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{Cl}^-} = RT \ln \frac{C_{\text{Cl}^-}^{\text{in}}}{C_{\text{Cl}^-}^{\text{out}}} + zF\Delta\varphi = 2,303 \cdot RT \lg \frac{C_{\text{Cl}^-}^{\text{in}}}{C_{\text{Cl}^-}^{\text{out}}} - F\Delta\varphi,$$

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{in}} - \varphi_{\text{out}}.$$

$$\Delta G_{\text{Cl}^-} = -\Delta G_{\text{H}^+}$$

$$2,303 \cdot RT \lg \frac{C_{\text{Cl}^-}^{\text{in}}}{C_{\text{Cl}^-}^{\text{out}}} - F\Delta\varphi = -F\Delta\varphi + 2,303RT\Delta\text{pH}$$

$$\lg \frac{C_{\text{Cl}^-}^{\text{in}}}{C_{\text{Cl}^-}^{\text{out}}} = \Delta\text{pH}$$

$$\frac{C_{\text{Cl}^-}^{\text{in}}}{C_{\text{Cl}^-}^{\text{out}}} = 10^{\Delta\text{pH}} = 10$$

Бачимо, що у цьому випадку рух йонів Cl^- не залежить від мембранного потенціалу, так як здійснювався за механізмом симпорту з протоном.

Зробимо розрахунок для лактози:

$$\Delta G = \Delta G_{H^+} + \Delta G_{Lac},$$

$$\Delta G_{H^+} = F \Delta \varphi - 2,303RT \Delta pH,$$

$$\Delta G_{Lac} = RT \ln \frac{C_{Lac}^{in}}{C_{Lac}^{out}} = 2,303 \cdot RT \lg \frac{C_{Lac}^{in}}{C_{Lac}^{out}}.$$

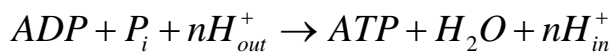
$$2,303 \cdot RT \lg \frac{C_{Lac}^{in}}{C_{Lac}^{out}} = -F \Delta \varphi + 2,303RT \Delta pH$$

$$\lg \frac{C_{Lac}^{in}}{C_{Lac}^{out}} = \Delta pH - \frac{F \Delta \varphi}{2,303RT},$$

$$\lg \frac{C_{Lac}^{in}}{C_{Lac}^{out}} = 2,9, \quad \frac{C_{Lac}^{in}}{C_{Lac}^{out}} = 794.$$

9. Термодинаміка $\Delta \tilde{\mu}_{H^+}$ поєднаного синтезу АТФ

Синтез АТФ також пов'язаний з використанням протонного електрохімічного градієнту, який формується за рахунок збільшення кількості H^+ з внутрішнього боку мембрани тилакоїду, або з зовнішнього боку внутрішньої мембрани мітохондрії та бактеріальної цитоплазматичної мембрани. Таким чином, процес синтезу АТФ з АДФ та ортофосфату, що поєднується з потоком протонів за через $\Delta \tilde{\mu}_{H^+}$, з n синтезованими протонами на моль АТФ, можна представити так:



Де - H_{out}^+ , H_{in}^+ - протони, що знаходяться з зовнішнього та внутрішнього боку мембрани мітохондрії або бактерії, (для тилакоїдів хлоропластів навпаки).

За цих умов, величина вільної енергії, що потрібна для синтезу АТФ:

$$\Delta G_{\text{синт. АТФ}} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[ATP]}{[ADP] \cdot [P_i]},$$

де ΔG^0 - стандартна вільна енергія біосинтезу, яка дорівнює 33,5 кДж/моль (рН 8, Mg^{2+}), коли концентрації речовин дорівнюють 1 М.

Якщо $\Delta G^0 = 0$, реакція знаходиться у рівновазі. У цьому випадку синтез АТР буде врівноважений його гідролізом.

При постійній температурі величина ΔG^0 постійна і залежить тільки від природи реагуючих речовин, тоді як ΔG змінюється при зміні концентрацій реагуючих речовин і вказує, наскільки ця реакція далека від рівноваги. Тому саме ΔG , а не ΔG^0 визначає, чи може дана реакція служити джерелом енергії для інших реакцій. Висока концентрація АТР в клітині (щодо АDP і Рі) при активному синтезі цієї речовини в мітохондріях обумовлює велику негативну величину ΔG для реакції гідролізу АТР і утримує цю реакцію в стані, далекому від рівноваги. В іншому випадку гідроліз АТР не міг би використовуватися клітиною для здійснення інших процесів і велика кількість біосинтезуючих реакцій пішли б в зворотному напрямку.

Якщо вся вільна енергія протонного електрохімічного потенціалу $\Delta \tilde{\mu}_{H^+}$ витрачається на синтез АТР, загальна зміна вільної енергії дорівнює нулю.

$$\Delta G = n\Delta \tilde{\mu}_{H^+} + \Delta G_{\text{синт. АТР}} = 0$$

$$n\Delta \tilde{\mu}_{H^+} = n \cdot (F \cdot \Delta \varphi - 2,303RT \Delta pH)$$

$$\text{Умова синтезу АТР: } -n\Delta \tilde{\mu}_{H^+} > \Delta G_{\text{АТР}}$$

Перехід одного протона в матрикс по електрохімічному градієнту, рівному 220 мВ, вивільняє 21 кДж/моль енергії, а перехід трьох протонів - в три рази більше енергії (63 кДж/моль). Таким чином, при постійній протон-рушійній силі (220 мВ) АТР-синтаза буде синтезувати АТР до тих пір, поки відношення АТР до АDP і Рі не досягне такого значення, при якому величина $\Delta G_{\text{АТР}}$ стане в точності дорівнювати 63 кДж/моль (при цьому $\Delta G = n\Delta \tilde{\mu}_{H^+} + \Delta G_{\text{синт. АТР}} = 0$). При таких умовах синтез АТР буде точно врівноважуватися його гідролізом.

Припустимо, що в зв'язку з реакціями, які вимагають витрати енергії, в цитоплазмі гідролізовано велику кількість АТР, і це призвело до падіння співвідношення АТР:АДР в матриці мітохондрії. В цьому випадку $\Delta G_{\text{АТР}}$ знизиться і АТР-синтаза знову переключиться на синтез АТР, поки не відновиться вихідне відношення АТР:АДР. Якщо ж протон-рушійна сила раптово знизиться і буде підтримуватися на постійному рівні 200 мВ (це означає, що $\Delta\tilde{\mu}_{\text{H}^+} = \Delta p \cdot F = 0,2 \cdot 96500 = 19,3$ кДж/моль ($3\Delta\tilde{\mu}_{\text{H}^+} = 57,9$ кДж/моль)). В результаті АТР-синтаза почне розщеплювати АТР, і ця реакція буде тривати доти, поки співвідношення між концентраціями АТР і АДР не досягне якогось нового значення (при якому $\Delta G_{\text{АТР}} = 57,9$ кДж/моль).

У багатьох бактерій АТР-синтаза обертає свою дію при кожному переході від аеробного метаболізму до анаеробного і назад. Подібна зворотність властива й іншим мембранним ферментам, що сполучають перенесення іонів з синтезом або гідролізом АТР. Наприклад, натрій -калієвий і кальцієвий насоси гідролізують АТР і використовують енергію для перекачування через мембрану певних іонів. Якщо будь-який з цих насосів змусити працювати в умовах незвично крутого градієнту іонів, що транспортуються, то вони будуть діяти в зворотному напрямку - синтезувати АТР з АДР і Р, замість того щоб здійснювати гідроліз АТР. Таким чином, подібно до АТР-синтази, ці насоси здатні перетворювати енергію, що запасається в трансмембранному іонному градієнті, безпосередньо в енергію фосфатних зв'язків АТР.

Приклад. Розрахуйте концентрації співвідношення $[АТР]/([АДР] \cdot [Pi])$ в клітині за фізіологічних умов: $\Delta\varphi = \varphi_{in} - \varphi_{out} = -118\text{mV}$, $\Delta p\text{H} = p\text{H}_{in} - p\text{H}_{out} = 0,5$, $\Delta G_{\text{АТР}}^0 = 33,5$ кДж/моль. Вважати, що кількість H^+ , що необхідно витратити на синтез 1 молю АТР дорівнює 4. Ці величини типові для бактеріальної або мітохондріальної мембрани.

Умова синтезу АТР є: $-n\Delta\tilde{\mu}_{\text{H}^+} > \Delta G_{\text{АТР}}$

$$n\Delta\tilde{\mu}_{H^+} = n \cdot (F \cdot \Delta\varphi - 2,303RT\Delta pH) = 4 \cdot (96500 \cdot 0,118 - 2,303 \cdot 8,314 \cdot 310 \cdot 0,5) = -57416 \text{ Дж / моль}$$

$$\Delta G_{ATP} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[ATP]}{[ADP] \cdot [P_i]} = -57416 \text{ Дж / моль.}$$

$$\ln \frac{[ATP]}{[ADP] \cdot [P_i]} = \frac{(-57416 - \Delta G^0)}{RT} = \frac{(-57416 - 33500)}{8,314 \cdot 310} = 9,28$$

$$\frac{[ATP]}{[ADP] \cdot [P_i]} = \exp(9,28) = 1,04 \cdot 10^4$$

При $[P_i]=10 \text{ mM}$, співвідношення між $\frac{[ATP]}{[ADP]} = 1,04 \cdot 10^4 \cdot 0,01 = 107,14$

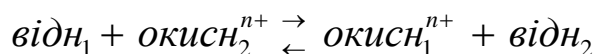
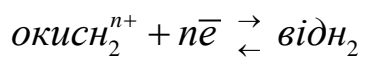
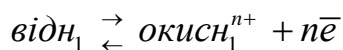
10. Окисно-відновні процеси в біології. Окисно-відновні потенціали

Процес окислення можна визначити як втрату електронів, а відновлення - як придбання. Ці процеси є комплементарними, тому якщо одна речовина окислюється, то інша повинна відновлюватися. Речовини, що окислюються і відновлюються є відповідно донором і акцептором електронів. Типову окисно-відновну систему можна представити в наступному вигляді:



де n – число електронів, задіяних в реакції.

Електрони які надаються донорною системою повинні акцептуватися іншою відповідною окисно-відновною системою, окислена форма якої має досить високу спорідненість до електронів. Індивідуальну та сумарну реакції можна записати в наступному вигляді:



Окисно-відновна реакція оборотна, і відповідно, характеризується константою рівноваги, по якій можна визначити зміни вільної енергії. Сумарна ре-

акція включає дві індивідуальні окисно-відновні системи, які зазвичай називають електродними реакціями, або компонентами окисно-відновної пари.

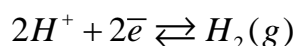
Якщо інертний металевий електрод, наприклад платиновий або срібний, помістити в розчин, що містить окисно-відновну систему, то виникає різниця потенціалів між електронами в розчині і в металі. Це призводить до утворення електродного потенціалу. Можна показати, що величина цього потенціалу, що позначається E , визначається рівнянням Нернста.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]},$$

де E^0 - постійна для даної системи величина, яка називається стандартним електродним потенціалом, R - газова стала, T - температура, n - число електронів, що залучаються в реакцію, F - число Фарадея, 96500 Кл.

Стандартний електродний потенціал - це потенціал системи в умовах, коли всі розчинені речовини знаходяться в стандартних станах (тобто їх активності дорівнюють одиниці).

Електрод, занурений в розчин окисно-відновної системи, утворює напівелемент, потенціал якого в ізольованому вигляді виміряти неможливо, оскільки це одиночний електрод. Щоб провести вимірювання, необхідно скомбінувати його з іншим напівелементом, використовуючи КСІ -місток; при цьому утворюється повний елемент, і різницю потенціалів двох напівелементів вимірюють за допомогою потенціометра. Бажано користуватися стандартним напівелементом, наприклад водневим електродом, його потенціал умовно дорівнює нулю. У цій системі протікає наступна реакція:



і за визначенням потенціал системи дорівнює нулю $E^0 = 0,00\text{ В}$ при всіх значеннях температури, якщо інертний металевий електрод поміщений в розчин з активністю водневих іонів, що дорівнює одиниці (тобто $\text{pH} = 0$), що знаходиться в рівновазі з газоподібним воднем при тиску 1 атм. Константі рівно-

ваги і E° рН залежні. E° - стандартний потенціал (в мВ) при рН=7,

$$E^{\circ} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln[H^+] = 0 - \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96500} \lg(10^{-7}) = -414 \text{ мВ}.$$

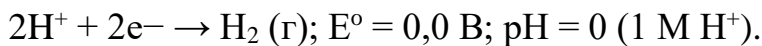
Для визначення потенціалу системи не обов'язково користуватися водневим електродом; може бути використаний будь-який інший напівелемент, потенціал якого по відношенню до водневого електроду точно визначений.

Властивості окисно-відновних потенціалів:

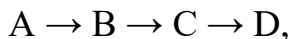
- Передача електронів має тенденцію протікати в напрямку більш позитивних E і E° .

- Сильний відновник в окисно-відновній парі має негативний окисно-відновний потенціал і відносно сильний окисник тієї ж пари має позитивний потенціал.

- Абсолютні значення окисно-відновного потенціалу, як абсолютна величина вільної енергії, не мають значення в природі. Абсолютні значення встановлюються посиланням на стандарт, який вибирають. У якості стандарту прийнятий редокс—потенціал реакції:



- Окислювальні потенціали E і E° не є функціями стану. Наслідком цього є відсутність властивості адитивності. Для серії послідовних окислювально-відновних реакцій:



$$\Delta E_{\text{AD}} \neq \Delta E_{\text{AB}} + \Delta E_{\text{BC}} + \Delta E_{\text{CD}},$$

хоча вільна енергія, як функція стану, є адитивною,

$$\Delta G_{\text{AD}} = \Delta G_{\text{AB}} + \Delta G_{\text{BC}} + \Delta G_{\text{CD}}.$$

Приклад. При рН 7,0 для системи метиленовий синій-лейкометиленовий синій $E^{\circ} = 0,011 \text{ В}$ при 30 °С. Якщо електродний потенціал розчину даної системи дорівнює 0,065 В, розрахуйте частку (в%) відновленої (лейко-) форми.

$\text{MC} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{MCH}_2$. У процесі беруть участь два атома водню (еквівалентні 2 протонам плюс 2e , $n = 2$).

$$E = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{[\text{MC}]}{[\text{MCH}_2]}$$

$$0,065 = 0,011 + 0,031 \lg \frac{[MC]}{[MCH_2]}$$

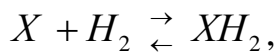
$$\lg \frac{[MC]}{[MCH_2]} = \frac{0,054}{0,03} = 1,8$$

$$\frac{[MC]}{[MCH_2]} = 63,1$$

Допустимо, що відсоток MCH_2 дорівнює x , тоді $(100-x)/x = 63,1$ і $x = 1,56$.

Отже, система містить 1,56% лейкометіленового синього.

