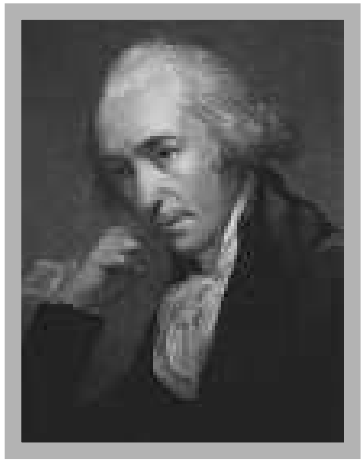
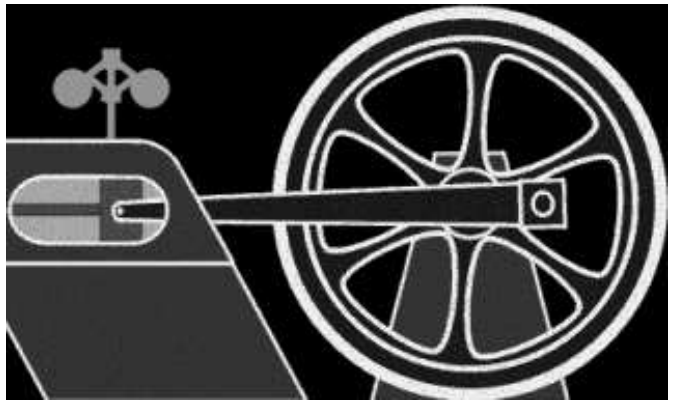
Přednášky z lékařské biofyziky

Masarykova univerzita v Brně – Biofyzikální centrum



JAMES WATT
19.1.1736 - 19.8.1819



Termodynamika

- Přednáška je určena především k poslechu, nikoliv k opisování promítaného textu.
- Termodynamika - fyzikální obor, zabývající se přeměnami energie v makroskopických systémech.
- Klíč k pochopení zvláštností života - nerovnovážná termodynamika

TERMODYNAMICKÝ SYSTÉM - jakékoliv makroskopické těleso (statistický soubor částic, v 19. stol. kontinuum)

- Izolovaný systém nemůže se svým okolím vyměňovat energii a částice.
- Uzavřený systém nemůže vyměňovat částice, energii ano.
- Otevřený systém vyměňuje částice i energii.
- Izolovaný termodynamický systém musí dospět do rovnovážného stavu, v němž se makroskopicky nemění.
- Existence živých systémů je neslučitelná se stavem termodynamické rovnováhy.

ŽIVÉ SYSTÉMY JSOU SYSTÉMY OTEVŘENÉ

Základní pojmy

- Veličiny, které termodynamický systém v rovnovážném stavu popisují, se nazývají stavové.
- K úplnému popisu termodynamického systému je nutný určitý soubor stavových veličin.
- Tyto veličiny jsou uváděny do vzájemného vztahu ve stavových rovnicích.
- Nejjednodušší tmd. systém: ideální plyn**.**
- **Stavová rovnice ideálního plynu:**

$$p.V = n.R.T$$

[Pa, m^3, mol, $J.K^{-1}.mol^{-1}$, K]

Reverzibilní (vratný) děj:

- Prochází-li systém posloupností rovnovážných stavů, které se od sebe liší pouze nekonečně malými rozdíly hodnot stavových veličin, hovoříme o reverzibilním (vratném) ději, protože při “změně znaménka” těchto rozdílů se může posloupnost těchto rovnovážných stavů realizovat v opačném sledu.
- Ireverzibilní (nevratný) děj
- Znaménková konvence: Teplo i práci přijímanou systémem považujeme za kladné, teplo systémem odevzdávané a práci systémem konanou považujeme za veličiny záporné.

Práce termodynamického systému

Objemová práce tmd. systému ("práce pístu"):

$$W = - p.\Delta V \quad (p = \text{konst.})$$

Obecně: $dW = - p.dV$

Tmd. systémy mohou konat i jiné druhy práce, např. elektrickou ($W = U.Q$) nebo chemickou ($W = \mu.\Delta n$)

Další důležité veličiny:

Termodynamická (Kelvinova, absolutní) teplota je veličina úměrná střední kinetické energii jedné částice ideálního (jednoatomového) plynu, definovaná vztahem:

$$T = \frac{2}{3k} \cdot W_{KS}$$ pak ale platí: $$W_{KS} = \frac{3}{2} k \cdot T$$

Vnitřní energie systému je součet kinetických energií všech částic, které tvoří systém, a potenciálních energií vzájemných interakcí těchto částic.

