

ТЕРМОДИНАМИКА ЖИВОГО ОБЪЕКТА. ОСНОВЫ БИОЭНЕРГЕТИКИ

Лекция 2

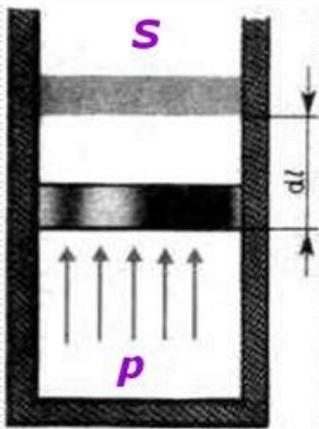
1. Количество теплоты и теплообмен

- **Теплообмен** - процесс передачи внутренней энергии от одного тела к другому **без совершения работы** (без изменения объема).
- **Количество теплоты Q** – это количество энергии, передаваемое системе внешними телами при теплообмене.
 - Сообщение системе теплоты Q не связано с макроскопическими перемещениями тел системы.
 - **Изменение внутренней энергии** при теплообмене состоит в том, что отдельные молекулы более нагретого тела в процессе неупругих столкновений **передают часть своей кинетической энергии** молекулам менее нагретого тела.
- Существует три вида **теплообмена**: теплопроводность, конвекция, излучение.
- **Теплопроводность** – это процесс теплообмена между телами при их непосредственном контакте, обусловленный хаотическим движением частиц тела.
- **Конвекция** - процесс переноса энергии, который осуществляется перемещением слоев жидкости и газа от места с более высокой температурой к месту с более низкой температурой. Конвекция наблюдается только в жидкостях и газах.
- **Излучение** - перенос энергии от одного тела к другому (а также между частями одного и того же тела) путем обмена электромагнитным излучением, т.е. теплообмен, обусловленный процессами испускания, распространения, рассеяния и поглощения электромагнитных волн.
 - **Передача энергии излучением** может осуществляться **при отсутствии** материальной среды, разделяющей поверхности теплообмена, т.е. в полном вакууме.

Работа и внутренняя энергия

- Внутреннюю энергию можно также изменить путем **совершения работы**. Передача внешними телами энергии в форме работы сопровождается макроскопическими перемещениями внешних тел.
- Например:
 1. Если внешняя сила **вызывает деформацию тела**, то при этом изменяются расстояния между частицами, из которых оно состоит, а следовательно, **изменяется потенциальная энергия** взаимодействия частиц.
 - При неупругих деформациях, кроме того, изменяется температура тела, то есть изменяется кинетическая энергия теплового движения частиц.
 - Но при деформации тела совершается работа, которая и является **мерой изменения внутренней энергии тела**.
 2. Внутренняя энергия тела изменяется также при его **неупругом соударении** с другим телом.
 - При неупругом соударении тел их кинетическая энергия уменьшается, она превращается во внутреннюю.
 - **Мерой изменения кинетической энергии** тела, согласно теореме о кинетической энергии, является **работа действующих сил**.
 3. Изменение внутренней энергии тела происходит **под действием силы трения**, поскольку, как известно из опыта, трение всегда сопровождается изменением температуры трущихся тел.
 - Работа силы трения может служить **мерой изменения внутренней энергии**.

Работа термодинамической системы



- Рассмотрим термодинамическую систему, для которой механическая энергия **не изменяется**, а изменяется лишь её внутренняя энергия.
- Допустим, что некоторая система (газ, заключённый в цилиндр под поршнем), обладая внутренней энергией U_1 , получила некоторое **количество теплоты** Q_1 , и перейдя в новое состояние, которое характеризуется внутренней энергией U_2 совершила работу A над внешней средой.
 - Количество теплоты Q_1 считается **положительным**, когда оно **подводится** к системе,
 - а работа A – **положительной**, когда система совершает её **против** внешних сил.
- Определим в общем виде **внешнюю работу**, совершаемую газом при малом изменении его объёма.
- Пусть газ заключён в цилиндрический сосуд, закрытый плотно пригнанным легко скользящим поршнем. Если по каким – либо причинам газ **станет расширяться**, он будет перемещать поршень и **совершать над ним работу**.

Элементарная работа dA , совершаемая газом при перемещении поршня на отрезок dl :

$$dA = Fdl$$

где $F = pS$ – сила давления, с которым газ действует на поршень

Произведем замену:

$$dA = pSdl = pdV$$

Тогда
работа

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} dA = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

Первое начало термодинамики

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} dA = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Выражение справедливо при любых изменениях объёма твёрдых, жидких и газообразных тел.

- В соответствии с законом сохранения энергии **при любом способе перехода** системы из одного состояния в другое **изменение внутренней энергии ΔU будет одинаковым.**
- Это изменение будет равно разности между количеством теплоты Q , полученной системой, и работой A , совершенной системой против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A$$

- **Первое начало термодинамики:** теплота Q , сообщаемая системе, расходуется на изменение её внутренней энергии ΔU и на совершение ею работы A против внешних сил.
- В дифференциальной форме первое начало термодинамики имеет вид:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

- Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение её внутренней энергии равно **нулю** ($\Delta U=0$).
- Тогда согласно первому началу термодинамики $A=Q$, т.е. **невозможен вечный двигатель первого рода** – периодически действующий двигатель, **который совершал бы большую работу**, чем сообщённая ему извне энергия.

2. Теплоемкость. Виды теплоемкостей

- **Теплоёмкость тела** - величина, равная количеству теплоты Q , которое нужно сообщить телу, чтобы **повысить** его температуру **на один Кельвин**.
- Если при сообщении телу количества теплоты dQ , его температура повышается на dT , то **его теплоемкость** равна:

- Единица измерения теплоёмкости в СИ: [Дж/К]

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

- Из определения следует, что **теплоемкость тела будет зависеть** от химического состава, массы, температуры, а также **от вида процесса**, определяющего изменение состояния тела при сообщении ему теплоты dQ .
- **Теплоёмкость моля вещества = молярная теплоёмкость** – величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания **одного моля** вещества на один Кельвин:

$$C^M = \frac{dQ}{\nu dT} \quad [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$$

- **Удельная теплоёмкость** – это теплоёмкость единицы массы вещества – величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания **одного килограмма** вещества на один Кельвин:

$$c^{\nu\delta} = \frac{dQ}{m dT} \quad [\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})]$$