Задача 2. Для системи рибофлавін-лейкорибофлавін при pH 7,0 и $20^\circ C$ $E^0 = -0,186$ В. Розрахуйте окисно-відновний потенціал цієї системи для станів, в яких вона містить а) 10% і б) 80% окисленої форми.



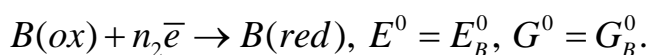
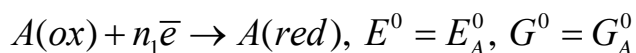
де X – рибофлавін і XH_2 – його відновлена форма, в реакцію залучаються два e , $n=2$.

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{2F} \lg \frac{[X]}{[XH_2]} = -0,186 + \frac{2,303 \cdot 8.314 \cdot 293}{2 \cdot 96494} \lg \frac{[X]}{[XH_2]} =$$

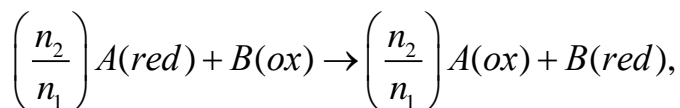
$$= -0,186 + 0,0291 \lg \frac{10}{90} = -0,214 \text{ В.}$$

$$\text{В другому випадку: } E = -0,186 + 0,0291 \lg \frac{80}{20} = -0,169 \text{ В.}$$

Окисно-відновна реакція



При $n_1 \neq n_2$ електронний баланс реакції переносу n_2 електронів від A до B :



Зміна стандартної вільної енергії ΔG_{AB}^0 , для переносу n_2 електронів від A до B , необхідних для його відновлення:

$$\Delta G_{AB}^0 = G_B^0 - \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \cdot G_A^0$$

Враховуючи, що зміна вільної енергії дорівнює роботі (з протилежним знаком) по переносу заряду в електричному полі (розділ) запишемо:

$$-n_2 \cdot F \cdot \Delta E_{AB}^0 = -n_2 \cdot F \cdot E_B^0 - \frac{n_2}{n_1} (-n_1 \cdot F \cdot E_A^0)$$

$$\Delta E_{AB}^0 = E_B^0 - E_A^0, \text{ подібно до цього } \Delta E_{AB} = E_B - E_A.$$

Таким чином, зміна стандартного потенціалу в повній окисно-відновній реакції є різницею стандартних потенціалів для двох напівреакцій. Для того, щоб реакція протікала в прямому напрямку (тобто в напрямку більш позитивного E^0 і вищої спорідненості до електрону) повинна виконуватися умова: $\Delta E_{AB}^0 > 0$ і $E_B^0 > E_A^0$.

Залежність окисно-відновного потенціалу від концентрації

Виходячи з рівнянь:

$$G - G^0 = nRT \ln \frac{C_1}{C^0}, \quad C^0 = 1M,$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\Pi(\text{продуктів})}{\Pi(\text{реагентів})}, \text{ та}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \Delta E \text{ та } \Delta G^0 = -n \cdot F \Delta E^0,$$

Для реакції $[ox] + n\bar{e} \rightarrow [red]$, що залучає $n\bar{e}$:

$$\Delta E = \frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Pi(\text{продуктів})}{\Pi(\text{реагентів})} = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Pi(\text{продуктів})}{\Pi(\text{реагентів})}, \text{ або}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,303 \cdot RT}{nF} \lg \frac{\Pi(\text{продуктів})}{\Pi(\text{реагентів})}.$$

Для полуреакції:

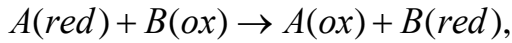
$$E = E^0 - \frac{2,303 \cdot RT}{nF} \lg \frac{\Pi(\text{продуктів})}{\Pi(\text{реагентів})},$$

Вважаючи, що $\frac{2,303 \cdot RT}{F} = 59,1$ мВ при 25°C

$$\Delta E(\text{мВ}) = \Delta E^0 - \frac{59,1}{n} \lg \frac{\Pi(\text{продуктів})}{\Pi(\text{реагентів})} \text{ і для полуреакції:}$$

$$E = E^0 - \frac{59,1}{n} \lg \frac{[red]}{[ox]}.$$

Для реакції



$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{59,1}{n} \lg \frac{[A_{ox}] \cdot [B_{red}]}{[A_{red}] \cdot [B_{ox}]},$$

на кожне 10-кратне збільшення співвідношення $\frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]}$ або $\frac{[B_{ox}]}{[B_{red}]}$, ΔE зростає на +59 мВ, а ΔG для реакції буде більш негативним на – 5,69 кДж / моль.

У стані рівноваги:

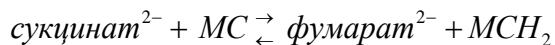
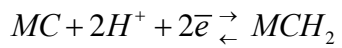
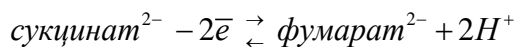
$$\Delta E = 0, \Delta E^0 = \frac{59,1}{n} \lg \frac{[A_{ox}] \cdot [B_{red}]}{[A_{red}] \cdot [B_{ox}]},$$

$$\Delta E^0 = \frac{2,303RT}{nF} \lg K \text{ або } nF \Delta E^0 = 2,303RT \lg K, \text{ де } K - \text{ константа рівноваги реакції.}$$

$$\Delta G = -2,303RT \lg K$$

$$\Delta G = -nF \Delta E^0$$

Приклад. Розглянемо реакції між двома різними окисно-відновними системами. Якщо при певному рН змішати дві системи з різними потенціалами, то реакція буде протікати до досягнення стану рівноваги, при якому обидві системи будуть мати однаковий потенціал. Як приклад, розглянемо системи сукцинатдегідрогенази і метиленового синього, які використовуються в методі Тунберга. Реакції, що протікають в цих системах, такі:



Константа рівноваги цієї реакції

$$K = \frac{[\text{фумарат}][\text{MCH}_2]}{[\text{сукцинат}][\text{MC}]}$$

Помістимо 1 мл розчину, що містить сукцинат і фумарат (концентрації кожного 0,001 М), разом з ферментом сукцинатдегідрогеназою в вакуумну пробірку Тунберга, а 1 мл розчину метиленового синього (концентрації окисленої і відновленої форм 0,001 М) - в бічний відросток цієї пробірки, обидві

системи при рН 7,0 и 30°C. E^0 для сукцинатної системи становить +0,005 В, а для системи МС-МСН₂ + 0,011В.

При змішуванні розчинів (шляхом перевертання пробірки) сукцинат-фумаратна система, що має більш низький потенціал, буде відновлювати систему метиленового синього і при цьому сама окислюватися. Отже, відношення [фумарат]/[сукцинат] буде збільшуватися, а відношення [МС]/[МСН₂] зменшуватися, збільшення потенціалу першої та зменшення потенціалу другої системи буде відбуватися до тих пір, поки не встановиться положення рівноваги, при якому обидві системи будуть мати однаковий потенціал, тобто,

$$E_{\text{фум-сукц}} = E_{\text{МС-МСН}_2}$$

$$E_{\text{фум-сукц}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{фумарат}]}{[\text{сукцинат}]} = E_{\text{МС-МСН}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{МС}]}{[\text{МСН}_2]}$$

$$\Delta E^0 = 0,011 - 0,005 = 0,03 \lg \frac{[\text{фумарат}][\text{МСН}_2]}{[\text{сукцинат}][\text{МС}]}$$

Оскільки в даному випадку реакція починається при рівних концентраціях всіх чотирьох компонентів, то на всіх її стадіях

$$[\text{фумарат}] = [\text{МСН}_2], [\text{сукцинат}] = [\text{МС}].$$

$$0,006 = 0,03 \cdot 2 \lg \frac{[\text{фумарат}]}{[\text{сукцинат}]}; \lg \frac{[\text{фумарат}]}{[\text{сукцинат}]} = 0,1, \frac{[\text{фумарат}]}{[\text{сукцинат}]} = \frac{[\text{МСН}_2]}{[\text{МС}]} = 1,26$$

Вважаючи відсоток МСН₂ рівним x, отримаємо $x / (100-x) = 1,26$ і $x = 55,8$. Таким чином, в рівновазі 55,8% барвника буде відновлено.

11. Вільна енергія окисно-відновних реакцій

Із розглянутого прикладу вище:

$$\Delta E^0 = 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{фумарат}][\text{МСН}_2]}{[\text{сукцинат}][\text{МС}]}, K = \frac{[\text{фумарат}][\text{МСН}_2]}{[\text{сукцинат}][\text{МС}]}$$

Це означає, що зміна стандартної вільної енергії при реакції між двома окислювально-відновними системами можна розрахувати по різниці величини ΔE^0 . За таким же прикладом можна розрахувати зміну вільної енергії, що характеризує кожну з двох індивідуальних систем:

$$\text{Сукцинат} - \text{фумарат} \quad \Delta G_1 = -nFE^0_{(\text{сукц-фум})}$$

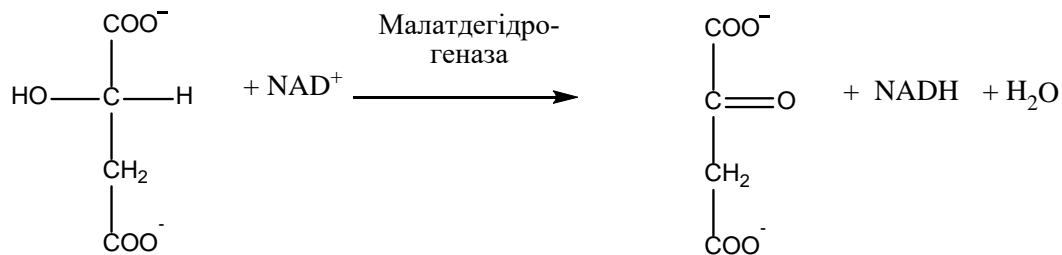
$$\text{МС} - \text{МСН}_2 \quad \Delta G_2 = -nFE^0_{(\text{МС-МСН}_2)}$$

Для сумарної системи зміна вільної енергії складає:

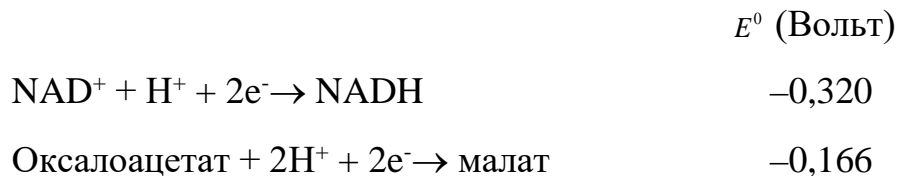
$$\Delta G = \Delta G_{ox} - \Delta G_{red}$$

$$\Delta G = -nF(E^0_{(сукци-фум)} - E^0_{(МС-МСН_2)}) = -2 \cdot 96500 \cdot (0,011 - 0,005) = -1158 \text{ Дж / моль.}$$

Приклад. Піруват, що утворюється як продукт гліколізу, зазнає окислювального декарбосилування, утворюючи ацетил кофермент А, який потім входить в цикл лимонної кислоти. У цьому циклі ацетат переноситься на оксалоацетат, утворюючи цитрат. Потім цитрат зазнає ряд реакцій, що включають поступове окислення двох атомів вуглецю до CO_2 , і повертається до чотирьохвуглецевої молекули (оксалоацетат) для повторного входження в цикл. Окислення ацетату до CO_2 супроводжується відновленням NAD^+ до NADH і утворенням 1 моль відновленого флавінаденіндинуклеотиду (FADH_2). Це відновлення, обумовлене циклом лимонної кислоти послідовно використовується в біосинтетичних реакціях і для утворення АТФ шляхом окисного фосфорилування (респірації) в мітохондріях. Складовою, яка доповнює цикл лимонної кислоти, є окислення малату до оксалоацетату, пов'язане з відновленням NAD^+ до NADH ферментом малатдегідрогеназою:



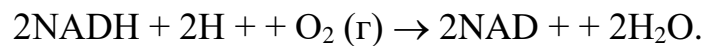
Для розрахунку величини, пов'язаної з такою реакцією, можна використовувати значення відповідних окисно-відновних напівреакцій:



$$\Delta E^0 = -0,32 - (-0,166) = -0,154 \text{ В}$$

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,154) = 29,7 \text{ кДж.}$$

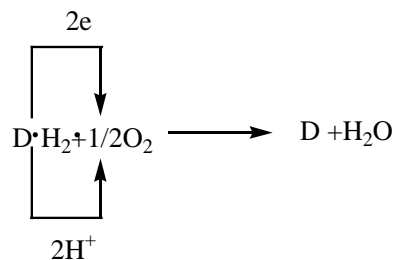
Ця ступінь циклу не довільна в стандартних умовах ($\Delta G^0 > 0$). Однак вона може стати довільною в умовах, коли великий вихід NADH; це відбувається при низьких значеннях співвідношення $[NADH] / [NAD^+]$. У цих умовах малат переходить в оксалоацетат, який в свою чергу служить для повернення в цикл лимонної кислоти. Це приклад метаболічного регулювання, коли підтримується розумний баланс витрати-вихід. Головне джерело клітинного АТФ - це процес окисного фосфорилування (респіраторного перенесення електронів), що відбувається в мітохондріях. Це серія реакцій з перенесенням електронів, що каталізуються трьома ферментними мембранними комплексами, в результаті яких окислюється NADH. Кожен комплекс дає внесок в утворення трансмембранного протонного градієнта, пов'язаного з утворенням АТФ. Повна окислювальна реакція:



Термодинаміка цього процесу в термінах кожного з трьох ферментних комплексів буде проаналізована нижче.

12. Термодинамічні аспекти роботи електрон-транспортного ланцюга мітохондрій

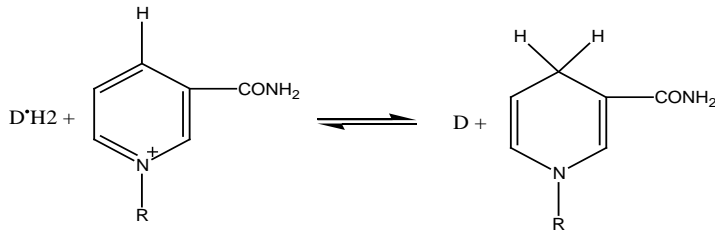
Окислення субстратів в процесі дихання можна уявити як перенесення електронів і протонів (тобто в цілому - атомів водню) від органічних речовин на кисень:



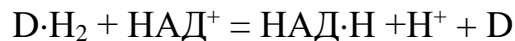
Цей процес включає багато етапів, в ньому бере участь ряд проміжних переносників, що утворюють ланцюг перенесення електронів і протонів, або дихальний ланцюг.

Водень від первинних донорів вводиться в дихальний ланцюг за участю НАД- і ФАД-залежних дегідрогеназ.