Teplo (tepelná energie) je ta část vnitřní energie systému, kterou si mohou vyměnit tmd. systémy s různými teplotami a která se nemění v práci.

1. TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

(formulace zákona zachování energie užívaná v termodynamice):

$$\Delta U = W + Q$$

Čteme např.: Vnitřní energie systému se zvýší o práci, kterou vykonalo okolí na systému, a o teplo, které systém z okolí přijal.

Vnitřní energie je stavovou veličinou, teplo a práce nejsou

2. TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

- = zákon určující “směr” nevratných dějů, jeden z nejdůležitějších zákonů, platných ve všech přírodních vědách

Dvě ekvivalentní formulace:

- a) Nelze sestrojit periodicky pracující stroj (perpetuum mobile druhého druhu), který by pouze odebíral teplo zásobníku a přeměňoval je na ekvivalentní práci, aniž by určité množství tepla přešlo z teplejšího na chladnější těleso.

b) Existuje stavová funkce entropie S, definovaná vztahem:

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

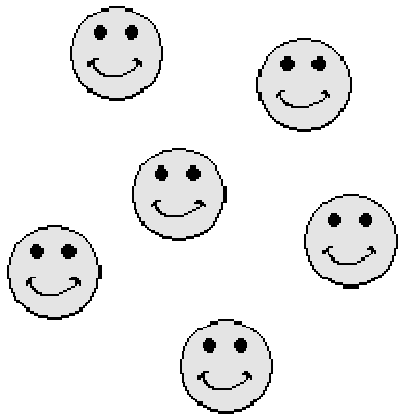
Nerovnost platí pro ireverzibilní děje (posloupnosti nerovnovážných stavů), rovnost platí pro reverzibilní děje (posloupnosti rovnovážných stavů).
V izolovaném systému (teplo se nevyměňuje s okolím, $Q = 0$), čili platí

$$\Delta S \geq 0$$

“Zákon růstu entropie”

Pro izolované systémy lze z této formulace 2. termodynamického zákona odvodit: Pokud provedeme “izolaci” nějakého termodynamického systému, který nebude v termodynamické rovnováze, bude probíhat ireverzibilní děj, při kterém entropie vždy poroste, až nakonec dosáhne své maximální hodnoty - bude dosaženo stavu termodynamické rovnováhy.

Co dál: „Pokus s kuličkami“



•Kuličky mohou být rozlišeny pomocí písmen nebo zůstat nerozlišeny.

•V krabici od bot narýsujeme čáru, rozdělující její dno na dvě stejné poloviny.

•Krabicí zatřepeme, a pak zaznamenáme rozmístění kuliček.

MAKROSTAV 1:

Počet mikrostavů: 1

ABCDEF	

MAKROSTAV 2:

Počet mikrostavů: 6

ABCDE	F	ABCDF	E	ABCEF	D
ABDEF	C	ACDEF	B	BCDEF	A

MAKROSTAV 3:

Počet mikrostavů: 15

ABCD	EF	ABCE	DF	ABDE	CF
ACDE	BF	BCDE	AF	ABCF	DE
ABDF	CE	ACDF	BE	BCDF	AE
ABEF	CD	ACEF	BD	BCEF	AD
ADEF	BC	BDEF	AC	CDEF	AB

MAKROSTAV 4:

Počet mikrostavů: 20

ABC	DEF	ABD	CEF	ABE	CDF
ABF	CDE	ACD	BEF	ACE	BDF
ACF	BDE	ADE	BCF	ADF	BCE
AEF	BCD	BCD	AEF	BCE	ADF
BCF	ADE	BDE	ACF	BDF	ACE
BEF	ACD	CDE	ABF	CDF	ABE
CEF	ABD	DEF	ABC		

MAKROSTAV 5:

Počet mikrostavů: 15

MAKROSTAV 6:

Počet mikrostavů: 6

MAKROSTAV 7:

Počet mikrostavů: 1

Několik termínů ze statistické fyziky:

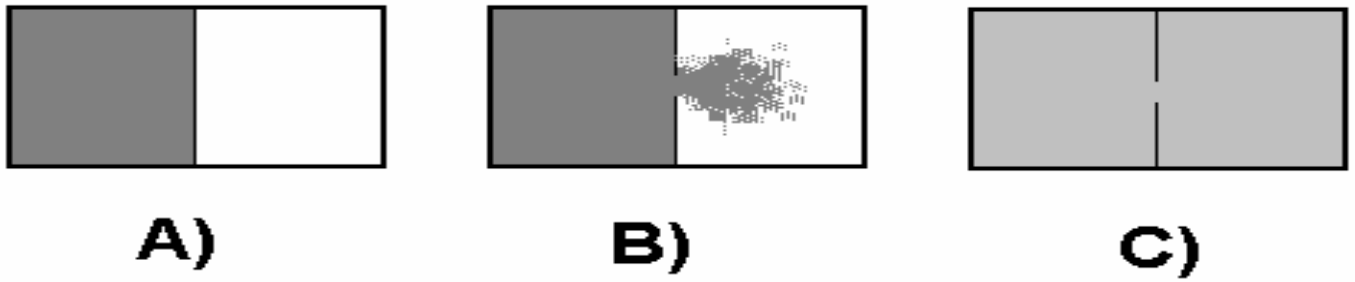
- fázový prostor
- buňka fázového prostoru
- obsazovací čísla
- rozdělovací funkce
- mikrostav a makrostav

Věty (axiómy - soudy, jejichž pravdivost je předpokládaná a ověřená praxí):

- Pravděpodobnost vzniku kteréhokoliv ze všech možných mikrostavů je stejná.
- V izolovaných systémech se s největší pravděpodobností realizuje makrostav, který je tvořen největším počtem mikrostavů.
- Počet mikrostavů, které realizují tentýž makrostav, se nazývá statistická pravděpodobnost (P).
- Makrostavy se od sebe liší svými obsazovacími čísly.

Gay-Lussacův pokus:

(průběh nevratného děje v ideálním plynu)



A) Nádoba je rozdělena na dvě části. V jedné z nich se nachází stlačený ideální plyn v rovnovážném stavu.
B) Do přepážky uděláme otvor, plyn expanduje do druhé části nádoby - probíhá nevratný děj.
C) Po uplynutí (relaxačního) času se v obou částech nádoby ustaluje tmd. rovnováha.

Mezi oběma myšlenými pokusy existuje analogie:

Ideální plyn

probíhá přechod z makrostavu 1 do makrostavu 2	↔	**probíhá přechod z poč. stavu (A) do konečného stavu (C)**
roste statistická pravděpodobnost	↔	**proces je nevratný**
uspořádanost se snižuje- -roste neuspořádanost	↔	**roste ENTROPIE**
systém dosahuje maxima neuspořádanosti	↔	**ENTROPIE dosahuje maxima**

ENTROPIE JE MÍROU NEUSPOŘÁDANOSTI SYSTÉMU.

- Lze usoudit, že entropie souvisí se statistickou pravděpodobností systému a tím i s jeho neuspořádaností. Můžeme odvodit vztah popisující tuto souvislost:

$$S = k.\ln(P)$$

k je Boltzmannova konstanta ($k = R/N_A = 1{,}38.10^{-23}\ J.K^{-1}$)