- Получим связь между молярной и удельной теплоёмкостями одного и того же вещества:

$$\frac{C^M}{c^{\nu\delta}} = \frac{m}{\nu}$$



$$C^M = c^{\nu\delta} M$$

где M – молярная масса вещества

Теплоемкости при постоянных V и p

- Величина теплоёмкости **зависит от условий**, при которых происходит нагревание тела.
- Если нагревание происходит при постоянном объёме ($V=const$ – изохорный процесс), то **теплоёмкость** называется **теплоёмкостью при постоянном объёме** и обозначается:

$$C_V^M = \left(\frac{dQ}{\nu dT} \right)_{V=const}$$

Молярная теплоёмкость при постоянном **объёме**

и

$$c_V^{уд} = \left(\frac{dQ}{m dT} \right)_{V=const}$$

Удельная теплоёмкость при постоянном **объёме**

- Если нагревание происходит при постоянном давлении ($p=const$ – изохорный процесс), то **теплоёмкость** называется **теплоёмкостью при постоянном давлении** и обозначается:

$$C_p^M = \left(\frac{dQ}{\nu dT} \right)_{p=const}$$

Молярная теплоёмкость при постоянном **давлении**

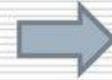
и

$$c_p^{уд} = \left(\frac{dQ}{m dT} \right)_{p=const}$$

Удельная теплоёмкость при постоянном **давлении**

3. Применение 1-го начала термодинамики в изопроцессах

1. Изохорический процесс $V = const$



$$\frac{p}{T} = const$$



Изопроцесс

- Если газ нагревается или охлаждается при постоянном объёме, то $dV=0$ и работа внешних сил **равна нулю**:

$$\delta A = p dV = 0 \Rightarrow A_{12} = \int_1^2 \delta A = 0$$

Сообщаемая газу извне теплота Q пойдёт только на увеличение его внутренней энергии.

$$\delta Q = dU + \delta A \Rightarrow \delta Q = dU$$

$$\text{Но } C_V^M = \left(\frac{dQ}{v dT} \right)_{V=const} \Rightarrow C_V^M = \frac{dU}{v dT} \Rightarrow dU = v C_V^M dT$$

Молярная теплоёмкость при постоянном **объёме**

Изменение внутренней энергии газа:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V^M v dT$$

Теплоемкости при **изохорическом** процессе

Изопроцесс

$$V = const$$

$$\frac{p}{T} = const$$

Если $C_V^M = const$ (для идеального газа справедливо)

$$\Delta U = \nu C_V^M \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V^M \nu (T_2 - T_1)$$

Получим выражения для молярной и удельной теплоемкостей идеального газа **при постоянном объеме.**

Вспомним, что для идеального газа изменение внутренней энергии **зависит от** количества степеней свободы i :

$$dU = \frac{i}{2} \nu R dT$$

Тогда **молярная теплоёмкость** при постоянном **объёме**

$$C_V^M = \frac{dU}{\nu dT} = \frac{i}{2} \frac{\nu R dT}{\nu dT} = \frac{i}{2} R$$

Удельная **теплоёмкость** при постоянном **объёме**

$$c_V^{уд} = \frac{C_V^M}{M} = \frac{i}{2} \frac{R}{M}$$

Применение 1-го начала термодинамики в изопроцессах

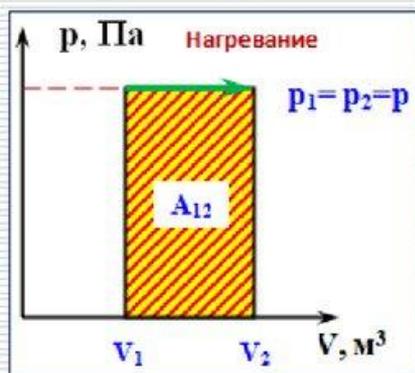
2. Изобарический процесс

$$p = const \rightarrow \frac{V}{T} = const$$

Изопроцесс

□ Работа при **ПОСТОЯННОМ** давлении:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = pV_2 - pV_1 = \nu RT_2 - \nu RT_1 = \nu R(T_2 - T_1)$$



1-е начало термодинамики в данном случае:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

$$C_p^M = \left(\frac{dQ}{\nu dT} \right)_{p=const}$$

Молярная теплоёмкость при постоянном давлении

$$C_p^M \nu dT = dU + p dV$$

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

Продифференцируем при $p=const$:

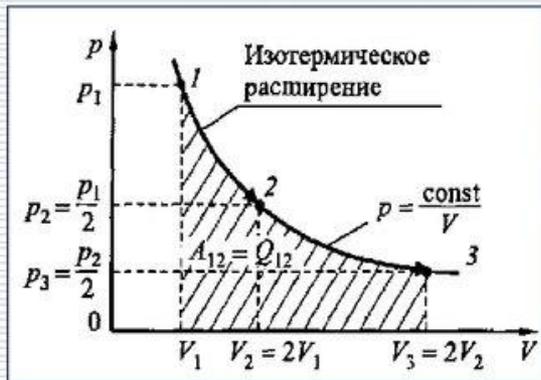
$$p dV = \nu R dT$$

уравнение состояния идеального газа или уравнение Менделеева – Клапейрона.

$$C_p^M \nu dT = \frac{i}{2} \nu R dT + \nu R dT$$

Применение 1-го начала термодинамики в изопроцессах

3. Изотермический процесс $T = const \Rightarrow pV = const$



Изопроцесс

□ Работа равна:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$pV = \frac{m}{M} RT$$



$$p = \frac{\nu RT}{V}$$

из уравнения Менделеева-Клапейрона

Работа при **постоянной** температуре:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V} = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

где

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

из уравнения Бойля-Мариотта

Тогда $A_{12} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$

1-е начало термодинамики в данном случае:

$\delta Q = dU + \delta A$ где $dU = 0$ так как **температура не изменялась**

$\delta Q = \delta A$



$$Q_{12} = A_{12} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Теплоемкости при изобарическом процессе

Изопроцесс

$$p = \text{const}$$

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

Получим выражения для молярной и удельной теплоемкостей идеального газа **при постоянном давлении**.

$$C_p^M v dT = \frac{i}{2} v R dT + v R dT$$

$$C_p^M = \frac{ivRdT + 2vRdT}{2vdT} = \frac{i+2}{2} R$$

$$C_p^M = \frac{i+2}{2} R$$

Удельная теплоёмкость при **постоянном давлении**:

$$c_p^{уд} = \frac{C_p^M}{M} = \frac{i+2}{2} \frac{R}{M}$$

Тогда **молярная теплоёмкость** при постоянном **давлении**

$$C_p^M = \frac{i+2}{2} R = \frac{i}{2} R + R = C_v^M + R$$

$$C_p^M = C_v^M + R$$

Вывод: Молярная теплоемкость C_p газа в процессе с постоянным давлением **всегда больше** молярной теплоемкости C_v в процессе с постоянным объемом

Мы получили **формулу Майера для молярных теплоемкостей**

4. Адиабатический процесс

- **Адиабатический процесс** - процесс, протекающий без теплообмена с окружающей средой. Подведённое к телу количество теплоты: $Q=0$ или $\delta Q=0$.
- Определим **уравнение состояния** - уравнение, связывающее параметры идеального газа при адиабатическом процессе.
- Первое начало термодинамики можно записать в следующем виде:

$$\delta Q = dU + \delta A \Rightarrow \delta A = -dU \quad \text{где} \quad \delta A = pdV$$

Вывод: Работа газа при адиабатическом процессе происходит за счет убыли внутренней энергии.