НАД-залежні дегідрогенази каталізують реакції окислення речовин шляхом дегідрування; при цьому речовина, що окислюється, служить донором водню ($D \cdot H_2$), а НАД виконує роль акцептора водню, тобто відновлюється. Залишок нікотинаміду в НАД бере безпосередню участь в реакції:

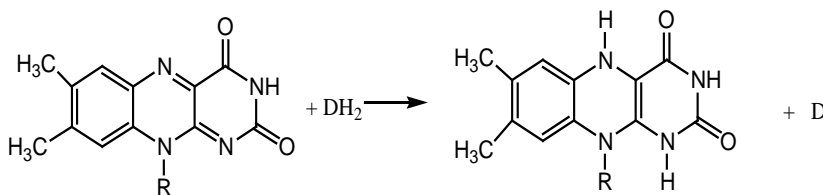


З двох атомів водню, що відщеплюються від субстрату, до НАД приєднуються один протон (другий разом з $2e^-$ переходить в середовище), в результаті чого втрачається позитивний заряд пиридинового циклу НАД.

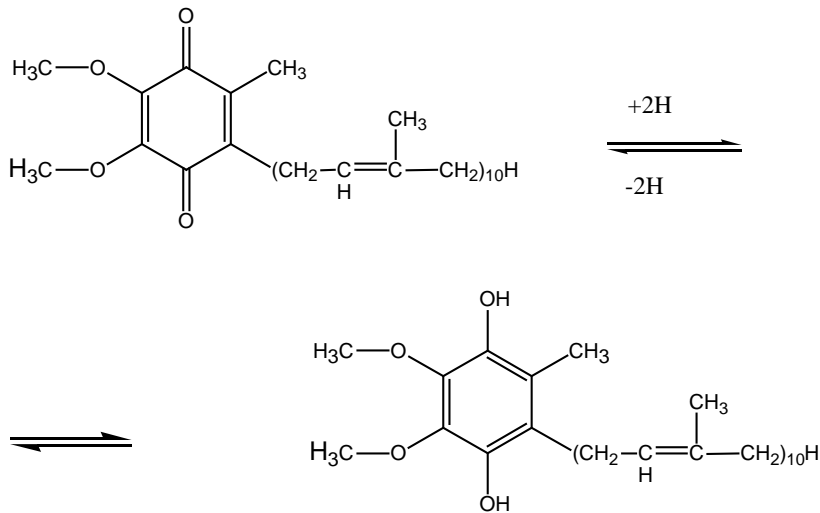


Флавінові дегідрогенази складають іншу групу дегідрогеназ. Коферментами для них є *флавінаденіндинуклеотид* (ФАД) або *флавіномононуклеотид* (ФМН). Ці коферменти є похідними рибофлавіну (вітаміну В2).

В ході реакції відщеплюються від субстрату атоми водню і приєднуються до ізоаллоксазінового угруповання коферменту:

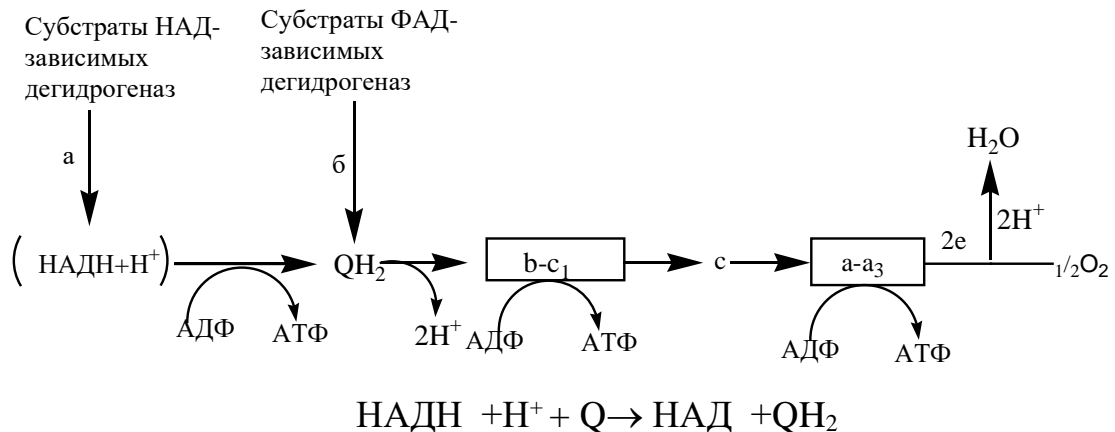


До флавінових ферментів, що містить ФМН, належить НАД·Н-дегідрогеназа, яка окисляє НАД·Н. Акцептором H^+ в цій реакції служить кофермент Q (убіхінон), який в клітині може існувати в окисленій і відновленій формах (Q і QH_2).



ФАД залежні дегідрогенази переносять водень на убіхінон (утворюється убіхінол QH_2), а НАД-залежні дегідрогенази - на НАД (утворюється НАД·Н).

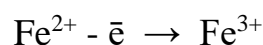
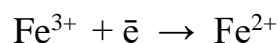
Далі з НАДН водень передається теж на убіхінон; цю реакцію каталізує НАД·Н-дегідрогеназа.



В процесі реакції водень спочатку приєднується до ФМН, з'єднаному з ферментом, а потім передається на убіхінон.

На стадії утворення QH_2 зливаються два потоки атомів водню, що вводяться в дихальний ланцюг НАД-залежними і ФАД-залежними дегідрогеназами.

Потім в дихальному ланцюзі шляхи електронів і протонів розходяться. Перенесення електронів здійснюється за допомогою *цитохромів*. Цитохроми є гемопротейни (гемінові ферменти). Атом Fe в гемі цитохромів може змінювати валентність, приєднуючи або віддаючи електрон:



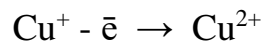
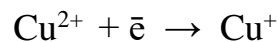
Цитохроми дихального ланцюга позначають латинськими буквами: **b**, **c1**, **c**, **a** і **a3**

Комплекс цитохромів **b** і **c1** функціонує як QH₂-дегідрогеназа: він здійснює перенесення електронів з QH₂ на цитохром **c**:



Електрони послідовно проходять через атоми заліза цитохромів **b** і **c1**, а потім надходять на цитохром **c**; протони при цьому вивільняються в розчин. Стехіометричний коефіцієнт 2 перед символом цитохрому обумовлений тим, що з QH₂ передаються два електрони, а цитохроми за один цикл переносять по одному електрону.

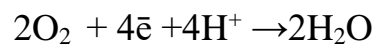
Комплекс цитохромів **a** і **a3** діє як цитохромоксидаза. Цитохромоксидаза, крім гема, містить іони міді, які теж беруть участь в перенесенні електронів, змінюючи валентність:



Цей комплекс цитохромів переносить електрони з цитохрому **c** на кисень.

Електрони послідовно приєднуються до іонів заліза цитохромів **a** і **a3**, потім до іона міді і, нарешті, потрапляють на кисень.

Кисень, який надходить в мітохондрії з крові, зв'язується з атомом заліза гему цитохрому **a3** в формі молекули O₂ (подібно до того, як він зв'язується з гемоглобіном). Потім кожен з атомів молекули O₂ послідовно приєднує по два електрони і по два протони, перетворюючись в молекулу води:



Таким шляхом через дихальний ланцюг атоми водню харчових речовин досягають кінцевого акцептора- атмосферного кисню. В організмі людини в результаті тканинного дихання утворюється 300-400 мл води на добу (метаболічна вода).

У цьому переліку здатність білків і ферментів віддавати електрони (окислюватися) знижується зверху вниз, а здатність приймати \bar{e} (відновлюватися)

наростає зверху вниз. Переміщення \bar{e} в дихальному ланцюгу відбувається за градієнтом ox-red потенціалу.

Ідентифіковано та виділено три головних зв'язаних з мембраною комплекси дихальних ферментів на шляху від НАД \cdot H до O₂.

1. НАДН-дегідрогеназний комплекс. Приймає \bar{e} від НАДН і передає їх через флавін і щонайменше п'ять залізо-сірчаних центрів на убіхінон - невелику жиророзчинну молекулу, яка передає \bar{e} на другий комплекс дихальних ферментів **b-c1**.

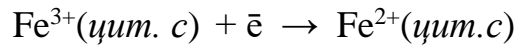
2. Комплекс ферментів b-c1-складається щонайменше з 8 різних поліпептидних ланцюгів і ймовірно існує у вигляді димеру з молекулярною масою 500000. Кожен мономер містить три гема, пов'язаних з цитохромами і залізо-сірчаний білок. Комплекс приймає \bar{e} від убіхінона і передає їх цитохрому **c**, невеликому периферичному мембранному білку, який потім переносить їх на цитохромоксидазний комплекс.

3. Цитохромоксидазний комплекс. Виділено як димер з молекулярною масою 300000. Кожен мономер містить два цитохроми і два атоми міді. Цей комплекс приймає \bar{e} від цитохрому **c** і передає їх на кисень.

Два компоненти, що переносять електрони між трьома головними ферментними комплексами дихального ланцюга-убіхінон і цитохром **c** - швидко переміщуються шляхом дифузії в площині мембрани. Зіткнення між цими рухливими переносниками і ферментними комплексами цілком дозволяють пояснити швидкість перенесення \bar{e} що спостерігається (кожен комплекс віддає і приймає $1\bar{e}$ кожні 5-20 мс). Тому немає необхідності припускати структурну впорядкованість ланцюга білків переносників в ліпідному бішарі; ферментні комплекси, мабуть, існують в мембрані як незалежні компоненти і упорядковане перенесення \bar{e} забезпечується тільки специфічністю функціональних взаємодій між компонентами ланцюга.

Мітохондріальний дихальний ланцюг функціонує як послідовність реакцій перенесення \bar{e} від одного компонента до іншого. Багато з компонентів

просто приймають один або кілька \bar{e} , переходячи з окисленої форми у відновлену, у деяких поряд з прийняттям \bar{e} , відбувається приєднання H^+ .



Окисно-відновний потенціал служить мірою спорідненості молекули переносника до електронів. Пари сполук з найбільш негативними значеннями E° володіють найменшою спорідненістю до \bar{e} , тобто містять переносники з найменшою тенденцією приймати \bar{e} . Для пари НАДН/НАД⁺ $E^\circ = -0,32В$, що вказує на сильно виражену здатність НАДН віддавати \bar{e} , тоді як окислювально-відновний потенціал пари H_2O і $1/2O_2$ становить $+0,82В$, що означає сильну тенденцію O_2 до прийняття \bar{e} (таблиця 12.1). Різниця потенціалів між будь-якими двома переносниками прямо пропорційна енергії, що вивільняється при переході від одного переносника до іншого (рис. 12.1).



Рис. 12.1. Напрямок руху електронів і енергетичне співвідношення у дихальному ланцюгу мітохондрій

Кожен комплекс діє як енергоперетворюючий пристрій, направляючи цю вільну енергію на переміщення протонів через мембрану. Загальна різниця окисно-відновних потенціалів між НАД \cdot Н і O_2 дорівнює 1,12 В ($0,82 - (-0,32) = 1,14$); цьому відповідає різниця вільної енергії (ΔG) 220 кДж ($\Delta G = -nF\Delta E$) в перерахунку на кожну пару електронів, що переносяться. Такої кількості енергії вистачило б на синтез 4 молекул АТФ. Однак, в дійсності може синтезуватися не більше

трьох молекул АТФ. Відзначимо, що енергія синтезу води з молекул водню і молекул кисню дорівнює 230 кДж/моль, тобто не суттєво відрізняється від енергії синтезу води при перенесенні водню з НАД·Н на молекулу кисню в живій клітині.

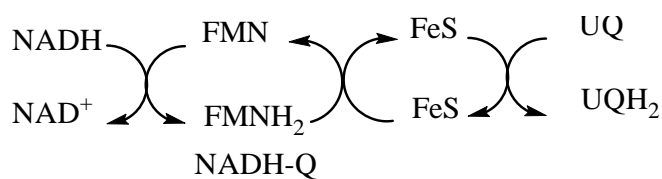
Таблиця 12.1. Стандартні окисно-відновні потенціали компонентів електрон-транспортного ланцюга.

Відновлена форма	Окислена форма	E° в (рН 7)
НАД·Н	НАД	- 0,32
Убіхінол	Убіхінон	+0,1
Цитохром b (Fe^{2+})	Цитохром b (Fe^{3+})	+0,12
Цитохром c_1 (Fe^{2+})	Цитохром c_1 (Fe^{3+})	+0,21
Цитохром c (Fe^{2+})	Цитохром c (Fe^{3+})	+0,254
Цитохром a_3 (Fe^{2+})	Цитохром a_3 (Fe^{3+})	+0,29
H_2O	O_2	+0,816

Термодинаміка функціонування ферментних комплексів

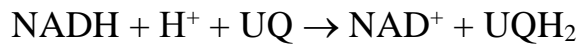
НАДН-Q-редуктаза

НАДН, будучи розчинним відновником, що синтезуються в циклі лимонної кислоти, надходить в мітохондрії. НАДН окислюється ферментним комплексом НАДН-Q-редуктазою, який містить кілька груп відновників. Спочатку НАДН відновлює флавін (FMN), який в свою чергу відновлює залізо-сірчаний центр (FeS). Потім електрони переходять на відновлений убіхінон (UQ). Ми можемо схематично зобразити взаємопов'язані окислювально-відновні реакції, що каталізуються цим комплексом:



UQH₂ потім звільняється для продовження наступного циклу. Протягом цього процесу іони H⁺ розряджаються на зовнішній стороні мітохондріальних

мембран в межмембранному просторі, H^+ приймаються з внутрішнього простору. Це джерело вкладу в градієнт рН, який призводить до утворення АТФ. Реакція для цієї частини електронного переносу (на два електрона):

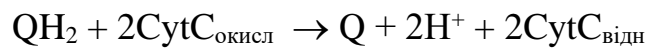


$$\Delta E^0 = 0,1 - (-0,32) = 0,42 \text{ В}$$

$$\Delta G^{0'} = -2 \cdot 96500 \cdot 0,42 = -81 \text{ кДж}$$

Цитохромредуктаза

UQH₂ дифундує в другий мітохондрійний мембранно-зв'язаний комплекс, цитохромредуктаза. UQH₂ поставляє електрони на FeS-центр до водорозчинного цитохрому с. Повна реакція:

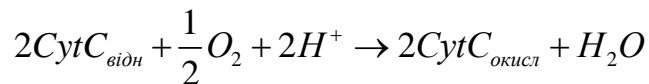


$$\Delta E^0 = 0,254 - 0,1 = 0,154 \text{ В}$$

$$\Delta G^{0'} = -2 \cdot 96500 \cdot 0,154 = -29,7 \text{ кДж}$$

Цитохром-С-оксидаза

Третій мітохондріальний мембранний комплекс, цитохром-С-оксидаза, отримує електрони від CytC_{віднов} і переносить їх на молекулярний кисень, який вимагає в цілому 4 електрона для переходу в дві молекули води. Комплекс цитохром-С-оксидаза виконує цей перенос за посередництва двох гемцентрів. Кожен гем пов'язаний з іоном міді, які є поруч з атомом заліза гема. Реакція (на два перенесення електрона):



$$\Delta E^0 = 0,816 - 0,254 = 0,562 \text{ В}$$

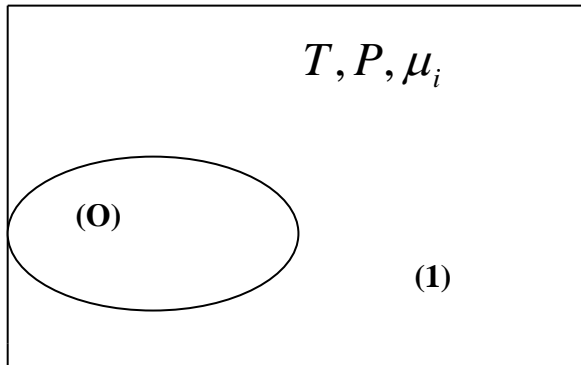
$$\Delta G^{0'} = -2 \cdot 96500 \cdot 0,562 = -108,5 \text{ кДж}$$

Для кожної з цих трьох стадій мітохондріального перенесення електронів величина сильно негативна. Однак ця вільна енергія не розсіюється. Частина її залишається у вигляді хімічного потенціалу, пов'язаного з трансмембранним протонним градієнтом, який в свою чергу запасє енергію руху протона для утворення АТФ.