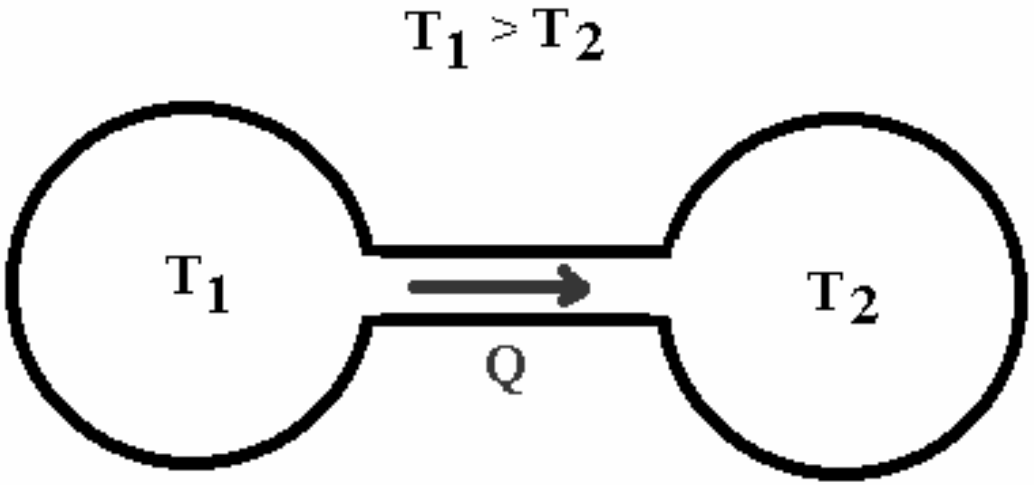
Základní pojmy nerovnovážné termodynamiky živých systémů

- V nerovnovážných systémech existuje vnitřní zdroj entropie.
- Množství entropie vyprodukované v jednotkovém objemu za jednotku času se nazývá produkce entropie σ.

Prigoginův princip

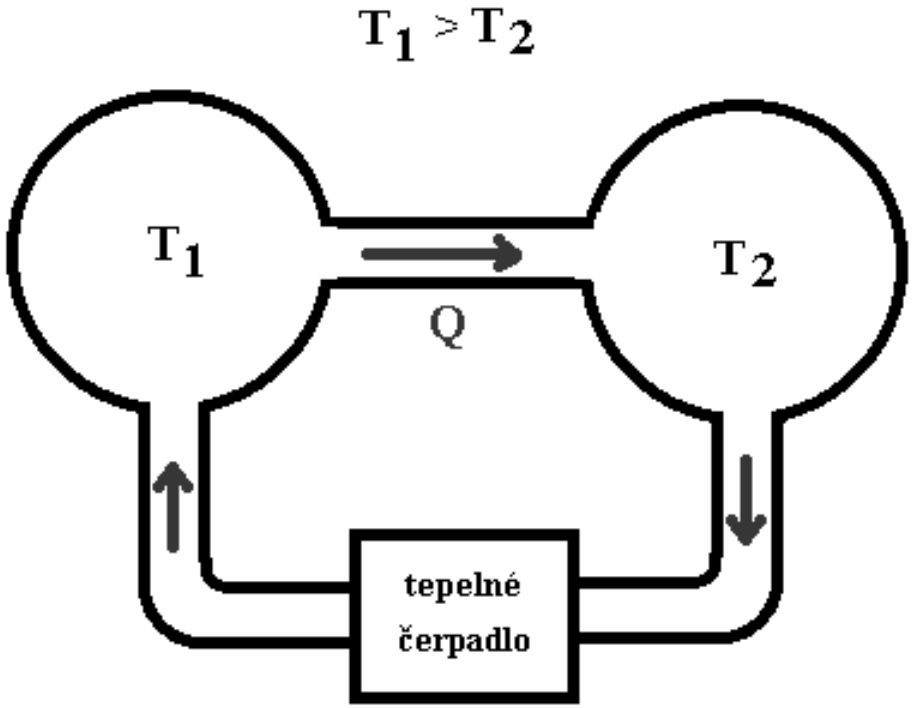
- Pro stavy nepříliš vzdálené od tmd. rovnováhy platí Prigoginův princip:
- *Při neměnících se vnějších podmínkách otevřený systém spontánně spěje do stavu s minimální produkcí entropie.*
- Tento stav se nazývá stacionární stav (stav dynamické rovnováhy, resp. homeostáza v biologii).