Учтем, что: $dU = \nu C_V^M dT \Rightarrow pdV = -\nu C_V^M dT$

давление из уравнения Менделеева-Клапейрона

$$p = \frac{\nu RT}{V} \Rightarrow -\nu C_V^M dT = \nu RT \frac{dV}{V}$$

$$-C_V^M dT = RT \frac{dV}{V}$$

Разделим переменные T и V : $\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V^M} \frac{dV}{V}$

Возьмем определенный интеграл:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V^M} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_V^M} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_V^M} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4. Адиабатический процесс -2

$$C_p^M = C_V^M + R$$

формула
Майера

□ Зная формулу Майера, преобразуем отношение:

$$\frac{R}{C_V^M} = \frac{C_p^M - C_V^M}{C_V^M} = \frac{C_p^M}{C_V^M} - 1 = \gamma - 1$$

где γ - адиабатическая постоянная

$$\gamma = \frac{C_p^M}{C_V^M} = \frac{\frac{i+2}{2}R}{\frac{i}{2}R} = \frac{i+2}{i}$$

Тогда

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Избавимся от логарифмов – то, что перед логарифмом есть показатель степени логарифма:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = const$$

Один из видов записи уравнения Пуассона

2. Уравнение Пуассона – формула адиабатического процесса

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = const$$

- Перейдём от этого уравнения к уравнению в переменных p, V

Из уравнения Менделеева-Клапейрона температура T :

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow T = \frac{pV}{\nu R} \quad \text{где в знаменателе константы}$$

Тогда $\frac{pV}{\nu R} V^{\gamma-1} = const \Rightarrow \frac{pV^\gamma}{\nu R} = const \Rightarrow pV^\gamma = const$

Основной вид записи уравнения Пуассона

- Перейдём от этого уравнения к уравнению в переменных p, T

Из уравнения Менделеева-Клапейрона объем V : $V = \frac{\nu RT}{p}$

$$pV^\gamma = const \Rightarrow p \left(\frac{\nu RT}{p} \right)^\gamma = const \Rightarrow p \left(\frac{T}{p} \right)^\gamma = const$$

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = const$$

Третий из видов записи уравнения Пуассона

Работа газа при адиабатическом процессе

- **Адиабатический процесс** - процесс, протекающий без теплообмена с окружающей средой. Подведённое к телу количество теплоты: $Q=0$ или $\delta Q=0$: $\delta A = -dU$

Учтем, что: $dU = \nu C_V^M dT \Rightarrow \delta A = -\nu C_V^M dT$

Возьмем
определенный
интеграл:

$$A_{12} = \int_{T_1}^{T_2} -\nu C_V^M dT \Rightarrow A_{12} = -\nu C_V^M \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$A_{12} = -\nu C_V^M (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_V^M (T_1 - T_2) \quad \text{где} \quad C_V^M = \frac{R}{\gamma - 1}$$

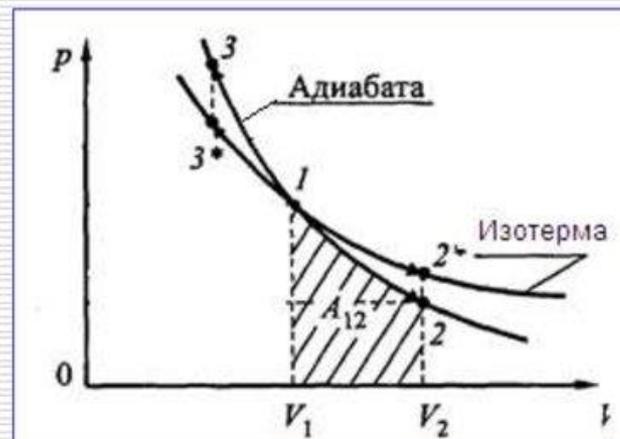
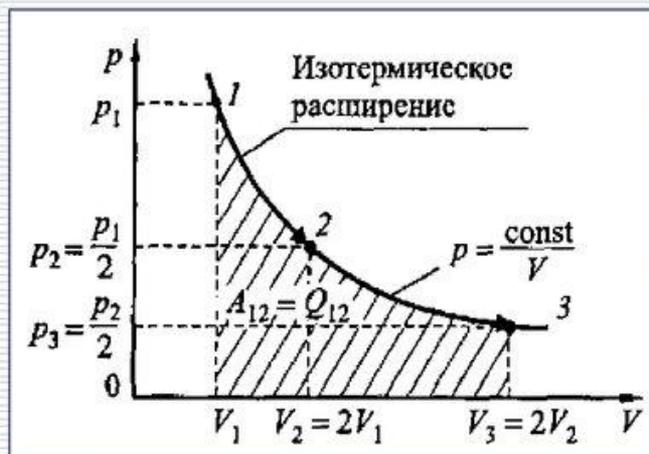
Учтем, что: $TV^{\gamma-1} = const \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}}$

$$A = \nu \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \Rightarrow A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона температура T_1 :

$$\nu RT_1 = p_1 V_1$$

Сравнение изотермического и адиабатического процессов



Изотермический процесс

Адиабатический процесс

$T = const$

Изопроцесс

$Q=0$

Квазистационарный процесс

$pV = const$

$pV^\gamma = const$

Уравнение Пуассона

Закон Бойля-Мариотта

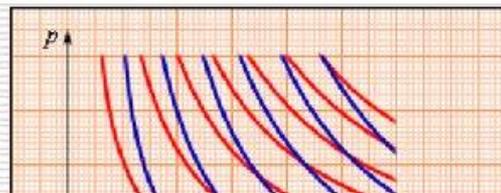


График адиабаты более крутой, чем изотермы



Подитожим для всех процессов

1-е начало термодинамики $Q = \Delta U + A$	Изохорный процесс $V = \text{const}$	Изобарный процесс $p = \text{const}$	Изотермический процесс $T = \text{const}$	Адиабатический процесс $Q = 0$
Работа A	ноль	$A = \nu R \Delta T$	$A = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}$ $A = \nu R T \ln \frac{p_1}{p_2}$	$A = \nu \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$ $A = \frac{pV_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$
Изменение внутренней энергии ΔU	$\Delta U = \nu C_V^M \Delta T$	$\Delta U = \nu C_V^M \Delta T$	ноль	$\Delta U = \nu \frac{RT_1}{1 - \gamma} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$ $\Delta U = \frac{pV_1}{1 - \gamma} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$
Теплота Q	$Q = \nu C_V^M \Delta T$ $Q = \nu \frac{i}{2} R \Delta T$	$Q = \nu C_p^M \Delta T$ $Q = \nu \frac{i + 2}{2} R \Delta T$	$Q = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}$ $Q = \nu R T \ln \frac{p_1}{p_2}$	ноль

3. Политропические (политропные) процессы

- Рассмотренные изохорный, изобарный, изотермический и адиабатический процессы происходят **при постоянной теплоёмкости**.

Политропический процесс - процесс, при котором теплоёмкость тела остаётся постоянной: $C = \text{const}$.