РОЗДІЛ II. ВИБІРКОВІ ГЛАВИ НЕРІВНОВАЖНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

13. Другий закон термодинаміки у відкритих системах

Розглянемо наступну систему:



Необоротний процес відбувається в області, що позначена (O). Хоча процес відмежований цією областю, його вплив відчувається в навколишній області (1). Область (O) може являти собою бактерію, мітохондрію, навіть синтетичну мембрану, що має ферментативну активність. В усіх випадках субстрати, що присутні у (1), входять у (O), приймають участь у реакції та повертаються в (1) у вигляді продуктів. Область (1) можна уявити собі як частину локального оточення області (O), досить велику для повного забезпечення всіх можливих процесів у (O). За аналогією зі звичайними методами класичної рівноважної термодинаміки передбачається, що область (1) добре перемішана, так що усюди досягається рівновага, тобто температура T , тиск P , хімічний потенціал μ_i скрізь постійні.

У такому випадку виникають дві можливості.

Перша полягає в тому, що область (O) є закритою системою, що може обмінюватися з областю (1) тільки теплом. Для такої ситуації важко знайти приклад у біології. Записуючи перший закон термодинаміки для області (O), одержимо:

$$dU^{(O)} = dQ^{(O)} - dA^{(O)}$$

де $dU^{(O)}$ - зміна внутрішньої енергії області (O) у результаті поглинання деякої кількості тепла $dQ^{(O)}$ з області (1) і здійснення визначеної кількості роботи $dA^{(O)}$ над навколишнім середовищем (1) у процесі нескінченно малої

зміни стану. Відповідно до другого закону, область (O) підкоряється нерівності

$$dS > \frac{dQ}{T}, TdS > dQ$$

Так як ми розглядаємо реальні (необоротні) процеси, то TdS завжди більше за dQ - дійсно поглинене тепло. З цього випливає, що на практиці область (O) не в змозі добути зі свого оточення максимальну кількість тепла, яке теоретично змогло б перетворитися в роботу. Замість нерівності для реальних процесів можна записати:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} \quad (13.1)$$

де dQ - дійсне споживання тепла і dQ' - додатна величина. По суті основою нерівноважної термодинаміки є обчислення величини dQ' як функції відповідних змінних. Ясно, що dQ' є додаткове тепло, що повинне було б поглинутися із середовища (1), якби зміна відбувалася зворотно. При дійсній зміні стану приріст ентропії dS визначається також виробництвом деякої кількості ентропії $\frac{dQ'}{T}$. Ця величина може являти собою, наприклад ентропію реакції в області (O).

У нерівноважній термодинаміці рівняння (1) прийнято записувати у формі (2).

$$dS = d_e S + d_i S \quad (13.2)$$

$d_e S$ є обмінним внеском зміни ентропії в області (O), а $d_i S$ - "внутрішній" внесок, що створюється завдяки ентропії.

Друга можливість полягає в тому, що область (O) є відкритою системою, яка може обмінюватися з областю (1) як речовиною, так і теплом. Рівняння (13.2) можна написати для області (O), але члени в правій частині більше не будуть ототожнюватися з відповідними членами рівняння (13.1). Щоб краще зрозуміти зміст величини $d_i S$, корисно розглянути зміни ентропії в обох об-

ластях системи, маючи при цьому на увазі, що необоротній процес виникає тільки в області (O). Загальна зміна ентропії в такій системі дорівнює:

$$dS^{заг} = dS^{(o)} + dS^{(1)} \quad (13.3)$$

$$dS^{(o)} = d_e S^{(o)} + d_i S^{(o)}, \quad dS^{(1)} = d_e S^{(1)} = -d_e S^{(o)} \quad (13.4, 13.5)$$

тому що зміна ентропії області (1) обумовлена тільки обміном з областю (O).

З рівнянь 13.3 -13.5 випливає, що

$$dS^{заг} = d_i S^{(o)}$$

У такий спосіб $d_i S^{(o)}$ являє собою загальне збільшення ентропії в навколишній середовищі завдяки процесам, що проходять в області (O).

Особливості відкритих систем:

1. Відкриті системи, у першу чергу біологічні, припиняють своє функціонування в стані рівноваги. Критерієм напрямку довільних змін в ізольованій системі служить збільшення ентропії S , а кінцевим станом є стан рівноваги.

2. У термодинамічному відношенні відкриті системи в процесі своєї зміни проходять через ряд нерівноважних станів, що у свою чергу, також супроводжується відповідними змінами термодинамічних змінних.

3. Відкритим системам притаманні нерівноважні стани, параметри і властивості яких є функціями часу.

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

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

4. Зміна ентропії у відкритій системі може відбуватися або за рахунок виникнення ентропії в самій системі унаслідок внутрішніх, необоротних змін ($d_i S$), або за рахунок процесів обміну системи з зовнішнім середовищем ($d_e S$).

$$dS = d_i S + d_e S$$

Зміна ентропії в системі, що не знаходиться в рівновазі зі своїм оточенням, містить два внески: "обмінний" і "внутрішній"; останній створюється необоротними процесами і тому неминуче позитивний.

Якщо усередині системи протікають оборотні зміни, то вони не супроводжуються виникненням ентропії і $d_i S = 0$.

Для необоротних змін $d_i S > 0$.

Для ізольованих систем $d_e S = 0$.

$dS = d_i S > 0$ - класичне формулювання другого закону термодинаміки для ізольованих систем.

Якщо в якій-небудь ділянці системи протікають різні, необоротні процеси, то величина $d_i S > 0$ описує загальне збільшення ентропії, що є наслідком взаємодії цих необоротних процесів один з одним.

Диференціюємо рівняння (13.2) за часом:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt}$$

Швидкість зміни ентропії системи дорівнює сумі швидкості обміну ентропією між системою і навколишнім середовищем та швидкості виникнення ентропії усередині системи.

Член $\frac{d_e S}{dt}$, що враховує процеси обміну системи із середовищем може бути як додатним, так і від'ємним, так що при $\frac{d_i S}{dt} > 0$ загальна ентропія відкритої системи може як зростати, так і зменшуватись.

$\frac{d_e S}{dt} > 0$ зв'язана зі збільшенням ентропії системи в результаті обміну речовиною й енергією з зовнішнім середовищем.

$\frac{d_e S}{dt} < 0$ відповідає тому, що відтік ентропії із системи в зовнішнє середовище перебільшує приплив ентропії ззовні, так що в результаті загальна величина балансу обміну ентропією між системою і середовищем є негативною.

Можливі 3 випадки при $\frac{d_i S}{dt} > 0$

$$1) \quad \frac{dS}{dt} > 0; \quad \frac{d_e S}{dt} > 0 \text{ чи } \frac{d_e S}{dt} < 0, \text{ але } \left| \frac{d_e S}{dt} \right| < \frac{d_i S}{dt}$$

$$2) \quad \frac{dS}{dt} < 0; \quad \frac{d_e S}{dt} < 0 \text{ і } \left| \frac{d_e S}{dt} \right| > \frac{d_i S}{dt}$$

$$3) \quad \frac{dS}{dt} = 0; \quad \frac{d_e S}{dt} < 0 \text{ і } \left| \frac{d_e S}{dt} \right| = \frac{d_i S}{dt}.$$

Випадок $\frac{dS}{dt} = 0$ відповідає встановленню в системі стаціонарного стану, при якому продукування ентропії в системі компенсується відтоком ентропії в зовнішнє середовище.

$$\frac{dS}{dt} + \left(-\frac{d_i S}{dt} \right) = \frac{d_e S}{dt}$$

Швидкість зростання ентропії системи + швидкість відтоку ентропії із системи = швидкості виникнення ентропії усередині системи.

Ріст і розвиток організмів супроводжується ускладненням їхньої організації, і з погляду класичної термодинаміки виглядає як довільне зменшення ентропії, що явно суперечить другому закону термодинаміки.

Насправді розвиток організмів, що супроводжується загальним зменшенням ентропії відбувається за умови:

$$\frac{d_e S}{dt} < 0; \quad \left| \frac{d_e S}{dt} \right| > \frac{d_i S}{dt} \quad \frac{dS}{dt} < 0$$

за рахунок того, що в інших ділянках зовнішнього середовища йдуть спряжені процеси зі збільшенням ентропії.

Загальний енергообмін земних організмів можна спрощено представити як утворення при фотосинтезі складних молекул вуглеводів з CO_2 і H_2O з наступною деградацією продуктів фотосинтезу в процесі дихання. Саме цей енергообмін і забезпечує в сучасних умовах існування і розвиток окремих організмів – ланок у кругообігу енергії, так і в житті на Землі в цілому. З цього погляду зменшення ентропії живих систем у процесі їхньої життєдіяльності обумовлено в остаточному підсумку поглинанням квантів світла фотосинтезую-

чими організмами, що з надлишком компенсується утворенням ентропії в ядерних реакціях на сонці. Цей принцип відноситься і до окремих організмів, для яких надходження ззовні живильних речовин, що несуть приплив "від'ємної" ентропії, завжди сполучено з продукуванням позитивної ентропії при їхньому утворенні в інших ділянках зовнішнього середовища, так що сумарна зміна ентропії "організм + зовнішнє середовище" завжди позитивна. Точно так само зменшення ентропії в частині клітини, де йде біохімічний синтез, відбувається за рахунок надлишкового збільшення ентропії в інших частинах чи організму чи середовища.

Приплив негативної ентропії ззовні не слід безпосередньо зв'язувати лише зі збільшенням організованості тваринних структур і з втратою "організованості" живильних речовин, що поглинаються. Саме деградація останніх і веде до звільнення необхідної для організму вільної енергії. Таким чином потік негативної ентропії необхідний для компенсації процесу виникнення позитивної ентропії й втрати вільної енергії в клітині в результаті довільної реакції метаболізму. У сутності, мова йде про кругообіг і перетворення вільної енергії, за рахунок якої підтримується функціонування живих структур.

14. Зростання ентропії внаслідок необоротних процесів усередині відкритих систем. Дисипативна функція

Розглянемо відкриту систему, усередині якої встановилася рівновага по відношенню до температури і тиску $T, P = const$, тобто у системі відсутні такі необоротні процеси, як перенос тепла, в'язкі течії. Нехай у ній не досягнута рівновага до розподілення речовин, здатних до хімічної взаємодії. Усередині такої системи неможливе зростання ентропії за рахунок теплопередачі між її фазами з різної температурою, і воно обумовлено тільки хімічними реакціями, переносом речовини між фазами і взагалі будь-якими процесами, які можна охарактеризувати змінами хімічних потенціалів. Системи, що мають такі властивості знаходяться в частково рівноважному стані.

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{dQ}{T} + d_i S$$

$d_e S = \frac{\delta Q}{T}$ - описує зміну ентропії відкритої системи в результаті її рівно-

важного теплообміну з навколишнім середовищем.

$d_i S$ - відповідає мимовільному зростанню ентропії усередині системи за рахунок хімічних перетворень речовин, що знаходяться в початковому стані.

$$d_i S = dS - \frac{\delta Q}{T}$$

$\delta Q = dU + pdV$ (Робота відбувається проти сил зовнішнього тиску)

$$d_i S = dS - \frac{dU + pdV}{T} = \frac{1}{T} (TdS - dU - pdV)$$

Збільшення ентропії відкритої системи унаслідок внутрішніх необоротних процесів пропорційно зменшенню її загального термодинамічного потенціалу.

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{dG}{dt} \right)$$

Швидкість дисипації вільної енергії задається *дисипативною функцією*

Φ :

$$\Phi = T \frac{d_i S}{dt} = -\frac{dG}{dt}$$

$$(dG)_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i$$

$$d_i S = -\frac{dG}{T} = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\Phi = T \frac{d_i S}{dt} = -\sum_i \mu_i \frac{dn_i}{dt}$$

Дисипація енергії в скалярних необоротних процесах

Нерівноважний процес являє собою розщеплення субстрату X на ν ідентичних фрагментів Y .



$$\Phi = T \cdot \dot{S}_{\text{заг}} = -\sum \mu_i \dot{n}_i$$

Для конкретної реакції:

$$\Phi = -\mu_x \dot{n}_x - \mu_y \dot{n}_y$$

$$\nu = -\frac{dn_x}{dt} = \frac{1}{\nu} \frac{dn_y}{dt}$$

$$\Phi = \nu \cdot (\mu_x - \nu \mu_y)$$

У рівнянні $\mu_x - \nu \mu_y$ є функцією стану, названою **спорідненістю реакції** (вперше введена Де Дондером).

У більш загальному випадку спорідненість визначається виразом

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i$$

де ν_i - стехіометричний коефіцієнт i -компоненту в реакції, що є додатним, якщо i -компонент продукт реакції, і від'ємним, якщо i -компонент витрачається як реагент. Тому рівняння зручно переписати у вигляді:

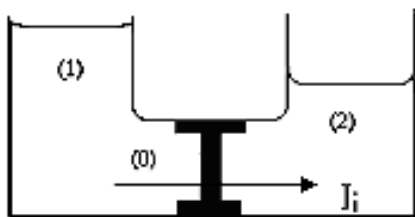
$$\Phi = \nu \cdot A$$

Якщо одночасно протікає r різних незалежних реакцій, то

$$\Phi = \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_r A_r$$

Дисипація енергії у векторних необоротних процесах

Розглянемо необоротний процес, що протікає на мембрані.



Мембрана (0) убудована у відповідну камеру і розділяє її на два відсіки (1) і (2). Відсіки заповнені розведеними водними розчинами, що містять єдину

проникаючу розчинену речовину, що може бути чи не бути електролітом. Проникаюча речовина може рухатися між областю (1) і (2) під впливом градієнтів концентрації чи електрорушійних сил.