Rozdíl mezi rovnovážným a stacionárním stavem



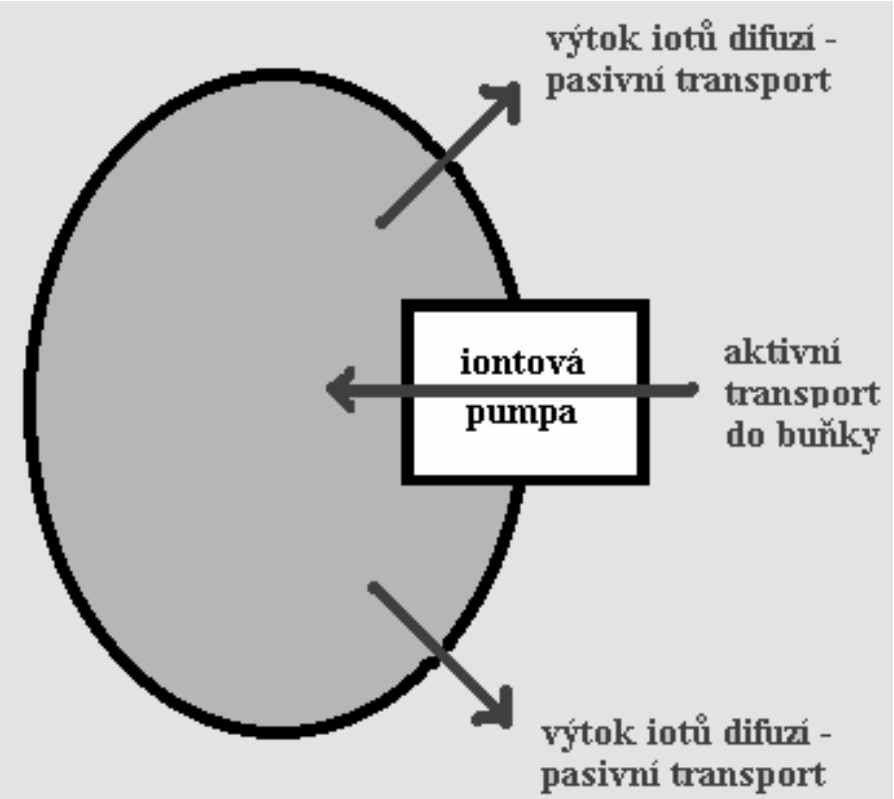
Lze udržet stav s rozdílnými teplotami v izolovaném systému?

Rozdíl mezi rovnovážným a stacionárním stavem



Rozdíl teplot lze udržet pouze v otevřeném systému s tepelnou pumpou, která spotřebovává energii.

Rozdíl mezi rovnovážným a stacionárním stavem



Iontová pumpa udržuje konstantní rozdíl v koncentracích iontů a spotřebovává energii.

Fluktuace a poruchové síly

- Fluktuace - malé odchylky od rovnovážného nebo stacionárního stavu – mají vnitřní příčinu v náhodných procesech. Podobně se projevují následky působení poruchových sil – malých zásahů do systému z vnějšku.

Le Chatelierův princip

- Zobecněný le Chatelierův princip:
- *V blízkosti stacionárního stavu vyvolávají fluktuace či poruchové síly takové toky látky a energie, že se jimi tyto fluktuace (účinky poruchových sil) likvidují.*
- Kritický neboli bifurkační bod

Disipativní struktury

- Uspořádané nerovnovážné časově-prostorové struktury se nazývají disipativní struktury. Na disipativní struktury nelze aplikovat Boltzmannův vztah. Podle *Prigogina* vznikají jako důsledek fluktuace a jsou stabilizovány výměnou energie s okolím. Disipativní struktury patří k problémům řešeným nelineární nerovnovážnou termodynamikou. Mohou vzniknout pouze v podmínkách dostatečně vzdálených od rovnováhy při dostatečném toku energie a látky. („Bénardova nestabilita“)

- *K čemu potřebují živé organismy energii?!?!*

Příklady termodynamického přístupu k řešení problémů:

Rovnovážná termodynamika:

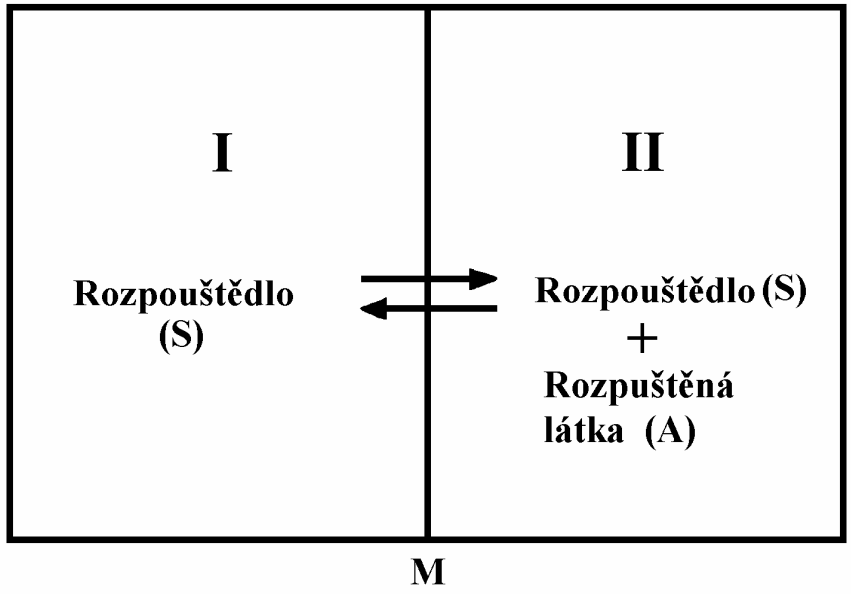
Osmóza a osmotický tlak

Nerovnovážná termodynamika:

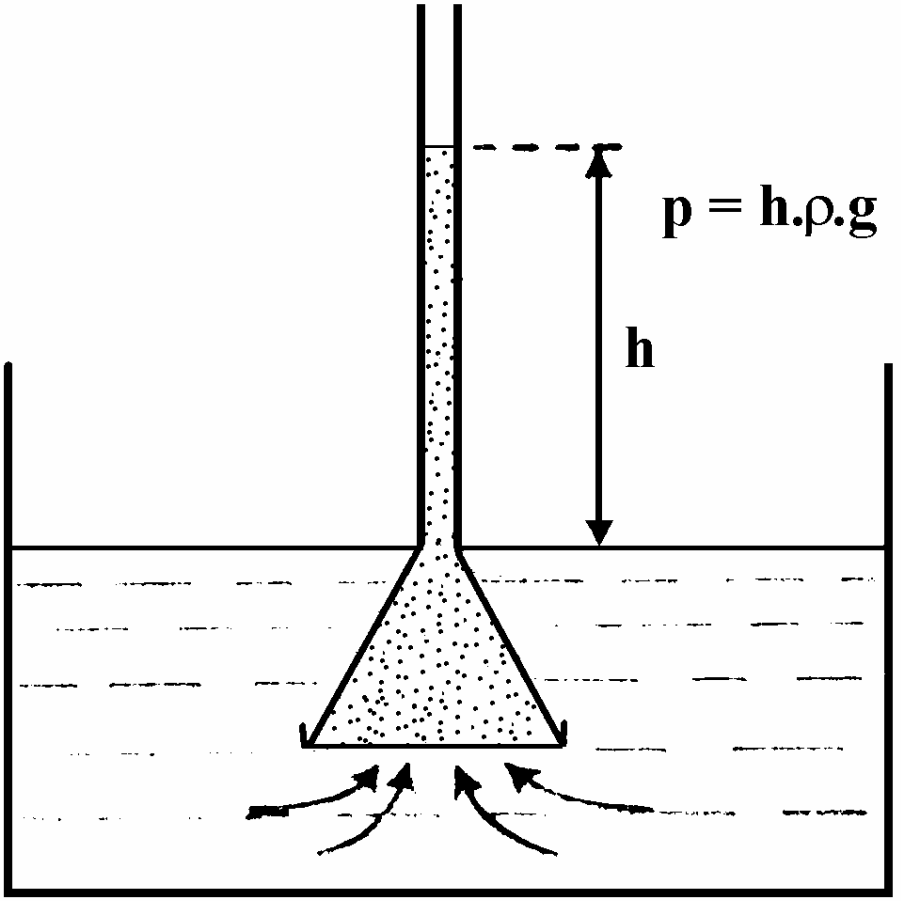
Difuze

Osmóza a osmotický tlak

- Systém se snaží dostat do termodynamické rovnováhy vyrovnáním koncentrací látek v celém objemu, který je rozdělen na části I a II, oddělené membránou propouštějící pouze rozpouštědlo. Rozpouštědlo proto difunduje do prostoru II, ve kterém je rozpuštěná látka.
- Výsledkem je nárůst tlaku v prostoru II.
- Proces probíhá za konstantní teploty a při konstantních látkových množstvích. Membrána je tuhá.