Уравнение политропы для идеального газа:

$$pV^n = \text{const} \quad \text{где}$$

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$$

Показатель политропы

При $n = \gamma$ уравнение переходит в **уравнение адиабаты**:

$$pV^\gamma = \text{const}$$

При $n = 0$ ($C^M = C_p^M$) - в уравнение **изобары**: $p = \text{const}$



$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

При $n = 1$ ($C^M = \infty$) - в уравнение **изотермы**:

$$pV = \text{const}$$

При $n = \infty$ ($C^M = C_v^M$) - в уравнение **изохоры**:

$$V = \text{const}$$



$$\frac{p}{T} = \text{const}$$

Работа при политропическом (политропном) процессе

- Выразим давление p через объем V :

$$pV^n = \text{const} \Rightarrow pV^n = p_1V_1^n = p_2V_2^n \quad \text{где } p \text{ и } V - \text{давление и объем в любом промежуточном состоянии}$$

p_1, V_1 и p_2, V_2 – значения давления и объема газа соответственно в начальном и конечном состояниях

Отсюда $p = \frac{p_1V_1^n}{V^n}$ Тогда работа: $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}$

- Для случая, когда $n \neq 1$, интеграл равен:

$$A = p_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{p_1V_1^n}{n-1} \left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right) = \frac{p_1V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

Для адиабаты

Для политропы

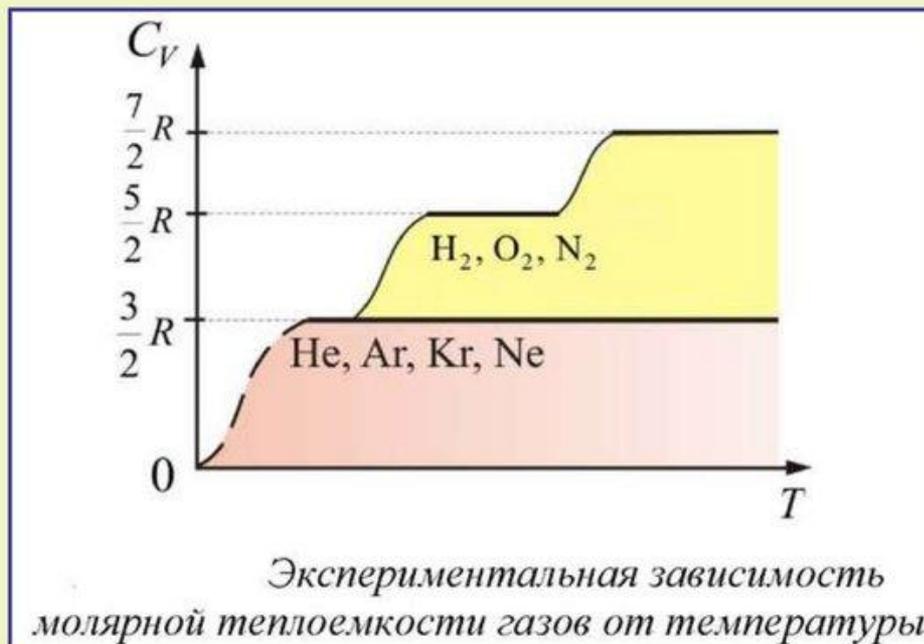
По зако

$$A = \frac{p_1V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

$RT_1 \Rightarrow$

$$A = \nu \frac{RT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

Объяснение зависимости молярной теплоемкости от температуры



- ❑ Но энергия колебаний молекулы водорода велика, поэтому **при комнатной температуре** молекулы находятся в подавляющем большинстве на нижнем колебательном уровне, и колебательная степень свободы оказывается "**вымороженной**".
- ❑ Из-за этого теплоемкость водорода при комнатной температуре близка к $5R/2$, и лишь при температурах **свыше 5000 К** все степени свободы эффективно возбуждены и теплоемкость подходит к теоретической $7R/2$.
- ❑ При понижении температуры до **80 К** вымораживаются и вращательные степени свободы, и теплоемкость водорода падает до $3R/2$.
- ❑ Аналогичные явления наблюдаются также в жидкостях и твердых телах.

1. Понятие свободной энергии, энтальпии и энтропии. Первое и второе начала термодинамики.
2. Направление процесса, сопряженные реакции, механизмы, обеспечивающие протекание сопряженных реакций.
3. Стационарное состояние неравновесной системы, теорема Пригожина, принцип Онзагера, гомеостаз.

Термодинамика – наука, изучающая наиболее общие законы превращения различных видов энергии в системе.

Под термодинамической системой понимают часть пространства, ограниченную (условно) поверхностью (оболочкой), при этом размеры частиц, составляющих систему, должны быть существенно меньше самой системы

Различают 3 типа систем:

Изолированная – не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Замкнутая (закрытая) – обменивается с окружающей средой только энергией.

Открытая – обменивается с окружающей средой и веществом, при которой возможен хотя бы один из следующих типов взаимодействий.

1. Механическое взаимодействие – взаимодействие, при котором одна система совершает работу над другой системой с помощью механических, электромагнитных или иных сил.

2. Тепловое взаимодействие – взаимодействие, которое приводит к изменению энергии и происходит в форме передачи теплоты посредством теплопроводности или тепловой радиации.

3. Материальное взаимодействие – взаимодействие, которое приводит к обмену веществом между двумя системами, например взаимодействие через полупроницаемую мембрану или поверхность тела человека

Совокупность всех значений термодинамических параметров, необходимых для описания системы, определяет термодинамическое состояние. Различают термодинамику равновесных систем (классическую, равновесную) и термодинамику неравновесных систем (линейную и нелинейную).

Равновесным называется такое состояние системы, когда ее параметры не меняются с течением времени. Интенсивные параметры одинаковы во всех точках системы, т.е. градиенты этих параметров отсутствуют.

Неравновесным называется такое состояние системы, когда ее параметры меняются с течением времени. Интенсивные параметры различны в разных точках системы, т.е. имеются градиенты этих параметров.

Функцией состояния называется такая физическая характеристика системы, изменение которой при переходе системы из одного состояния в другое определяется значениями параметров начального и конечного состояний и не зависит от того, каким образом совершается этот переход. Функциями состояния являются внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, свободная энергия Гельмгольца, термодинамический потенциал Гиббса, химический и электрохимический потенциалы.

Уравнением состояния называется функциональное соотношение между термодинамическими параметрами системы, находящейся в равновесии

Термодинамические процессы – это процессы обмена энергией и веществом или переход энергии из одной формы в другую. Они бывают *обратимые и необратимые*.

Процесс называется обратимым, если он может быть проведен в обратном направлении, причем система будет проходить в обратном порядке через те же состояния, что и в прямом процессе; в противном случае процесс называется необратимым.

При обратимом процессе переход от начального к конечному состоянию, и наоборот, не требует дополнительных затрат энергии. Энергия переходит из одного вида к другому без потерь. Характеризует идеальные процессы.

При необратимом процессе переход от конечного состояния к начальному требует дополнительных затрат энергии, так как процессы идут с частичными потерями энергии в виде тепла. Характеризует реальные процессы.

Равновесный, или квазистатический термодинамический процесс происходит в том случае, если внешние условия изменяются так медленно, что в любой момент времени систему можно считать равновесной.