Нехай іони деякої речовини j рухаються з компартменту (1) у компартмент (2). Тоді:

$$\Phi = \tilde{\mu}_j^{(1)} \frac{dn_j^{(1)}}{dt} + \tilde{\mu}_j^{(2)} \frac{dn_j^{(2)}}{dt}.$$

Потік i -го компонента крізь мембрану з боку(1) убік (2):

$$I_j = \frac{dn_j^{(2)}}{dt} = -\frac{dn_j^{(1)}}{dt}$$

$$\Phi = I_j \Delta \tilde{\mu}_j$$

Якщо через мембрану транспортується « i » різних іонів, то дисипативна функція буде мати вигляд:

$$\Phi = T d\dot{S}^{общ} = \sum_i I_i \Delta \tilde{\mu}_i$$

Дисипативна функція має форму суми добутків сил і потоків.

Якщо проникаючою речовиною є вода, катіон і аніон, то

$$\Phi = I_w \Delta \mu_w + I_1 \Delta \tilde{\mu}_1 + I_2 \Delta \tilde{\mu}_2$$

Дисипація вільної енергії в спряжених скалярних і векторних процесах

У біологічних системах скалярні і векторні процеси часто поєднуються. Метаболізм субстратів сприяє активному транспорту; з іншого боку транспорт речовини впливає на швидкість сполученої з ним метаболічної реакції.

У таких спряжених процесах вільна енергія, яка в інших випадках розсіювалася б, буде до деякої міри зберігатися. Хімічна реакція, для якої $\nu \cdot A > 0$ може виконувати електроосмотичну роботу шляхом переносу i -го компоненту проти його електрохімічного градієнта.

У цьому випадку $I_i \Delta \tilde{\mu}_i < 0$

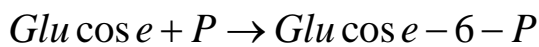
$$\Phi = \nu \cdot A + I \Delta \tilde{\mu}_i, \Phi > 0, \text{ але } \Phi < \nu \cdot A.$$

Іншими словами, частина хімічної вільної енергії, що могла б розсіюватися в незв'язаних реакціях буде зберігатися.

Якщо транспортний процес катіонів і аніонів сполучений з хімічною реакцією, дисипативна функція приймає вигляд:

$$\Phi = I_w \Delta \mu_w + I_1 \Delta \tilde{\mu}_1 + I_2 \Delta \tilde{\mu}_2 + \nu \cdot A$$

Приклад. Для ілюстрації термодинамічної зв'язку, що показує дисипативна функція, розглянемо гексокіназну реакцію, що складається з двох реакцій. Перша реакція - фосфорилування глюкози до глюкозо-6-фосфату:



Ця реакція має стандартну зміну вільної енергії 14,8 кДж. Навіть у фізіологічних умовах зміна вільної енергії (ΔG^0) для цієї реакції є позитивною (відповідає негативній спорідненості), і тому вона не може спонтанно проходити в прямому напрямку. Однак через поєднання з іншою реакцією:



може відбуватися загальне розсіювання вільної енергії. Загальна функція розсіювання є

$$\Phi = \nu_{ATP} A_{ATP} + \nu_{Glc} A_{Glc}$$

$$\Phi = \nu_{ATP} (\mu_{ATP} - \mu_{ADP} - \mu_P) + \nu_{Glc} (\mu_{G6P} - \mu_{Glc} - \mu_P).$$

Швидкості двох реакцій не є незалежними, оскільки гексокіназа каталізує фосфорилування глюкози до глюкозо-6-фосфату лише тоді, коли інша реакція протікає одночасно.

$$\text{При } \nu_{ATP} = \nu_{Glc}$$

$$\Phi = \nu_{Glc} (\mu_{ATP} + \mu_{G6P} - \mu_{ADP} - \mu_{Glc}) > 0 \text{ за фізіологічних умов.}$$

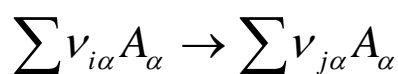
15. Термодинамічні сили в просторово однорідних системах

Типовим представником нерівноважної просторово однорідної системи є ізотропна система з хімічної реакцією, що протікає в ній. Використання прийомів нерівноважної термодинаміки для хімічно реакційноздатних систем має свої особливості, оскільки на відміну від процесів, наприклад, тепло- і масо-переносу, що характеризуються безперервною зміною температури і концентрацій, хімічні перетворення еквівалентні переходам між дискретними станами, яким відповідають певні реакційні групи. Під такими групами ми далі будемо розуміти групи реагентів, здатних до взаємних хімічних перетворень. Тому далі всі параметри, що описують такі перетворення, будуть забезпечуватися двома латинськими індексами. Наприклад, під хімічною реакцією ij ми будемо розуміти перетворення реакційної групи i в реакційну групу j .

Істотно також, що при цьому необхідно розрізняти елементарні реакції і стехіометричні бруто-реакції. Речовини реагенти будемо нумерувати грецькими індексами.

15.1. Потоки і термодинамічні сили в хімічно реакційноздатній системі

Розглянемо елементарну хімічну реакцію ij



де A_α – компоненти хімічної реакції з концентрацією c_α ($\alpha = 1, 2, \dots, k$); $v_{i\alpha}$ – стехіометричний коефіцієнт, з яким цей компонент входить в реакційну групу i .

Прийнято вважати, що абсолютна швидкість \vec{v}_{ij} цієї реакції ij , тобто число елементарних актів перетворень групи реагентів i в групу реагентів j описується законом діючих мас:

$$\vec{v}_{ij} = k_{ij} \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{v_{i\alpha}} \quad (15.1)$$

k_{ij} – константа швидкості перетворення $i \rightarrow j$.

У загальному випадку $\mu_\alpha = \mu_\alpha^o + RT \ln(\gamma_\alpha c_\alpha)$, де γ_α – коефіцієнт активності речовини α . Виражаємо c_α і підставляємо рівняння, отримане нижче в (1):

$$c_\alpha = \frac{\exp((\mu_\alpha - \mu_\alpha^o) / RT)}{\gamma_\alpha}$$

$$c_\alpha = \frac{\exp(-\mu_\alpha^o / RT)}{\gamma_\alpha} \cdot \frac{\exp(\mu_\alpha / RT)}{\gamma_\alpha}$$

Вираз для швидкості елементарної хімічної реакції любого порядку можна записати у вигляді

$$\bar{v}_{ij} = \varepsilon_{ij} \tilde{n}_i \quad (15.2), \text{ де}$$

$$\varepsilon_{ij} = k_{ij} \cdot \frac{\exp(-\sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_\alpha^o / RT)}{\prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}}} = k_{ij} \cdot \frac{\exp(-G_i^o / RT)}{\prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}}},$$

$$\tilde{n}_i = \exp(\sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_\alpha / RT) = \prod_{\alpha=1}^k \exp(v_{i\alpha} \mu_\alpha / RT) = \prod_{\alpha=1}^k \tilde{n}_{\alpha}^{v_{i\alpha}}.$$

При подібному розділенні параметрів усічені константи швидкості ε_{ij} пропорційні "імовірностям" здійснення реакції по даному шляху і містить динамічні характеристики системи, що залежать тільки від властивостей активованого комплексу, який постулюється єдиним для елементарного процесу.

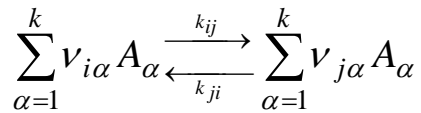
$\tilde{n}_{ij} = \exp(\mu_\alpha / RT)$ має назву «**абсолютної активності**» компонента α .

Очевидно, що запис швидкості реакції у вигляді (15.2) можна застосувати і у випадку, коли одна і та ж реакція може відбутися декількома шляхами, яким відповідають різні перехідні стани. При цьому параметр ε_{ij} буде сумою ймовірностей проходження реакції по усім можливим шляхам.

В силу свого визначення ε_{ij} симетричні відносно перестановки індексів i і j , оскільки прямій і зворотній елементарним реакціям відповідає один і той же перехідний стан.

Запис швидкості хімічних реакцій через величини \tilde{n}_j особливо зручний для кінетико – термодинамічного аналізу, що враховує оборотність хімічних процесів.

Розглянемо елементарну реакцію ij , що протікає зворотно:



$$\nu_{ij} = \bar{\nu}_{ij} - \bar{\nu}_{ji} = \varepsilon_{ij} \tilde{n}_i - \varepsilon_{ji} \tilde{n}_j$$

Оскільки для елементарних реакцій, для яких виконується правило детальної зворотності і детальної рівноваги, $\nu_{ij} = 0$ при $\mu_i = \mu_j$ або, що теж саме, за $\tilde{n}_i = \tilde{n}_j$, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$

$$\nu_{ij} = \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \quad (15.3)$$

Вираз (15.3) має наглядний фізичний зміст і показує напрям хімічного процесу $i \rightleftharpoons j$ в залежності від співвідношення величин \tilde{n}_i і \tilde{n}_j . В силу цього величину \tilde{n}_i зручно називати термодинамічним напором i -ї реакційної групи. Суттєво, що різниця логарифмів напорів \tilde{n}_i і \tilde{n}_j (дорівнює логарифму відношення напорів), помножений на RT , є ні чим іншим, як термодинамічною спорідненістю A_{ij} реакції між реакційними групами i та j , тобто термодинамічною силою X_{ij} , що відповідає потоку J_{ij} .

$$X_{ij} = A_{ij} = -\Delta G_{ij} = \mu_i - \mu_j = \sum_{\alpha=1}^k \nu_{i\alpha} \mu_{\alpha} - \sum_{\alpha=1}^k \nu_{j\alpha} \mu_{\alpha} = RT(\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j) = RT \ln \left(\frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_j} \right) \quad (15.4)$$

При $\tilde{n}_i > \tilde{n}_j$ процес протікає зліва направо, при зворотному співвідношенні — справа наліво. Ці умови еквівалентні наявності позитивної спорідненості реакції для заданого напрямку довільних перетворень.

Користуючись (15.4), вираз (15.3) можна записати у вигляді

$$\nu_{ij} = \varepsilon_{ij} \tilde{n}_i \left[1 - \exp \left(- \frac{A_{ij}}{RT} \right) \right]$$

Таким чином, термодинамічний потік I_{ij} дорівнює швидкості реакції, тому може бути вражений наступним чином:

$$I_{ij} = \nu_{ij} = \varepsilon_{ij}(\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \quad (15.5)$$

Термодинамічна сила X_{ij} , відповідна цьому потоку, дорівнює поточному значенню спорідненості для даної реакції:

$$X_{ij} = A_{ij} = \mu_i - \mu_j = RT(\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j) = RT \ln \left(\frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_j} \right) \quad (15.6)$$

Очевидно, що швидкість виробництва ентропії

$$\sigma_{ij} = \frac{\nu_{ij} A_{ij}}{T} = \frac{\nu_{ij} (\mu_i - \mu_j)}{T} = R \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) (\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j) \geq 0, \text{ де}$$

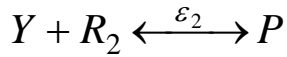
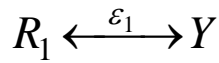
$\sigma_{ij} = 0$ відповідає умові $\tilde{n}_i = \tilde{n}_j$, тобто парціальній рівновазі по реакційним групам i та j .

15.2. Зв'язок між стаціонарною швидкістю і термодинамічними силами в брутто процесах

У стаціонарному стані аналіз будь-якого брутто-процесу, що складається з довільної сукупності молекулярних (або зводиться до них) перетворень, може бути замінений аналізом лише однієї ефективної мономолекулярної реакції. Цей висновок справедливий навіть при значному віддаленні системи від термодинамічної рівноваги. У ряді випадків подібні особливості стаціонарного протікання процесу виявляються характерними і для деяких брутто-реакцій з немномолекулярними проміжними перетвореннями.

Так, стаціонарна швидкість брутто-процесу пропорційна різниці термодинамічних напорів вихідної та кінцевої реакційних груп для будь-яких схем з проміжними перетвореннями, лінійними по інтермедіатам. Однак при цьому значення $\varepsilon_{\text{эфф}}$ може залежати не тільки від ε_{ij} , але і від термодинамічних напорів окремих вихідних або кінцевих компонентів.

Продемонструємо сказане на прикладі бруutto-процесу $R_1 + R_2 \leftrightarrow P$, який здійснюється за схемою з одним інтермедіатом Y :



Швидкість бруutto-процесу

$$v_{\sum R_1 R_2, P} = \frac{dC_P}{dt} = \varepsilon_2 (\tilde{n}_Y \tilde{n}_{R_2} - \tilde{n}_P)$$

де в стаціонарному стані по інтермедіату Y

$$\frac{dC_Y}{dt} = \varepsilon_1 (\tilde{n}_{R_1} - \tilde{n}_Y) - \varepsilon_2 (\tilde{n}_Y \tilde{n}_{R_2} - \tilde{n}_P) = 0$$

$$\tilde{n}_Y = \frac{\varepsilon_1 \tilde{n}_{R_1} + \varepsilon_2 \tilde{n}_P}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{n}_{R_2}}$$

Слід:

$$v_{\sum R_1 R_2, P} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{n}_{R_2}} (\tilde{n}_{R_1} \tilde{n}_{R_2} - \tilde{n}_P) = \varepsilon_{\text{эфф}} (\tilde{n}_{R_1} \tilde{n}_{R_2} - \tilde{n}_P)$$

16. Співвідношення між значеннями рушійних сил і швидкостей процесів. Співвідношення Онзагера

Дисипативна функція для різних систем може бути виражена у виді суми добутоків спряжених потоків і сил:

$$\Phi = I_1 X_1 + I_2 X_2 + \dots$$

I – термодинамічні потоки, такі як швидкості реакцій, швидкості транспорту чи м'язового скорочення, електричний струм.

X – термодинамічні сили, такі як спорідненість реакцій, різниця електрохімічних потенціалів і м'язова напруга, різниця електричних потенціалів, гідростатичний та осмотичний тиск.

Розглянемо випадок, коли в системі існує тільки одна сила й один потік. Оскільки в стані рівноваги як величина сили X , так і величина потоку I дорівнюють нулю, то можна припустити, що при малих відхиленнях від рівноваги між величинами узагальнених сил і потоків існує лінійна залежність.

Припустимо, що величина потоку I є деяка довільна функція узагальненої сили $I=I(X)$. Розкладемо потік у ряд Тейлора поблизу точки рівноваги, тобто біля точки $X=0$.

$$I(X) = I(0) + \frac{I'(0)}{1!} X + \frac{I''(0)}{2!} X^2 + \dots$$

$I(0) = 0$ – (у рівновазі потік дорівнює нулю)

$$I(X) = I'(0)X$$

$I(X) = L \cdot X$, $L = I'(0)$ – постійна величина.

$$I = L \cdot X$$

Закономірності такого типу називаються *лінійними феноменологічними співвідношеннями* між величинами узагальнених швидкостей і сил, L – лінійний коефіцієнт.

Приклади лінійних співвідношень

$I = \frac{1}{R}U$ –**Закон Ома**. Величина потоку електрики пропорційна рушійній

силі – різниці потенціалів U . $L = \frac{1}{R}$.

$I = \frac{dC}{dt} = -D \frac{dC}{dx}$ – Закон дифузії Фіка.

$\frac{dQ}{dt} \sim \text{grad}T$ – Закон Фур'є.