Pfefferův pokus



van't Hoffův vzorec (zákon)

$$\Pi = c.R.T$$

Π je osmotický tlak [Pa]

c koncentrace rozpuštěné látky (*n/V*)

R univerzální plynová konstanta

T absolutní teplota

- Přesněji popisuje osmotický tlak analogický vzorec:

$$\Pi = m'.R.T$$

m' je objemová molalita (látkové množství rozpuštěné látky dělené objemem rozpouštědla).

- Odchylky od tlaku dle van't Hoffova zákona se zvyšují s rostoucí molekulovou hmotností rozpuštěné látky.
- tlak onkotický (3,3 kPa)

van't Hoffův vzorec (zákon)

- Pro elektrolyty:

$$\Pi = i.c.R.T$$

i je bezrozměrný van't Hoffův opravný faktor, který udává kolikrát více je v roztoku částic, než byl původní počet částic nedisociovaných.

Součin *i.c* se někdy označuje jako osmolární koncentrace či osmolarita s jednotkou osmol.l^{-1}.

- Silný elektrolyt o konc. 1 mol.l^{-1}, disociující na dva ionty, má osmolární koncentraci 2 osmol.l^{-1} a dvojnásobný osmotický tlak ve srovnání se stejně koncentrovanou nedisociující látkou.
- Osmotický tlak krevní plazmy a nitrobuněčné tekutiny je asi 770 kPa. (1 M roztok nedisociující látky má při stejné teplotě osmotický tlak asi 2,58 MPa).

Tonicita roztoků

- Roztoky o osmotickém tlaku nižším než má krevní plazma se označují jako hypotonické, o stejném tlaku jako izotonické a o vyšším tlaku jako hypertonické.
- endoosmóza: hemolýza, plazmoptýza
- Rozmezí hodnot koncentrací hypotonického roztoku, při kterých dochází k částečné a úplné hemolýze = osmotická odolnost **(**resistence) erytrocytů.
- exoosmóza: plazmorhyza (u rostlin - plazmolýza)
- receptory (volumoreceptory v ledvinách a osmoreceptory v hypotalamu)

Difuze jako nevratný proces

- Transportní děj - projev snahy termodynamického systému o dosažení rovnovážného stavu, v němž jsou v jeho objemu vyrovnány koncentrace všech jeho složek.
- Tok difundující látky je konstantní, když se nemění výrazně její koncentrace na obou stranách membrány (zajištěno pomalostí procesu, velkým objemem nebo aktivním transportem).
- Hustota difuzního toku *J* (tok látky) - množství látky, které projde za časovou jednotku jednotkovou plochou rozhraní. Platí:

$$J = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{S}$$

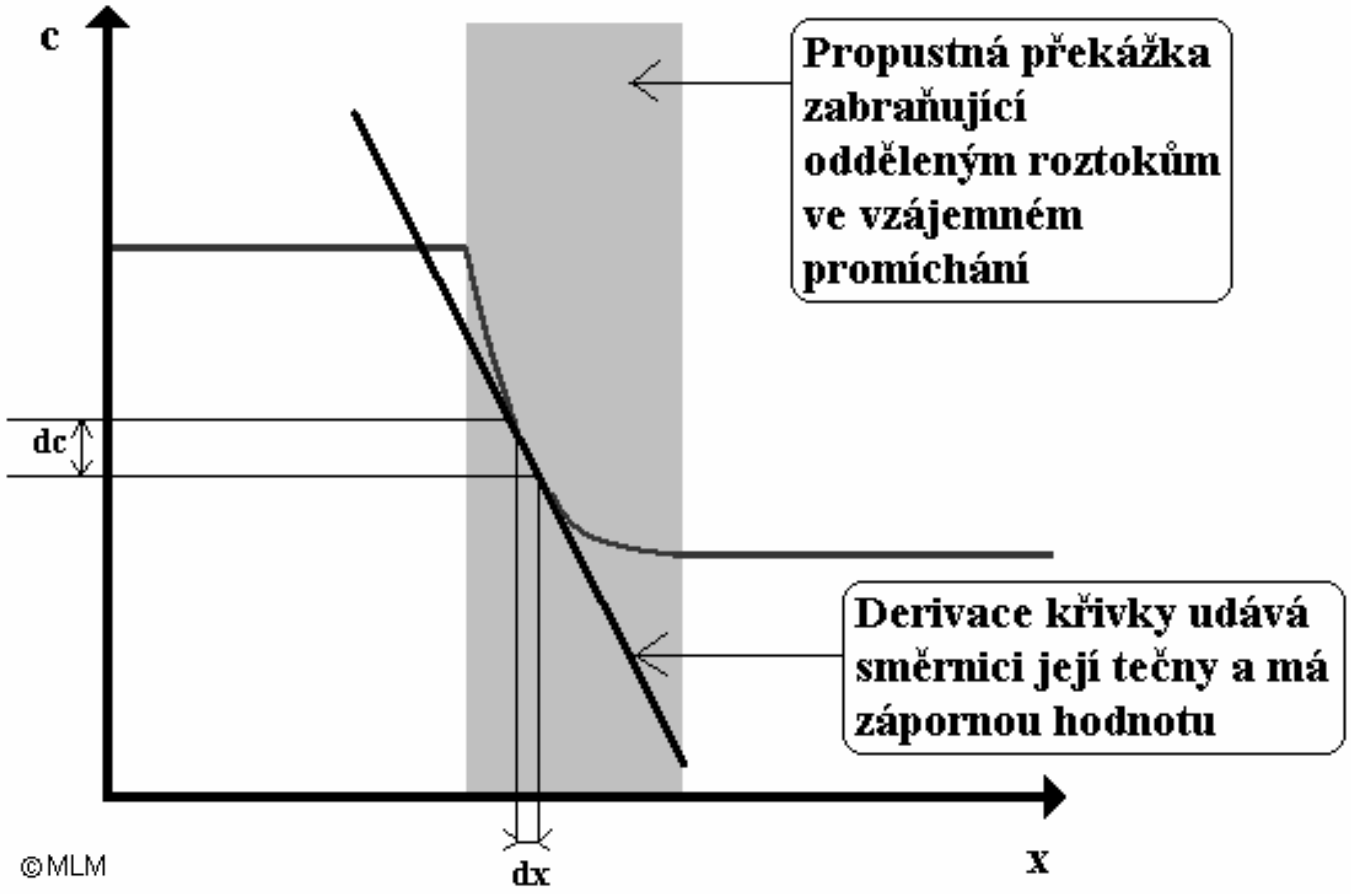
S je celková plocha rozhraní, kterým látka difunduje, *dt* je čas, během kterého projde rozhraním množství látky *dn*.

I. Fickův zákon

A.E. Fick (1885):
(pohyb látky ve směru osy x, jednorozměrný případ difuze)
I. Fickův zákon:

$$J = -D\frac{dc}{dx}$$

D - difuzní koeficient [$m^2.s^{-1}$]
Typické hodnoty D:
od 1.10^{-9} pro nízkomolekulární látky
po 1.10^{-12} pro velké makromolekuly



Difuzní koeficient

- Přibližný vztah pro velikost difuzního koeficientu odvodil *A. Einstein*:

$$D = \frac{k.T}{6\pi \cdot \eta \cdot r}$$

k je Boltzmannova konstanta
T je absolutní teplota
η je koeficient dynamické viskozity
r je poloměr částice.

II. Fickův zákon

1. Fickův zákon platí pro ustálenou (stacionární) difuzi, při které se koncentrační gradient látky nemění v čase. Pro většinu reálných difuzních procesů však tato podmínka splněna není a pro popis difuze je nutno použít 2. Fickův zákon:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2}$$

Výraz d^2c/dx^2 (druhá derivace koncentrace c podle polohy x, $\mathrm{d}(\mathrm{d}c/\mathrm{d}x)/\mathrm{d}x$, čili infinitezimální změna koncentračního gradientu podél osy x. Čteme: Časová změna koncentrace látky v daném místě je úměrná prostorové změně gradientu koncentrace, konstantou úměrnosti je difuzní koeficient.

2. Fickův zákon je formálně shodný s rovnicí pro vedení tepla - koncentrace c je ovšem nahrazena absolutní teplotou T.

Bon apetit!