Обратимые процессы являются квазистатическими, но обратное утверждение не всегда верно. Например, бесконечно медленное расширение газа в пустоту является квазистатическим, но необратимым процессом. Все реальные процессы необратимы; обратимые процессы являются физической идеализацией.

Живая система представляет собой объект диаметрально противоположный обычным объектам классической термодинамики: это – неравновесная открытая система с необратимыми процессами.

Действительно, в основе энергетики живых систем лежит экзотермическая реакция окисления глюкозы: $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 = 6 CO_2 + 6 H_2O + Q_0$ (2,86 МДж/М) (1)

Часть выделенной в организме энергии используется для совершения полезной работы. КПД её преобразования в тепловом цикле лимитируется

теоремой Карно:

$$\eta \leq (T_1 - T_2) / T_1$$

T_1 – температура нагревателя,

T_2 – температура холодильника в абсолютной шкале

Перепад температуры в организме не превышает 10^0C . Следовательно, $\eta \leq 1/300 = 0,3 \%$. А фактически измеренный η для мышечного аппарата $\approx 50 \%$! Вот первое проявление разрыва между развитым аппаратом классической термодинамики и потребностью физики живых систем.

Значит живой организм работает не по принципу тепловой машины, η в данном случае лимитируется другими соотношениями. !!!

Всякий же переход свободной энергии реакции (1) в тепло – это безвозвратная потеря свободной энергии, ибо обратное преобразование тепловой энергии в работу действительно лимитируется очень жесткими условиями

Живая система, в отличие от неживых машин и механизмов, состоит не из твердых, а из мягких частей, в значительной части из жидкости, т.е. из большого числа слабо связанных частиц, и имеет огромное число внутренних степеней свободы. Описать поведение такой системы методами динамики, решая уравнения движения для огромного числа частиц N , практически невозможно. Причиной перехода системы из динамически определённой к стохастической является не большое число её степеней свободы, а неустойчивость индивидуальных траекторий движения по отношению к бесконечно малым внешним возмущениям.

К сожалению, многие биологические объекты относятся к самым сложным промежуточным случаям, когда они не являются ни динамической, ни термодинамической системой. Однако, вероятно, большинство биологически важных макромолекул, молекулярных комплексов, таких, как ферменты, фрагменты рибосом, митохондрий, комплексы нуклеиновых кислот с белками, могут быть описаны как машины, (типа поршень и газ) в которых долгоживущие механические степени свободы соседствуют с быстро термолизуемыми подсистемами. Распределение энергии по степеням свободы в таких объектах зависит от того, на какие именно степени свободы поступает извне свободная энергия. Можно думать, что длительная эволюция отобрала молекулярные устройства, которые обеспечивают достаточно долгую жизнь отдельных «горячих» степеней свободы, успевающих использовать кванты энергии значительно большие kT на «полезные» акты прежде, чем они распределятся по

Термодинамическое определение энтропии

Понятие энтропии было впервые введено в 1865 году Рудольфом Клаузиусом. Он определил изменение энтропии термодинамической системы при обратимом процессе как отношение общего количества тепла к величине абсолютной

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Изотермический процесс

Для любой квазиравновесной термодинамической системы существует однозначная функция термодинамического состояния называемая энтропией, такая, что ее полный дифференциал

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

Квазистатический процесс

Статистическое определение энтропии: принцип Больцмана

В 1877 году Людвиг Больцман установил связь энтропии с вероятностью данного состояния. Позднее эту связь представил в виде формулы Макс Планк:

$$S = k \cdot \ln(\Omega)$$

$k = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана,

Ω - статистический вес состояния или число возможных микросостояний (способов), с помощью которых можно составить данное макроскопическое состояние

Энтропия согласно термодинамическому определению определена вплоть до произвольной аддитивной постоянной. Третье начало термодинамики позволяет определить её точнее: предел величины энтропии равновесной системы при стремлении температуры к абсолютному нулю полагают равным нулю.

Согласно статистическому определению, энтропия является функцией состояния, то есть не зависит от способа достижения этого состояния, а определяется параметрами этого состояния. Так как Ω может быть только натуральным числом, то энтропия Больцмана неотрицательна исходя из свойств логарифма

Изменение энтропии системы в результате химической реакции (ΔS) равно сумме

энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ.

Понимание энтропии как меры беспорядка:

$\Delta S_{\text{хр}} = \sum \Delta S^{\circ}_{\text{пр}} - \sum \Delta S^{\circ}_{\text{исх}}$
Мы думаем об «упорядоченных» системах как о системах, имеющих очень малую возможность конфигурирования, а о «беспорядочных» системах как об имеющих очень много возможных состояний

В химических системах энтропийному фактору действующему в направлении

дезагрегации частиц и рассеяния вещества, противостоит энтальпийный фактор ΔH ,

действующий в направлении агрегации частиц, реализации сил химической

Понятие энтальпии

Энтальпия, также *тепловая функция* и *теплосодержание* — термодинамический потенциал, характеризующий состояние системы в термодинамическом равновесии при выборе в качестве независимых переменных давления, энтропии и числа частиц. Проще говоря, **энтальпия** — это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенном **давлении**.

Энтальпия в данном состоянии представляет собой сумму внутренней энергии тела и работы, которую необходимо затратить, чтобы тело объёмом V ввести в окружающую среду, имеющую давление p и находящуюся с телом в равновесном состоянии.

Стандартным состоянием вещества называется его состояние в виде чистого вещества при давлении, равном нормальному атмосферному давлению (101,325 кПа или 760 мм рт.ст.) и температуре $T=298,15\text{К}$. Отнесенные к этим условиям изменения соответствующих величин называются стандартными изменениями и их обозначения снабжаются верхним индексом $^{\circ}$:

ΔH° — стандартное изменение энтальпии при химической реакции.

Стандартное изменение энтальпии химической реакции (тепловой эффект) равно

сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы

стандартных энтальпий образования исходных веществ.

$$\Delta H^{\circ}_p = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{пр.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{исх.вещ-в}}$$

Понятие свободной

Энергия Гиббса (“свободная энергия”) - **изобарно-изотермический потенциал, связанный с энтальпией и энтропией соотношением :**

$$G = H - TS , \text{ где } T - \text{ абсолютная температура.}$$

Для изобарно-изотермических процессов (**то есть процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении**) изменение энергии Гиббса равно:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия

Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$). Абсолютное значение разности $\Delta H - T\Delta S$ определяет движущую силу этого процесса

При низких температурах наиболее вероятно самопроизвольное протекание экзотермических реакций ($\Delta H < 0$), если при этом энтропия системы уменьшается. При высоких температурах, наиболее вероятно протекание реакций, сопровождающихся возрастанием энтропии, в том числе и эндотермических реакций.