Особливий інтерес представляє випадок, коли в системі одночасно протікає кілька процесів, кожний з яких характеризується власною величиною швидкості і рушійної сили. Ці процеси можуть взаємодіяти один з одним, так що швидкість кожного з них буде також залежати і від рушійних сил всіх інших процесів, тобто кожен потік залежить не тільки від "своєї сили", але і від

інших сил. У цьому випадку не можна говорити про те, що рушійною силою дифузії заряджених часток іонів є градієнт концентрації, оскільки на цей процес впливає величина напруженості електричного поля в даній точці.

Для двох взаємодіючих потоків:

$$I_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2$$

$$I_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$$

L_{21} , L_{12} – відповідають можливому взаємозв'язку двох потоків та називаються *коефіцієнтами взаємності Онзагера*.

Коефіцієнти взаємності L_{21} і L_{12} можуть мати будь-який знак, однак між ними існує важливе співвідношення:

$$L_{21} = L_{12}$$

Співвідношення взаємності Онзагера показує, якщо потік 1-го необоротного процесу зазнає впливу від спорідненості X_2 необоротного 2-го процесу через коефіцієнт L_{12} , то потік 2-го процесу також зазнає впливу від спорідненості X_1 через той же самий коефіцієнт $L_{21} = L_{12}$.

Ступінь сполучення потоків визначає співвідношення:

$$q = \frac{L_{12}}{\sqrt{L_{11} \cdot L_{22}}},$$

Яка змінюється у межах $-1 \leq q \leq 1$. При $q = 0$, $L_{12} = L_{21} = 0$ рівняння зводяться до вигляду:

$$I_1 = L_{11}X_1$$

$$I_2 = L_{21}X_1.$$

Тобто процеси повністю не залежать один від одного і кожен з потоків визначається тільки «власною» рушійною силою.

При $q = \pm 1$ потоки повністю пов'язані. Якщо $q < 0$ (тобто $L_{21} < 0$), тоді, як випливає з формули, збільшення рушійної сили одного процесу буде супроводжуватися зменшенням потоку сполученого з ним іншого процесу.

В процесі сполучення не вся енергія, що виділяється в ході поєднаного процесу, передається сполученому потоку: частина енергії переходить в тепло. Для визначення ККД перетворення енергії вводять поняття ефективності сполучення:

$$\eta = \left| \frac{J_1 X_1}{J_2 X_2} \right|.$$

де J_1 , X_1 і J_2 , X_2 - відповідно потоки і рушійні сили поєднаних процесів. Для біологічних процесів ефективність сполучення досить висока і може досягати 80-90%.

Вираз для дисипативної функції у випадку двох процесів прийме вид:

$$\Phi = T \frac{d_i S}{dt} = I_1 X_1 + I_2 X_2 = (L_{11} X_1 + L_{12} X_2) X_1 + (L_{21} X_1 + L_{22} X_2) X_2 = L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 = L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 > 0$$

У загальному випадку, коли в системі одночасно протікає k процесів,

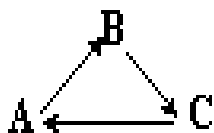
$$\Phi = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_k I_k X_k > 0, \text{ де } I_k = \sum_j L_{kj} X_j \text{ при } L_{kj} = L_{jk}, \text{ відкіля випливає}$$

$$\Phi = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_k \sum_j L_{kj} X_j X_k$$

Співвідношення Онзагера відіграють важливу роль у термодинаміці необоротних процесів і, крім того, знаходять безпосереднє використання в аналізі властивостей біологічних систем. Так, використовуючи ці співвідношення, можна, визначаючи значення коефіцієнтів L_{jk} , установити кількісний зв'язок між процесами, що одночасно протікають у клітині.

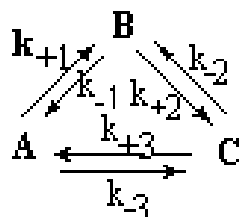
Покажемо, що необхідною умовою виконання рівнянь Онзагера є дотримання принципу мікроскопічної оборотності.

Нехай у розчині присутні три таутомерні форми деякої речовини –А, В и С, концентрації яких дорівнюють a, b, c , а рівноважні концентрації $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$. Постійні рівноважні концентрації можуть встановлюватися в результаті циклічного процесу:



Цій схемі не протирічить ні одна з теорем класичної термодинаміки.

Однак принцип мікроскопічної зворотності потребує детальної рівноваги окремих реакцій.



так, що виконуються наступні співвідношення: $k_1\bar{a} = k_{-1}\bar{b}$, $k_2\bar{b} = k_{-2}\bar{c}$, $k_3\bar{c} = k_{-3}\bar{a}$.

Загальні лінійні рівняння:

$$\frac{da}{dt} = -(k_1 + k_{-3})a + k_{-1}b + k_3c$$

$$\frac{db}{dt} = -(k_{-1} + k_{-2})b + k_{+1}a + k_{-2}c$$

$$\frac{dc}{dt} = -(k_3 + k_{-2})c + k_{-3}a + k_2b$$

Поблизу рівноваги істинні концентрації відрізняються від рівноважних від рівноважних на малу величину Δa , Δb і Δc .

$$\Delta a = a - \bar{a}.$$

$$\frac{d\Delta a}{dt} = \frac{da}{dt} = v_A.$$

$$\begin{aligned} V_A &= -(k_1 + k_{-3})(\Delta a + \bar{a}) + k_{-1}(\Delta b + \bar{b}) + k_3(\Delta c - \bar{c}) = \\ &= -(k_1 + k_{-3})\Delta a + k_{-1}\Delta b + k_3\Delta c - (k_1 + k_{-3})\bar{a} + k_{-1}\bar{b} + k_3\bar{c} \end{aligned}$$

сума останніх трьох додатків дорівнює $\frac{d\bar{a}}{dt}$ і, як наслідок, дорівнює нулю, так як рівноважні концентрації в часі не змінюються.

Нехай рівноважне значення хімічного потенціалу речовини A дорівнює $\bar{\mu}_A$. Припустимо, що розчин є ідеальним і розбавлений так, що хімічний потенціал пропорційний логарифму концентрації речовини A .

$$\Delta\mu_A = \mu_A - \bar{\mu}_A = RT \ln \frac{a}{\bar{a}} = RT \ln \left(1 + \frac{\Delta a}{\bar{a}}\right).$$

Оскільки відхилення від рівноважної концентрації мало (Δa):

$$\Delta\mu_A = RT \frac{\Delta a}{\bar{a}}$$

$$\Delta a = \frac{\Delta\mu_A \bar{a}}{RT}.$$

$$V_A = -\frac{(k_1 + k_{-3})\bar{a}}{RT} \Delta\mu_A + \frac{k_{-1}\bar{b}}{RT} \Delta\mu_B + \frac{k_3 c}{RT} \Delta\mu_C$$

$$V_B = \frac{k_1 \bar{a}}{RT} \Delta\mu_A - \frac{(k_{-1} + k_2)\bar{b}}{RT} \Delta\mu_B + \frac{k_{-2} c}{RT} \Delta\mu_C.$$

$$V_C = \frac{k_{-3}\bar{a}}{RT} \Delta\mu_A + \frac{k_2 \bar{b}}{RT} \Delta\mu_B - \frac{(k_3 + k_{-2})\bar{c}}{RT} \Delta\mu_C$$

$$V_A = L_{AA} \Delta\mu_A + L_{AB} \Delta\mu_B + L_{AC} \Delta\mu_C$$

$$V_B = L_{BA} \Delta\mu_A + L_{BB} \Delta\mu_B + L_{BC} \Delta\mu_C,$$

$$V_C = L_{CA} \Delta\mu_A + L_{CB} \Delta\mu_B + L_{CC} \Delta\mu_C$$

де:

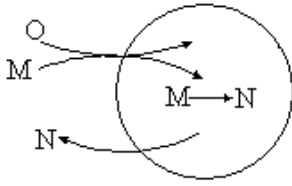
$$L_{AB} = \frac{k_{-1}\bar{b}}{RT} \Delta\mu_B;$$

$$L_{BA} = \frac{k_1 \bar{a}}{RT} \Delta\mu_A;$$

$$k_1 \bar{a} = k_{-1} \bar{b}$$

$$L_{AB} = L_{BA}.$$

Таким чином, застосування принципу детальної рівноваги до системи реакцій, близької до рівноваги, дозволяє з'ясувати сутність лінійних співвідношень Онзагера в застосуванні до хімічних перетворень.

Приклад 1.

Припустимо, що незаряджені компоненти M і O додаються в позаклітинне середовище. M рухається в клітину, де перетворюється в N ; деяка частина останнього виходить з клітини, як показано на малюнку. Перетворення здійснюється завдяки активності внутрішньоклітинного ферменту. Компонент O не бере участь ні в якій хімічній реакції, однак його потік за рахунок в'язкості взаємодіє з потоком M . Ні потік M ні потік O не взаємодіють з потоком N . Через якийсь час визначена кількість M ввійде в клітину, рухаючи з собою O , і деяка кількість N з'явиться в зовнішньому розчині. Загальний феноменологічний опис цієї системи має вид:

$$\begin{aligned}
 I_M &= L_{MM} X_M + L_{MO} X_O + L_{Mr} X_r & I_M &= L_{MM} \Delta\mu_M + L_{MO} \Delta\mu_O + L_{Mr} A_r \\
 I_O &= L_{OM} X_M + L_{OO} X_O & I_O &= L_{OM} \Delta\mu_M + L_{OO} \Delta\mu_O \\
 I_r &= L_{rM} X_M & & + L_{rr} X_r & I_r &= L_{rM} \Delta\mu_M & & + L_{rr} A_r \\
 I_N &= & L_{Nr} X_r + L_{NN} X_N & & I_N &= & L_{Nr} A_r + L_{NN} \Delta\mu_N
 \end{aligned}$$

Приклад 2. Нехай через мембрану проходять потік води J_1 і потік J_2 будь-якої розчиненої в ній речовини. Рушійною силою потоку води J_1 буде, очевидно, різниця тиску $X_1 = \Delta P$ між фазами, а потік розчиненої речовини щодо розчинника J_2 буде приводитися в дію в результаті різниці осмотичних тисків $X_2 = \Delta\pi_s$ по обидві сторони мембрани.

Відповідно до отриманих вище рівнянь будемо вважати, що кожен з потоків води і розчиненої речовини зв'язані з силами ΔP і $\Delta\pi_s$. Тоді

$$\begin{aligned}
 I_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 = L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta\pi_s \\
 I_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 = L_{21} \Delta\pi_s + L_{22} \Delta P
 \end{aligned}$$

Отримані рівняння свідчать, що потік води J_1 не може розглядатися тільки як однозначна функція різниці гідростатичного тиску ($X_1 = \Delta P$), а залежить і від потоку іншої речовини. Застосування рівнянь дозволяє зрозуміти взаємозв'язок цих процесів і, зокрема, ввести коефіцієнт вибірковості мембрани:

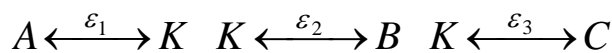
$$\sigma = -\frac{L_{21}}{L_{11}}$$

який показує ступінь проникності мембрани для визначаємої речовини.

Величина σ вказує одночасно і на механізм переносу розчиненої речовини. Справді, якщо $\sigma \rightarrow 0$, то $L_{21} \rightarrow 0$ при $L_{21} \neq 0$. Отже, перенесення речовини через грубу мембрану відбувається незалежно від руху води. При $\sigma = 1$, $L_{21} = L_{11}$, що свідчить про взаємозв'язок потоків речовини і води в разі напівпроникної мембрани. Значення коефіцієнту σ можна знайти експериментально шляхом визначення величини потоку води під час відсутності гідростатичного тиску ($\Delta P = 0$) під дією лише різниці осмотичного тиску ($\Delta \pi_s \neq 0$).

Запис рівнянь Онзагера для поєднаних хімічних перетворень

Поєднання хімічних процесів виникає при наявності інтермедіату спільного для кількох реакцій. Покажемо це на простому прикладі.



Швидкість утворення інтермедіату K запишеться у вигляді:

$$v_K = \frac{dC_K}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{n}_A - \tilde{n}_K) - \varepsilon_2(\tilde{n}_K - \tilde{n}_B) - \varepsilon_3(\tilde{n}_K - \tilde{n}_C)$$

В стаціонарному за концентрацією інтермедіату K режимі $v_K = 0$ і відповідне стаціонарне значення \tilde{n}_K :

$$\tilde{n}_K = \frac{\varepsilon_1 \tilde{n}_A + \varepsilon_2 \tilde{n}_B + \varepsilon_3 \tilde{n}_C}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}$$

При цьому очевидно, що у випадку $\tilde{n}_A > \tilde{n}_B, \tilde{n}_C$ значення \tilde{n}_K знаходиться між значеннями \tilde{n}_A і $\min\{\tilde{n}_B, \tilde{n}_C\}$.

Стаціонарна швидкість накопичення компонентів В и С в бруто-процесах

$$v_{\Sigma^B} = \frac{dC_B}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{n}_K - \tilde{n}_B) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3} [\varepsilon_1(\tilde{n}_A - \tilde{n}_B) + \varepsilon_3(\tilde{n}_C - \tilde{n}_B)]$$

$$v_{\Sigma^C} = \frac{dC_C}{dt} = \varepsilon_3(\tilde{n}_K - \tilde{n}_C) = \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3} [\varepsilon_1(\tilde{n}_A - \tilde{n}_C) + \varepsilon_2(\tilde{n}_B - \tilde{n}_C)] \quad (16.1)$$

Тут індекс Σ підкреслює, що розглядаються потоки, що є результатом протікання бруто-процеса.

Видно, що завжди ріст значення \tilde{n}_C приводить до прискорення утворення компонента В. При цьому у випадку $\tilde{n}_C > \tilde{n}_K$ або, що теж саме, $\tilde{n}_C > (\varepsilon_1\tilde{n}_A + \varepsilon_2\tilde{n}_B)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ швидкість накопичення сполуки С приймає від'ємне значення. Це означає залучення до реакції отримання речовини В не тільки речовини А, але і речовини С за рахунок наявності поєданого перетворення $C \rightarrow B$. Формально це означає, що незважаючи на співвідношення $\mu_A > \mu_C$ утворення сполуки С з А не відбувається, тобто внаслідок термодинамічного поєднання двох бруто-процесів процес "2" за участю С ід в "недозволений" для нього бік. Фізична причина виникнення сполучення при паралельному протіканні декількох хімічних реакцій укладена в неможливості залучення одного і того ж інтермедіату відразу в кілька каналів перетворень.