Первое начало

Первый закон термодинамики является законом сохранения энергии. Он определяет энергетический баланс в закрытой системе. Существует несколько эквивалентных формулировок первого начала термодинамики:

- 1) В любой изолированной системе запас энергии остаётся постоянным.^[2]
- 2) Количество теплоты, полученное системой, идёт на изменение её внутренней энергии и совершение работы против внешних сил
- 3) Изменение внутренней энергии системы при переходе её из одного состояния в другое равно сумме работы внешних сил и количества теплоты, переданного системе, то есть, оно зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от способа, которым осуществляется этот переход.
- 4) Изменение полной энергии системы в квазистатическом процессе равно количеству теплоты, сообщённому системе, в сумме с изменением энергии, связанной с количеством вещества при химическом потенциале, и работы, совершённой над системой внешними силами и полями, за вычетом работы, совершённой самой системой против внешних сил.

$$\Delta U = Q - A + \mu \Delta N + A'$$

5) В дифференциальной форме первый закон термодинамики выглядит так:

$$dU = \delta Q \pm \delta A,$$

где Q и A – сообщенное тепло и совершаемая работа, не являются функциями состояния, так как это функции процесса, поэтому они не

Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики — физический принцип, накладывающий ограничение на направление процессов передачи тепла между телами. Является постулатом, не доказываемым в рамках термодинамики. Оно было создано на основе обобщения опытных фактов и получило многочисленные экспериментальные подтверждения.

Существуют несколько *эквивалентных* формулировок :

1. В циклически действующей тепловой машине невозможен процесс, единственным результатом которого было бы преобразование в механическую работу всего количества теплоты, полученного от единственного теплового резервуара (**Кельвина**)
2. Невозможен процесс, единственным результатом которого являлась бы передача тепла от более холодного тела к более горячему (**Клаузиуса**)¹
3. Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара (**Томсона**)
4. Любой самопроизвольный процесс может протекать в изолированной системе лишь в том случае, когда он характеризуется увеличением энтропии; в равновесии энтропия системы постоянна (Закон неубывания энтропии): $\Delta S \geq 0$.
5. На основе энергии Гиббса второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом: в изобарно-изотермических условиях ($p, T = \text{const}$) в системе самопроизвольно могут осуществляться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$). В состоянии равновесия энергия Гиббса системы не меняется ($G = \text{const}, \Delta G = 0$)

Применимость второго закона термодинамики для характеристики свойств биосистем

1. Второй закон т/д был сформулирован для характеристики изолированных систем. Реальные биологические системы являются открытыми.
2. Значение энтропии строго определено для равновесного состояния. Биосистемы в своем развитии проходят через целый ряд неравновесных состояний. Энтропия в открытой системе изменяется за счет процессов производства энтропии в самой системе и за счет обмена энтропией между системой и окружающей средой.

$$dS = dQ'/T + dQ/T$$

dQ'/T – тепло в самой системе

dQ/T – тепло, которым система может обмениваться со средой

$diS = dQ'/T$ – внутренний источник энтропии

$deS = dQ/T$ – внешний источник энтропии

$$dS = diS + deS$$

$diS > 0$ – необратимые процессы

$$dS/dt = diS/dt + deS/dt$$

Скорость изменения энтропии в системе равна сумме скорости продукции энтропии в самой системе и скорости обмена энтропией между системой и окружающей средой.

Скорость продукции энтропии в системе всегда больше 0, так как т/д процессы в ней необратимы.

Третье начало термодинамики

Третье начало термодинамики - закон термодинамики, сформулированный В. Нерстом в 1906 году (тепловой закон Нернста), согласно которому энтропия S любой системы стремится к конечному для неё пределу, не зависящему от давления, плотности или фазы, при стремлении температуры (T) к абсолютному нулю.

Макс Планк в 1911 году дал другую формулировку третьего начала термодинамики - как условие обращения в нуль энтропии всех тел при стремлении температуры к абсолютному нулю:



Формулировка Планка соответствует определению энтропии в статистической физике через термодинамическую вероятность (W) состояния системы $S = k \ln W$.
При абсолютном нуле температуры система находится в основном квантово-механическом состоянии, если оно невырожденно, для которого $W = 1$ (состояние реализуется единственным микрораспределением). Следовательно, энтропия S при $T = 0$ равна нулю. В действительности при всех измерениях стремление энтропии к нулю начинает проявляться значительно раньше, чем может стать существенной при $T \rightarrow 0$ дискретность квантовых уровней макроскопической системы, приводящая к явлениям квантового вырождения

Следствия первого и второго законов термодинамики

1. Тепловой эффект реакции не зависит от пути реакции, а только от начального и конечного состояний (закон Гесса);
2. Необратимый процесс всегда сопровождается рассеянием энергии в тепло TdS
3. Если $dF < 0$ или $dG < 0$, то процесс самопроизвольный и необратим, если $dF > 0$ и $dG > 0$, то процесс несамопроизвольный и обратимый
При достижении равновесия F и $G \rightarrow \min$, а dF и $dG = 0$.

Все вышеизложенное разработано для закрытых и изолированных систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. При этом состоянии, когда $S = \max$, $F = 0$, $G = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta F = 0$, $\Delta G = 0$, процессы не протекают, материя мертва, так как система не может самопроизвольно выйти из этого состояния.

Живые системы находятся в стационарном состоянии. При этом скорость протекания процессов остается постоянной, то есть ΔS , ΔF , $\Delta G \approx 0$, но F и $G > 0$, а $S < \max$. (здесь F и G становятся функциями от времени). Равновесие в живой системе поддерживается за счет баланса протекающих процессов.

Принцип

Онзагера

Основы неравновесной линейной термодинамики заложены Онзагером и развиты Пригожиным. Согласно ее положениям, допускается, что, даже если система в целом не равновесна, каждая из подсистем может находиться в состоянии равновесия (принцип локального равновесия).

Переходы между двумя конфигурациями (классами конфигураций) А и В должны

происходить в прямом и обратном направлении в заданный промежуток времени с

одинаковой частотой. Это утверждение, по сути, есть не что иное, как принцип детального равновесия, который является одним из основных для закрытой системы (системе обменивающейся энергией с внешней средой) при возможности развития процесса по нескольким направлениям реализуется тот из них, который обеспечивает минимум рассеяния энергии, то есть минимальный прирост энтропии

Позже Илья Пригожин (лауреат Нобелевской премии по химии за 1977 год «за работы по термодинамике необратимых процессов, и прежде всего за создание теории диссипативных структур») показал, что эта теорема не выполняется для систем, активно обменивающихся энергией с внешней средой, в которых действует принцип «порядок через флуктуацию»: при притоке вещества и/или энергии из окружающего пространства в достаточно сложную среду, в ней возможно образование новых так называемых диссипативных структур.

Стационарное состояние неравновесной системы, теорема Пригожина

Фундаментальными работами И.Р.Пригожина установлено, что вся термодинамика делится на три большие области:

- 1) *равновесную*, в которой производство энтропии, потоки и силы равны нулю,
 - 2) *слабо неравновесную*, в которой термодинамические силы «слабы», и энергетические потоки линейно зависят от сил,
 - 3) *сильно неравновесную*, или *нелинейную*, где энергетические потоки *нелинейны*, а все термодинамические процессы носят *необратимый характер*.
- Неравновесная термодинамика подразделяется на линейную и нелинейную.

Линейная рассматривает процессы, протекающие вблизи равновесия.

Нелинейная – вдали от него

Теорема Пригожина утверждает, что скорость продукции энтропии внутри открытой системы в стационарном состоянии положительна и минимальна

Следствие теоремы Пригожина

Принцип Ле-Шателье. Если термодинамическую систему вывести из состояния равновесия, в ней возникнут силы и потоки, стремящиеся вернуть систему в исходное состояние равновесия.

Гомеоста

На основании работ Пригожина появилась возможность сформулировать единую точку зрения на эволюцию, объединяющим принципом которой является не стабильное состояние, а динамические состояния неуравновешенных систем. Открытые системы на всех уровнях являются носителями всеобщей эволюции, которая гарантирует, что жизнь будет продолжать свое движение во всё более новые динамические режимы сложности. Всякий раз, когда какие-либо системы в любой области начинают задыхаться от энтропийных отходов, они мутируют в направлении новых режимов.

Гомеостаз, гомеостазис — относительное динамическое постоянство внутренней среды (крови, лимфы, тканевой жидкости) и устойчивость основных физиологических функций (кровообращения, дыхания, терморегуляции, обмена веществ и так далее) организма человека и животных. Регуляторные механизмы, поддерживающие физиологическое состояние или свойства клеток, органов и систем целостного организма на оптимальном уровне, называются гомеостатическими.

Гомеостаз — саморегуляция, способность открытой системы сохранять постоянство своего внутреннего состояния посредством скоординированных реакций, направленных на поддержание динамического равновесия. Стремление системы воспроизводить себя, восстанавливать утраченное равновесие, преодолевать сопротивление внешней среды.

Направление процесса и сопряженные реакции

Направление химической реакции определяется значением ΔG . Если эта величина отрицательна, то реакция протекает самопроизвольно и сопровождается уменьшением свободной энергии. Такие реакции называют экзергоническими. Если при этом абсолютное значение ΔG велико, то реакция идёт практически до конца, и её можно рассматривать как необратимую.

Если ΔG положительно, то реакция будет протекать только при поступлении свободной энергии извне; такие реакции называют эндергоническими. Если абсолютное значение ΔG велико, то система устойчива, и реакция в таком случае практически не осуществляется. При ΔG , равном нулю, система находится в равновесии

В биологических системах термодинамически невыгодные (эндергонические) реакции могут протекать лишь за счёт энергии экзергонических реакций. Такие реакции называют энергетически сопряжёнными. Многие из этих реакций происходят при участии аденозинтрифосфата (АТФ), играющего роль сопрягающего фактора.

Механизмы, обеспечивающие протекание сопряженных реакций.

Реакция фосфорилирования глюкозы свободным фосфатом с образованием глюкозо-6-фосфата является эндергонической:



Для протекания такой реакции в сторону образования глюкозо-6-фосфата необходимо её сопряжение с другой реакцией, величина свободной энергии которой больше, чем требуется для фосфорилирования глюкозы.



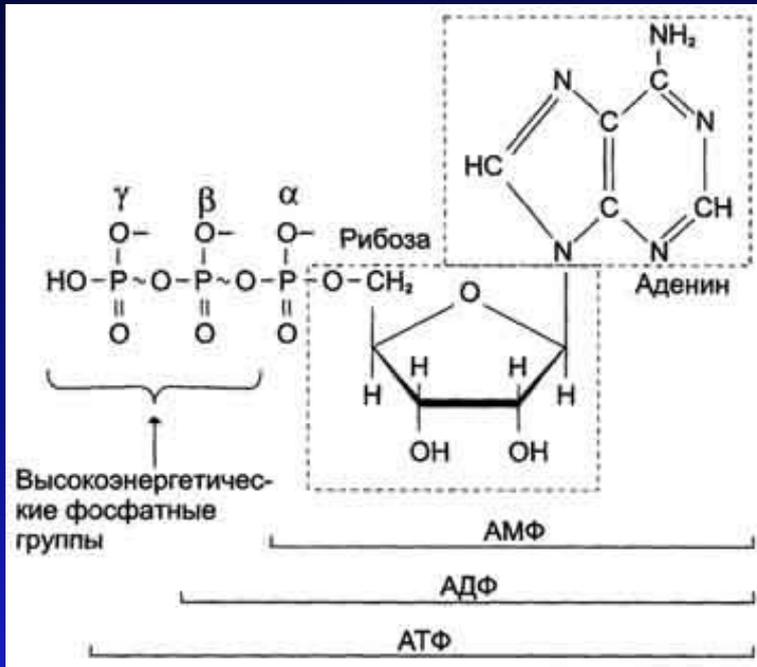
При сопряжении процессов (1) и (2) в реакции, катализируемой гексокиназой, фосфорилирование глюкозы легко протекает в физиологических условиях; равновесие реакции сильно сдвинуто вправо, и она практически необратима:



Свободная энергия гидролиза некоторых органических фосфатов

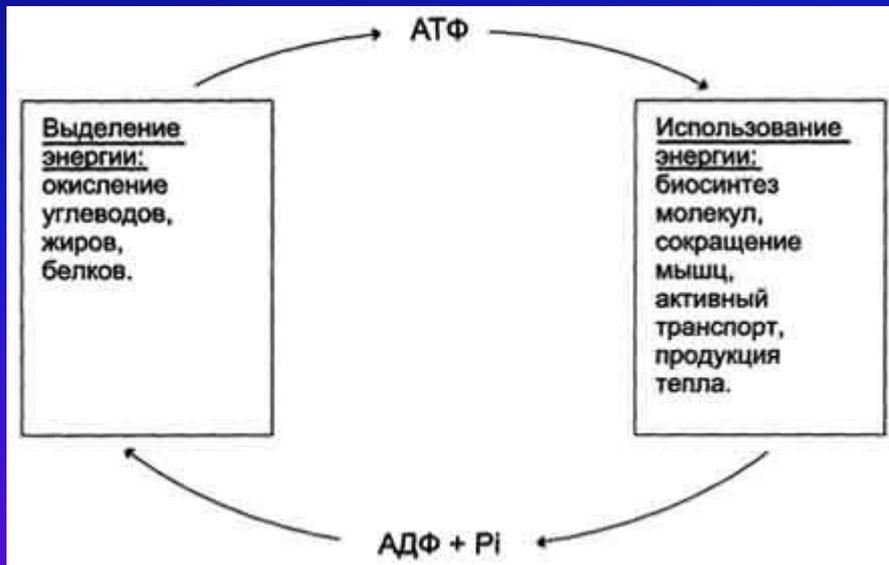
Соединение	Продукты реакции	$-\Delta G^{0'}$, ккал/моль	$-\Delta G^{0'}$, кДж/моль
Фосфоенолпируват	Пируват + H_3PO_4	14,8	61,86
1,3-Бисфосфоглицерат	3-фосфоглицерат + H_3PO_4	13,0	54,34
Карбамоилфосфат	Карбамат + H_3PO_4	12,0	51,83
Креатинфосфат	Креатин + H_3PO_4	10,3	43,05
Ацетилфосфат	Уксусная кислота + H_3PO_4	10,3	43,05
АТФ	АДФ + H_3PO_4	7,3	30,51
АДФ	АМФ + H_3PO_4	6,6	27,59
Дифосфат($H_4P_2O_7$)	2 H_3PO_4	6,6	27,59
Глюкозо- 1 - фосфат	Глюкоза + H_3PO_4	5,0	20,90
Фруктозо-6-фосфат	Фруктоза + H_3PO_4	3,8	15,88
Глюкозо-6-фосфат	Глюкоза + H_3PO_4	3,3	13,79
Глицеролфосфат	Глицерин + H_3PO_4	2,2	8,36