Неважко виявити, що рівняння (1) можна перетворити до вигляду

$$I_B = \frac{dC_{\Sigma^B}}{dt} = L_{11}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_B) + L_{12}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_C)$$

$$I_C = \frac{dC_{\Sigma^C}}{dt} = L_{21}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_B) + L_{22}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_C) \quad (16.2)$$

$$\text{де } L_{11} = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}, L_{22} = \frac{\varepsilon_3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}, L_{12} = \frac{\varepsilon_2 \cdot \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}$$

Очевидно, що система рівнянь (16.2) для розглянутої вище сукупності реакцій, поєднаних спільним інтермедіатом, є ні чим іншим, як повним аналогом рівнянь Онзагера:

$$I_{\Sigma i} = \sum_j L_{ij} X_j'$$

Істотною відмінністю рівнянь (16.2) від традиційних рівнянь Онзагера є лише одна важлива особливість: в якості сил X_j' в системі рівнянь (2) фігурують не величини термодинамічної спорідненості (тобто прості різниці хімічних потенціалів вихідного реагенту і продукту перетворення) за обраним каналом сполученого процесу, характерні для лінійної нерівноважної термодинаміки, а відповідні їм різниці термодинамічних напорів (абсолютних активностей) вихідного реагенту і продукту реакції.

17. Теорема Пригожина

Однією з найважливіших властивостей відкритих біологічних і хімічних систем є встановлення в них нерівноважних стаціонарних станів. Стаціонарні стани на відміну від рівноважних зв'язані з підтримкою у відкритій системі постійних у часі градієнтів по визначеним параметрам - T, P, C.

У стаціонарному стані:

$$dS = d_e S + d_i S = 0$$

Однак члени $d_e S$ і $d_i S$, що відповідають процесам обміну системи з навколишнім середовищем і внутрішніми необоротними процесами, відмінні від нуля. Виникає питання, яким чином зміна ентропії за рахунок довільних необоротних процесів усередині відкритої системи може бути зв'язана з встановленням у ній стаціонарного нерівноважного стану?

Розглянемо відкриту систему, у якій одночасно протікають необхідні процеси, що характеризуються своїми величинами швидкостей і рушійних сил. Будемо вважати, що ці перетворення відбуваються поблизу від стану термодинамічної рівноваги, де справедливі лінійні співвідношення між величинами швидкостей і спорідненості (потоками і рушійними силами) і співвідношення взаємності Онзагера.

Розглянемо випадок двох необоротних процесів:

$$\Phi = I_1 X_1 + I_2 X_2 \geq 0 \quad (17.1),$$

$$\begin{aligned}
 I_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \\
 I_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \\
 L_{12} &= L_{21}
 \end{aligned}
 \tag{17.2},$$

Нехай у стаціонарному стані $I_1=0$. У випадку хімічної реакції це може означати, що концентрація відповідної проміжної речовини постійна за часом.

$$\Phi = T \frac{diS}{dt} = L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 .$$

Нас цікавить характер залежності величини $\Phi(X_1)$ при постійному X_2 , коли X_1 перетерплює такі зміни, що в остаточному підсумку приводять до встановлення стаціонарного стану $I_1=0$.

$$\frac{d\Phi}{dX_1} = 2(L_{11} X_1 + L_{12} X_2) = 2I_1 ,$$

звідки випливає

$$I_1 = 0 \quad \left(\frac{d\Phi}{dX_1} \right)_{X_2=const} = 0$$

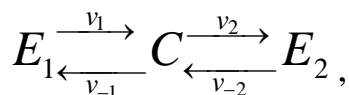
Умова $\frac{d\Phi}{dX_1} = 0$ визначає існування мінімуму функції $\Phi(X_1, X_2)$ при пос-

тійному X_2 , оскільки величина Φ є додатним квадратичним виразом у всій області зміни незалежного перемінного X_1 .

Аналогічним образом легко одержати умову стаціонарності і для іншого потоку:

$$I_2 = 0, \quad \left(\frac{d\Phi}{dX_2} \right)_{X_1=const} = 0 .$$

Розглянемо як приклад відкриту хімічну систему,



у якій концентрація речовини C змінюється за рахунок реакцій з постійними зовнішніми резервами E_1 і E_2 , зі швидкостями

$$u_1 = v_1 - v_{-1}$$

$$u_2 = v_2 - v_{-2}$$

Сумарний потік речовини C між E_1 і E_2 дорівнює:

$$\frac{dC}{dt} = u_1 - u_2.$$

Величина сумарної спорідненості A :

$$A = \mu_{E_1} - \mu_{E_2}.$$

У стаціонарному стані $I = \frac{dC}{dt} = 0$, відкіля випливає

$$\bar{u}_1 = \bar{u}_2 = u.$$

Якщо реакція йде поблизу рівноваги, то $A \approx 0$, $I = LA$.

$$\Phi = IA = LA^2$$

Умова мінімуму: величина Φ має вид:

$$\frac{d\Phi}{dX} = 2LA = 2I$$

Отже, умова стаціонарності процесу виявляється еквівалентним умові мінімуму приросту ентропії. Це ствердження справедливе тільки для тих відкритих систем, у яких виконуються лінійні співвідношення між величинами швидкостей і рушійних сил процесів.

При незмінних зовнішніх умовах у частково рівноважній відкритій системі в стаціонарному стані, близькому до термодинамічної рівноваги, значення швидкості приросту ентропії за рахунок внутрішніх необоротних процесів досягає відмінного від нуля постійного мінімального додатного значення.

Принцип мінімуму приросту ентропії, чи теорема Пригожина, уявляє собою кількісний критерій для визначення загального напрямку мимовільних змін у відкритій системі, іншими словами, критерій її еволюції. По зміні величини щосекундного приросту ентропії можна передбачити перехід системи в кінцевий стаціонарний стан, якщо всі ці процеси протікають поблизу рівноваги.

Поблизу рівноваги величина Φ монотонно зменшується, поступово наближаючись до мінімального постійного позитивного значення в міру досягнення кінцевого стаціонарного стану (рис. 17.1).

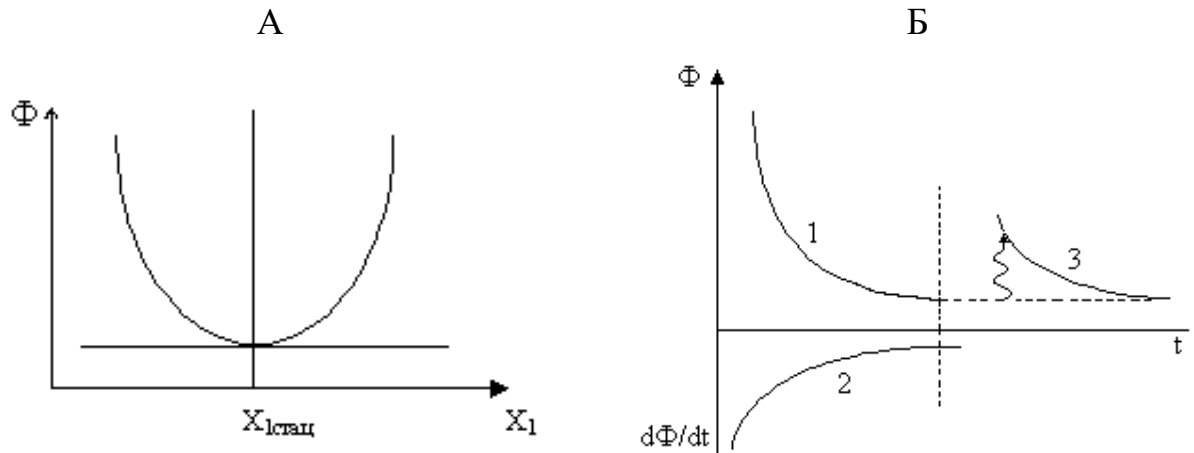


Рис. 17.1. Швидкість продукування ентропії поблизу стаціонарної точки. А – залежність дисипативної функції від рушійних сил поблизу стаціонарної точки. Б – залежність від часу Φ і $d\Phi/dt$ від часу при наближенні до стаціонарного стану.

Якщо система знаходиться в стаціонарному стані, то вона не може мимовільно вийти з нього за рахунок внутрішніх необоротних змін. Якщо ж у результаті флуктуацій система незначно віддаляється від стаціонарного стану, то в силу $d\Phi > 0$ у ній повинні відбутися такі зміни, що знову повернуть її до вихідного стаціонарного стану. Це й означає, що даний стаціонарний стан є стійким, а повернення в нього при незначних відхиленнях аналогічно прояву відомого принципу Ле-Шательє - стійкості рівноважних станів. Очевидно, умова стійкості стаціонарного стану має вид

$$d\Phi > 0$$

Знак позитивної нерівності показує, що будь-яке відхилення від стійкого стаціонарного стану викликає збільшення швидкості продукування ентропії.

Список рекомендованой літератури

1. Рубин А.Б. Биофизика. Т. 1: Теоретическая биофизика. / А.Б. Рубин – М.: Высшая школа, 1987. 319 с.
2. Рубин А.Б. Термодинамика биологических процессов. / А.Б. Рубин – М.: Изд-во МГУ, 1976. 239 с.
3. Тиноко И. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. / И. Тиноко, К. Зауэр, Дж. Вэнг, Дж. Паглиси– М.: Техносфера, 2005.–744 с.
4. Базаров И.П. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. / И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев– М.: Изд-во МГУ, 1989. -240 с.
5. Пармон В.Н. Введение в термодинамику неравновесных (необратимых) процессов./В. Пармон. –Новосибирск: Изд-во НГУ, 1998. -150 с.
6. Бажин Н.М. Термодинамика для химиков./ Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон– М.: Химия, 2004. – 416 с.
7. Кеплен С.Р., Эссиг Э. Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов.– М.: Мир, 1986.– 382 с.
8. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах.– М.: Мир, 1979. – 512 с.
9. Николс Д. Биоэнергетика. Введение в хемиосмотическую теорию. / Д. Николс.- М.: Мир, 1985. – 190 с.
10. Михайловский Г.Е. Элементы биологической термодинамики: Учеб. пособие. – Иркутск, 1980.–77 с.
11. Доис Э. Количественные проблемы биохимии./ Э. Доис.- М.: Мир, 1983. – 376 с.

ДОДАТОК

Таблиця 1.А. Стандартні ентальпії утворення, ентропії і величини стандартної вільної енергії утворення Гіббса. Неорганічні сполуки.

	$\Delta H_f^0 \equiv \bar{H}^0$ (кДж К ⁻¹ моль ⁻¹)	\bar{S}^0 (Дж К ⁻¹ моль ⁻¹)	$\Delta G_f^0 \equiv \bar{G}^0$ (кДж моль ⁻¹) 1)
Ag(s)	0	42,55	0
Ag ⁺ (aq)**	105,579	72,68	77,107
AgCl (s)	-127,068	96,2	-109,789
C(g)	716,682	158,096	671,257
C (s графіт)	0	5,740	0
Ca (s, алмаз)	1,895	2,377	2,900
Ca(s)	0	41,42	0
CaCO ₃ (s, кальцит)	-1206,92	92,9	-1128,79
Cl ₂ (g)	0	223,066	0
Cl ⁻ (aq)	-167,159	56,5	-131,228
CO(g)	-110,525	197,674	-137,168
CO ₂ (g)	-393,509	213,74	-394,359
CO ₂ (aq)	-413,80	117,6	-385,98
HCO ₃ ⁻ ; (aq)	-691,99	91,2	-586,77
CO ₃ ²⁻ ; (aq)	-677,14	-56,9	-527,81
Fe(s)	0	27,28	0
Fe ₂ O ₃ (s)	-824,2	87,40	-742,2
H ₂ (g)	0	130,684	0
H ₂ O (g)	-241,887	188,825	-228,572
H ₂ O(l)	-285,830	69,91	-237,129
H ⁺ (aq)	0	0	0
OH ⁻ (aq)	-229,994	-10,75	-157,244
H ₂ O ₂ (aq)	-191,17	143,9	-134,03
H ₂ S (g)	-20,63	205,79	-33,56
N ₂ (g)	0	191,61	0
NH ₃ (g)	-46,11	192,45	-16,45
NH ₃ (aq)	-80,29	111,3	-26,50
NH ₄ ⁺ ; (aq)	-132,51	113,4	-79,31
NO(g)	90,25	210,761	86,55
NO ₂ (g)	33,18	240,06	51,31
NO ₃ ⁻ ; (aq)	-205,0	146,4	-108,74
Na ⁺ (aq)	-240,12	59,0	-261,905
NaCl (s)	-411,153	72,13	-384,138
NaCl (aq)	-407,27	115,5	-393,133
NaOH (s)	-425,609	64,455	-379,494
O ₂ (g)	0	205,138	0

	$\Delta H_f^0 \equiv \bar{H}^0$ (кДж К ⁻¹ моль ⁻¹)	\bar{S}^0 (Дж К ⁻¹ моль ⁻¹)	$\Delta G_f^0 \equiv \bar{G}^0$ (кДж моль ⁻¹)
O ₃ (г)	142,7	238,93	163,2
S (ромбич.)	0	31,80	0
SO ₂ (г)	-296,830	248,22	-300,194
SO ₃ (г)	-395,72	256,76	-371,06

* Стандартні термодинамічні величини при 25°C (298 К) і тиску 1 атм. Значення для іонів відносяться до водного розчину при активності 1 за шкалою молярності.

** Стандартний стан для всіх іонів і у всіх випадках, де зустрічається позначення (aq) - це розчинена речовина за шкалою молярності.

Утворення: (g) — газ; (s) — тверда речовина; (l) — рідина.

Джерело: The NBS Tables of Thermodynamic Properties, D.D. Wagman et al., eds, J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, Suppl 2 (1982).

Таблиця 1. Б. Стандартні значення термодинамічних величин для вуглеводів

	$\Delta H_f^0 \equiv \bar{H}^0$ (кДж К ⁻¹ моль ⁻¹)	\bar{S}^0 (Дж К ⁻¹ моль ⁻¹)	$\Delta G_f^0 \equiv \bar{G}^0$ (кДж моль ⁻¹)
Ацетилен, C ₂ H ₂ (г)	226,73	200,94	209,20
Бензен, C ₆ H ₆ (г)	82,93	269,20	129,66
Бензен, C ₆ H ₆ (ж)	49,04	173,26	124,35
н-Бутан, C ₄ H ₁₀ (г)	-126,15	310,12	-17,15
Циклогексан, C ₆ H ₁₂	-123,14	298,24	31,76
Етан, C ₂ H ₆ (г)	-84,68	229,60	-32,82
Етилен, C ₂ H ₄ (г)	52,26	219,56	68,15
н-Гептан, C ₇ H ₁₆ (г)	-187,78	427,90	7,99
н-Гексан, C ₆ H ₁₄ (г)	-167,19	388,40	-0,25
Ізобутан, C ₄ H ₁₀ (г)	-134,52	294,64	-20,88
Метан, CH ₄ (г)	-74,81	186,264	-50,72
Нафтален, C ₁₀ H ₈ (т)	150,96	335,64	223,59
н-Октан, C ₈ H ₁₈ (г)	-208,45	466,73	16,40
н-Пентан, C ₅ H ₁₂ (г)	-146,44	348,95	-8,37
Пропан, C ₃ H ₈ (г)	-103,85	269,91	-23,47
Пропілен, C ₃ H ₆ (г)	20,42	266,94	62,72

	$\Delta H_f^0 \equiv \bar{H}^0$ (кДж К ⁻¹ моль ⁻¹)	\bar{S}^0 (Дж К ⁻¹ моль ⁻¹)	$\Delta G_f^0 \equiv \bar{G}^0$ (кДж моль ⁻¹)
* Стандартні термодинамічні величини при 25°C (298 К) і тиску 1 атм. Стандартні ентальпії утворення, ΔH_f^0 , S^0 – ентропії і величини стандартної вільної енергії утворення Гіббса, ΔG_f^0 .			
Джерело: D.R. Stall, E.F. Westrum, Jr., and G.C. Sinke. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Willey, New York (1969).			