АТФ - молекула, богатая энергией, поскольку она содержит две высокоэнергетические (макроэнергетические) фосфоангидридные связи (β , γ). Они обозначены на рисунке знаком \sim (тильда). АТФ выступает в роли донора энергии в эндергонических реакциях многих анаболических процессов.



При гидролизе концевой фосфоангидридной связи АТФ превращается в АДФ и ортофосфат P_i . При этом изменение свободной энергии составляет $-7,3$ ккал/моль. При условиях, существующих в клетке в норме (рН 7,0, температура 37°C), фактическое значение ΔG^0 для процесса гидролиза составляет около -12 ккал/моль. Величина свободной энергии гидролиза АТФ делает возможным его образование из АДФ за счёт переноса фосфатного остатка от таких высокоэнергетических фосфатов, как, например, фосфоенолпируват или 1,3-бисфосфоглицерат; в свою очередь, АТФ может участвовать в таких эндергонических реакциях, как фосфорилирование глюкозы или глицерина

Некоторые биосинтетические реакции в организме могут протекать при участии других нуклеозидтрифосфатов, аналогов АТФ; к ним относят гуанозинтрифосфат (ГТФ), уридинтрифосфат (УТФ) и цитидинтрифосфат (ЦТФ). Все эти нуклеотиды, в свою очередь, образуются при использовании свободной энергии концевой фосфатной группы АТФ. Наконец, за счёт свободной энергии АТФ совершаются различные виды работы, лежащие в основе жизнедеятельности организма, например, такие как мышечное сокращение или активный транспорт веществ. Таким образом, АТФ - главный, непосредственно используемый донор свободной энергии в биологических системах. В клетке молекула АТФ расходуется в течение одной минуты после её образования. У человека количество АТФ, равное массе тела, образуется и разрушается каждые 24 ч.



Использование АТФ как источника энергии возможно только при условии непрерывного синтеза АТФ из АДФ за счёт энергии окисления органических соединений. Цикл АТФ-АДФ - основной механизм обмена энергии в биологических системах, а АТФ - универсальная "энергетическая валюта".

Биологическое ОКИСЛЕНИЕ

Под окислением понимают отщепление электронов, а под восстановлением - присоединение электронов. Окисление донора электронов всегда сопровождается восстановлением акцептора электронов. Этот принцип окислительно-восстановительных процессов применим и к биохимическим системам.

Разные редокс-пары обладают различным сродством к электрону. Те, у которых это сродство меньше, отдают электрон тем, у кого оно больше. Мерой сродства редокс-пары к электрону служит окислительно-восстановительный потенциал, или редокс-потенциал (E_0'), величина которого непосредственно связана с изменением свободной энергии. Величину E_0' выражают в вольтах; чем она меньше (отрицательнее), тем меньше сродство вещества к электронам. Чем больше сродство, тем больше восстановительный потенциал.

Перенос электронов от окисляемых субстратов к кислороду происходит в несколько этапов. В нём участвует большое количество промежуточных переносчиков, каждый из которых способен присоединять электроны от предыдущего компонента и передавать следующему. Так возникает цепь окислительно-восстановительных реакций, в результате чего происходят восстановление O_2 и синтез H_2O .

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых сопряжённых пар

Окислительно-восстановительная пара	E°, V
$2H^+/H_2$	-0,42
NAD ⁺ /NADH	-0,32
NADP ⁺ /NADPH	-0,32
NADH-дегидрогеназа (FMN-форма)	-0,30
NADH-дегидрогеназа(FMNH ₂ ⁻ форма)	-0,30
FAD-белок/FADH ₂ -белок	-0,05
Сукцинат/фумарат	+0,03
Убихинон/убихинол	+0,04
цит. b Fe ³⁺ /цит. b Fe ²⁺	+0,07
цит. c ₁ Fe ³⁺ /цит. c ₁ Fe ²⁺	+0,23
цит. c Fe ³⁺ /цит. c Fe ²⁺	+0,25
цит. a Fe ³⁺ /цит. a Fe ²⁺	+0,29
цит. a ₃ Fe ³⁺ /цит. a ₃ Fe ²⁺	+0,55
$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- / H_2O$	+0,82

Величину E° выражают в вольтах; чем она меньше (отрицательнее), тем меньше сродство вещества к

Редокс-потенциалы E_0' связаны с изменением свободной энергии уравнением Нернста

$$\Delta G^{0'} = - nF\Delta E_0'$$

где n - число перенесённых в реакции электронов; F - постоянная Фарадея (23 061 ккал В⁻¹ моль⁻¹); $\Delta E_0'$ - разность редокс-потенциалов электрондонорной и электронакцепторной пар. Величина $\Delta E_0'$ - стандартная величина окислительно-восстановительного потенциала; её определяют в стандартных условиях, когда концентрации всех веществ равны 1 М, давление газов составляет 1 атм, а рН 7,0

Основные этапы трансформации энергии катаболических процессов

Энергия освобождается в процессе ферментативного окисления метаболитов специфическими дегидрогеназами. В реакциях дегидрирования электроны и протоны переходят от органических субстратов на коферменты NAD- и FAD-зависимых дегидрогеназ. Электроны, обладающие высоким энергетическим потенциалом, передаются от восстановленных коферментов NADH и FADH₂ к кислороду через цепь переносчиков, локализованных во внутренней мембране митохондрий. Восстановление молекулы O₂ происходит в результате переноса 4 электронов. При каждом присоединении к кислороду 2 электронов, поступающих к нему по цепи переносчиков, из матрикса поглощаются 2 протона, в результате чего образуется молекула H₂O.

Окисление органических веществ в клетках, сопровождающееся потреблением кислорода и синтезом воды, называют тканевым дыханием, а цепь переноса электронов (ЦПЭ) - дыхательной цепью.

Электроны, поступающие в ЦПЭ, по мере их продвижения от одного переносчика к другому теряют свободную энергию. Значительная часть этой энергии запасается в форме АТФ, а часть энергии рассеивается в виде тепла. Кроме того, электроны с высоким энергетическим потенциалом, возникающие при окислении различных субстратов, могут быть использованы в реакциях биосинтеза, для которых помимо АТФ требуются восстановительные эквиваленты, например NADPH.