Таблиця 1. В. Стандартні значення термодинамічних величин для органічних сполук.

	$\Delta H_f^0 \equiv \bar{H}^0$ (кДж · К ⁻¹ · моль ⁻¹)	\bar{S}^0 (Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹)	$\Delta G_f^0 \equiv \bar{G}^0$ (кДж · моль ⁻¹)	$\Delta G_f^0 \equiv \bar{G}^0$ (Активність 1 М, аq) кДж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
Ацетальдегід CH ₃ CHO (г)	-166,36	264,22	-133,30	-139,24
Ацетат ⁻ (aq)	-	-	-	-372,334
Оцтова кислота (CH ₃ CO ₂ H) (р)	-484,1	159,83	-389,36	-396,60
Ацетон CH ₃ COCH ₃ (р)	-248,1	200,4	-155,39	-162,00
Аденін C ₅ H ₅ N ₉ (тв)	95,98	151,00	299,49	-
L-Аланін CH ₃ CHNH ₂ COOH (тв)	-562,7	129,20	-370,24	-371,71
L-Аланінгліцин C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃ (тв)	-826,42	195,05	-532,62	-
L-аспаргат ⁺ (aq)	-	-	-	-698,69
Аспартинова кислота C ₄ H ₇ N ₂ O ₄ (тв)	-973,37	170,12	-730,23	-719,98
Бутанова кислота C ₃ H ₇ COOH (тв)	-533,9	226,4	-377,69	-
Цитрат ³⁻ (aq) C ₆ H ₅ O ₇	-	-	-	-1168,34
Креатин C ₄ H ₉ N ₃ O ₂ (тв)	-537,18	189,5	-264,93	-
L-Цистеїн HSCH ₂ CHNH ₂ COOH (тв)	-533,9	169,9	-343,97	-340,33
L-Цистин C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂ (тв)	-1051,9	280,58	-693,33	-674,29
Етанол C ₂ H ₅ OH (тв)	-276,98	160,67	-174,14	-180,92
Формальдегід CH ₂ O (г)	-115,90	218,78	-109,91	-130,5
Формаїд HCONH ₂ (г)	-186,2	248,45	-141,04	-
Мурашина кислота	-424,76	128,95	-361,46	-

	$\Delta H_f^0 \equiv \bar{H}^0$ (кДж·К ⁻¹ · ·МОЛЬ ⁻¹)	\bar{S}^0 (Дж·К ⁻¹ · ·МОЛЬ ⁻¹)	$\Delta G_f^0 \equiv \bar{G}^0$ (кДж· МОЛЬ ⁻¹)	$\Delta G_f^0 \equiv \bar{G}^0$ (Активність 1 М, аq) кДж·К ⁻¹ ·МОЛЬ ⁻¹
НСООН (ж)				
Фумарат ⁻ (aq)	–	–	–	–604,21
Фумарова кислота транс-(=СНСООН) ₂ (ТВ)	–811,07	166,1	–653,67	–646,05
α-D-Галактоза С ₆ Н ₁₂ О ₆ (ТВ)	–1285,37	205,4	–919,43	–924,58
α -D-Глюкоза С ₆ Н ₁₂ О ₆ (ТВ)	–1274,4	212,1	–910,52	–917,47
L-Глутамат ^{+ - -} (aq)	–	–	–	–694,00
L- Глутамінова кисло- та С ₅ Н ₉ NO ₄ (ТВ)	–1009,68	118,20	–731,28	–722,70
Гліцерин НО- СН ₂ СНОНСН ₂ ОН (р)	–668,6	204,47	–477,06	–488,52
Гліцин Н ₂ СН ₂ СООН (ТВ)	–537,2	103,51	–377,69	–379,9
Гліцил-гліцин С ₄ Н ₈ Н ₂ О ₃ (ТВ)	–745,25	189,95	–490,57	–
Гуанін С ₅ Н ₅ Н ₅ О (ТВ)	–183,93	160,2	47,40	–
L-Ізолейцин С ₆ Н ₁₃ NO ₂ (ТВ)	–638,1	207,99	–347,15	
Лактат ⁻ (aq)	–	–	–	–517,812–
L-молочна кислота СН ₃ СНОНСООН (ТВ)	–694,08	142,26	–522,92	–
β-Лактоза С ₁₂ Н ₂₂ О ₁₁ (ТВ)	–2236,72	386,2	–1566,99	–1569,92
L-лейцин С ₆ Н ₁₃ NO ₂ (ТВ)	–646,8	211,79	–357,06	–353,09
Малеїнова кислота цис-(=СНСООН) ₂ (ТВ)	–790,61	159,4	–631,20	–
Метанол СН ₃ ОН (р)	–238,57	126,8	–166,23	–175,23
L-метіонін С ₅ Н ₁₁ NO ₂ S (ТВ)	–758,6	231,08	–505,76	–
Щавлева кислота (-СООН) ₂ (ТВ)	–829,94	120,08	–701,15	–
Оксалоацетат ⁻ (aq) С ₄ Н ₂ О ₅	–	–	–	–797,18
L- Фенілаланін С ₉ Н ₁₁ О ₂ (ТВ)	–466,9	213,63	–211,59	–
Піруват ⁻ (aq)	–	–	–	–474,33

	$\Delta H_f^0 \equiv \bar{H}^0$ (кДж·К ⁻¹ · ·моль ⁻¹)	\bar{S}^0 (Дж·К ⁻¹ · ·моль ⁻¹)	$\Delta G_f^0 \equiv \bar{G}^0$ (кДж· моль ⁻¹)	$\Delta G_f^0 \equiv \bar{G}^0$ (Активність 1 М, аq) кДж·К ⁻¹ · моль ⁻¹
Піровиноградна кислота CH ₃ COCOОН (ж)	-584,5	179,5	-463,38	-
L-Серин НОСН ₂ СНН ₂ СООН (ТВ)	-726,3	149,16	-509,19	-
Сукцинат ²⁻ (aq)	-	-	-	-690,23
Янтарна кислота (-СН ₂ СООН) ₂ (ТВ)	-940,90	175,7	-747,43	-746,22
Сахароза С ₁₂ Н ₂₂ О ₁₂ (ТВ)	-2222,1	360,2	-1544,65	-1551,76
L-Триптофан С ₁₁ Н ₁₂ Н ₂ О(ТВ)	-415,0	251,04	-199,41	-
L-Тирозин С ₉ Н ₁₁ НО ₃ (ТВ)	-671,5	214,01	-385,68	-370,83
Сечовина NH ₂ CONH ₂ (ТВ)	-333,17	104,60	-197,15	-203,84
L-Валин С ₅ Н ₁₁ НО ₂ (ТВ)	-617,98	178,86	-358,99	-
<p>* Стандартні термодинамічні величини при 25°C (298 К) і тиску 1 атм. Величини наведені для іонів в водному розчині при активності 1 за шкалою молярності. Наведені значення стандартних ентальпій утворення ΔH_f^0, ентропії S^0 і стандартної вільної енергії утворення Гіббса ΔG_f^0. Позначення: (г) - газ, (р) - рідина, (ТВ) - тверда речовина.</p> <p>Джерела:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. D.K. Still, E.F. Westrum, Jr., and G.C. Sinke. The Chemical Thermodynamics of Organic compounds, Jom Wigley, New York (1969). 2. J.T. Edsall and Wyman. Biophysical Chemistry, Vol. 1, Academic Press, New York (1958). 				

Таблиця 2. Термодинамічні функції біохімічних конформаційних переходів і нековалентних реакцій, виміряні при кімнатній температурі і нейтральному рН

Перехід або нековалентна реакція	ΔH^o (кДж· моль ⁻¹)	ΔS^o (Дж·К ⁻¹ · моль ⁻¹)	Посилання*
Перехід спіраль – клубок полі-L-глутамату в 1,0 М розчині КСl	4,5/на амід	-	а
Денатурація лізоциму	~450	-	а

Перехід або нековалентна реакція	ΔH° (кДж · моль ⁻¹)	ΔS° (Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹)	Посилання*
Перехід від дволанцюгової структури до одноланцюгової у 1 М розчині NaCl	~ 40/на пару оснований	~ 104/на пару оснований	b
Перехід подвійна спіраль — одноланцюгова структура в 1 М розчині NaCl	~ 35/на пару оснований	~ 88/на пару оснований	b
Несостиковані основи поліаденилової кислоти у 0,1 М розчині KCl	~ 36/на нуклеотид	~ 113/на нуклеотид	a
Зв'язування Mg– АТФ тетрагідрофолатсинтезазою	31	182	c
Зв'язування нетропсину поли dA • поли dT	-9,2	141	b

a) G.D. Fasman ed. Handbook of Biochemistry and Molecular Biology. Vol. 1. 3d ed. (Cleveland; CRC Press, 1976).

b) Landolt –Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology, Group VII, Biophysics, vol 1d Nucleic Acids (1990).

c) N.P.Curthoys and C. Rabinowitz. J. Biol. Chem.–1971.–v. 246.–p. 6942.

Таблиця 3. Величини стандартної вільної енергії для реакцій процесу метаболізму глюкози при 25 °С і рН 7

Реакції	$\Delta G^{0'}$ (кДж · моль ⁻¹)
D-глюкоза + АТФ → D-глюкозо-6-фосфат + АДФ	-16,7
D-глюкозо-6-фосфат → D-фруктозо-6-фосфат	+ 1,7
D-фруктозо-6-фосфат+АДФ → D-фруктозо-1,6-дифосфат +АДФ	-14,2
Фруктозо-1,6-дифосфат → дигідроксиацетон фосфат + гліцальдегід-3 –фосфат	+23,8
Дигідроксиацетон фосфат → гліцеральдегід-3-фосфат	+7,5
Гліцеральдегід-3-фосфат + фосфат + NAD ⁺ → 1,3-дифосфогліцерат + NADH + H ⁺	+6,3
1,3 -дифосфогліцерат + АДФ → 3-фосфогліцерат + АТФ	-18,8
3 -фосфогліцерат → 2-фосфогліцерат	+4,6
2-фосфогліцерат → фосфоенолпіруват + H ₂ O	+1,7
2- фосфоенолпіруват + АДФ → піруват + АТФ	-31,4
Піруват + NADH + H ⁺ → лактат + NAD ⁺	-25,1
Піруват → ацетальдегід + CO ₂	-19,8
Ацетальдегід + NADH + H ⁺ → етанол + NAD ⁺	-23,7

Таблиця 4. Вільна енергія гідролізу деяких фосфорильованих сполук

Сполука	Рівняння реакції	ΔE^0 кДж/моль
Фосфоенолпіруват	phosphoenolpyruvate + H ₂ O → pyruvate + P _i	-61,9
Карбомоїлфосфат		-12,3
Ацетилфосфат		-10,3
Креатинфосфат		-10,3
Пірофосфат		-8,0
АТФ (до АДФ)	ATP + H ₂ O → ADP + P _i	-30,3
Глюкозо-1-фосфат		-5,0
Глюкозо-6-фосфат	glucose-6-phosphate + H ₂ O → glucose + P _i	-13,8
Гліцерол-3-фосфат		-2,2
Ацетил-СоА		-7,5
1,3 бифосфоглицерат	1,3-bisphosphoglycerate + H ₂ O → 3- phosphoglycerate + P _i	-54,5
АМР	5'-AMP + H ₂ O → adenosine + P _i	-9,6
Естерний зв'язок		-19
Глікозидний зв'язок		-16
Амідний зв'язок		-15

Таблиця 5. Стандартні окисно-відновні потенціали деяких біологічних реакцій при 289,15 К (рН 7)

Система	Реакція напівелементу	E^0 , В
O ₂ /H ₂	O _{2(газ)} + 4H ⁺ + 4 e ⁻ → H ₂ O	+0,816
Cu ²⁺ /Cu ⁺ гемоціанін	Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu ⁺	+0,540
Цитохром ³⁺ /цитохром ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+0,365
Цитохром а ³⁺ /цитохром ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+0,29
Цитохром с ³⁺ /цитохром с ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+0,254
Fe ³⁺ /Fe ²⁺ гемоглобін	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+0,17
Fe ³⁺ /Fe ²⁺ міоглобін	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+0,046
Фумарат/сукцинат	⁻ OOCCH=CHCOO ⁻ + 2H ⁺ + 2 e ⁻ → ⁻ OOCCH ₂ CH ₂ COO ⁻	+0,031
МС/МСН ₂	MB + 2H ⁺ + 2 e ⁻ → MBH ₂	+0,011

Оксалоацетат/малат	$\text{OOC-COCH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	-0,166
Піруват/лактат	$\text{CH}_3\text{COCO}^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHONCOO}^-$	-0,185
Оцтовий альдегід/етанол	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-0,197
ФАД/ФАДН ₂	$\text{ФАД} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ФАДН}_2$	- 0,219
НАД/НАДН	$\text{НАД}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{НАДН} + \text{H}^+$	- 0,320
НАДФ ⁺ /НАДФН	$\text{НАДФ} + \text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{НАДФН} + \text{H}^+$	-0,324
СО ₂ /форміат	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^-$	-0,42
Н ⁺ /Н ₂	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	- 0,421
Феррордоксин	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	- 0,432
Ацетат/піруват	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COCO}^- + \text{H}_2\text{O}$	- 0,70
Глутатіон відновл/Глутатіон окисл	$2\text{GSH} \rightarrow \text{GSSG} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$	-0,23

Таблиця 6. Стандартна свободна енергія утворення деяких сполук

Сполука	$\Delta G^{\circ'}$, кДж/моль	Сполука	$\Delta G^{\circ'}$, кДж/моль
Acetaldehyde	139.7	Glyceraldehyde-3-phosphate ²⁻	1285.6
Acetate	369.2	H ₂ O	237.2
Acetyl-CoA	374.1	Isocitrate ³⁻	1160.0
cis-Aconitate ³⁻	920.9	α-Ketoglutarate ²⁻	798.0
CO ₂ (aq)	386.2	Lactate	516.6
Citrate 3-	1166.6	Malate ²⁻	845.1
Dihydroxyacetone-phosphate ²⁻	1293.2	OH ⁻	157.3
Ethanol	181.5	Oxaloacetate	797.2

Fructose	915.4	Phosphoenolpyruvate	1269.5
Fructose-6-P ²⁻	1758.3	2-Phosphoglycerate ³⁻	1285.6
Fructose-1,6-bisP ⁴⁻	2600.8	3-Phosphoglycerate 3-	1515.7
Fumarate ²⁻	604.2	Pyruvate	474.5
Glucose	917.2	Succinate ²⁻	690.2
Glucose-6-P ²⁻	1760.2	Succinyl-CoA	686.7