

# Лекция 6

$$\Delta\bar{\mu} = \mu_{02} - \mu_{01} + RT \ln\left(\frac{c_2}{c_1}\right) + zF(\varphi_2 - \varphi_1)$$

- Физический смысл электрохимического потенциала заключается в том, что его изменение равно работе, которую необходимо затратить, чтобы:
- а) синтезировать 1 моль вещества (состояние 2) из исходных веществ (состояние 1) и поместить его в растворитель (слагаемое  $\mu_{02} - \mu_{01}$ ).
- б) изменить концентрацию раствора с  $C_1$  до  $C_2$  (слагаемое  $RT \ln(C_2/C_1)$ ).
- в) преодолеть силы электрического отталкивания, возникающие при наличии разности потенциалов ( $\varphi_2 - \varphi_1$ ) между растворами (слагаемое  $zF(\varphi_2 - \varphi_1)$ ),
- где  $z$  – заряд иона,  $F$  – число Фарадея  $9,65 \cdot 10^4$  Дж\*К<sup>-1</sup>

- **Соотношение взаимности Онзагера** одна из основных теорем термодинамики неравновесных процессов, которое было установлено в 1931 г. Онзагером. В термодинамических системах, в которых имеются градиенты температуры, концентраций компонентов, химических потенциалов, возникают необратимые процессы, связанные с теплопроводностью, диффузией, протеканием химических реакций. Эти процессы характеризуются тепловыми и диффузионными потоками, скоростями химических реакций и т.д. Они называются общим термином **«потоки»**, а вызывающие их причины (отклонения термодинамических параметров от равновесных значений) - **термодинамическими силами**. Связь между потоками и силами, если термодинамические силы малы, записывают в виде линейных уравнений (закон Ома, закон Фика и др.).

- В случае взаимодействия потоков при перекрестных процессах, уравнения взаимности Онсагера, устанавливая связь между кинетическими коэффициентами. Ниже приведены уравнения Онсагера для двух потоков ( $J_1$  и  $J_2$ ) и сил ( $X_1$  и  $X_2$ ):

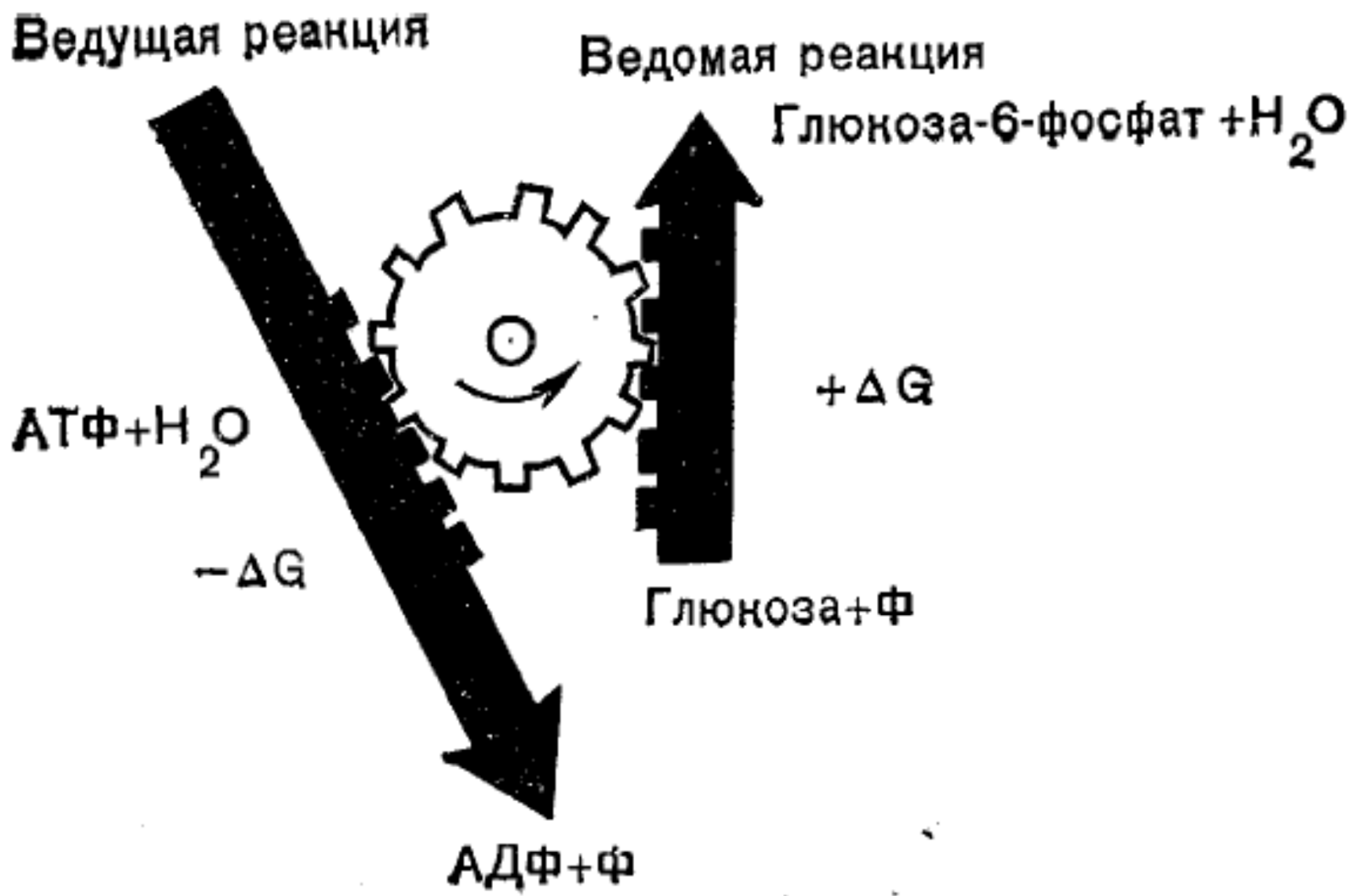
- $J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2$

- $J_2 = L_{22} X_2 + L_{21} X_1$

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

- **Биологическое значение сопряжения потоков. Коэффициент сопряжения**
- Энергетический обмен у живых организмов организован таким образом, что они могут обходить энтропийный термодинамический критерий и в них протекают не только возможные, но и невозможные с термодинамической точки зрения реакции.
- Два условия необходимы для осуществления энергетического сопряжения:
  - 1) Свободная энергия, даваемая термодинамически возможной реакцией, должна превышать энергию, потребляемую реакцией термодинамически невозможной, то есть должен быть некоторый избыток энергии с учетом вероятных потерь при ее передаче
  - 2) Обе сопрягаемые реакции должны иметь общий компонент. Такими компонентами в биологических системах могут быть, например, электрохимический градиент протонов.
- В биологических системах сопряжены множество процессов: перенос растворимых веществ и воды, сопряжены многие биохимические процессы. Примером сопряженных биохимических реакций может служить фосфорилирование глюкозы на первой стадии гликолиза.

- Схема сопряжения химических реакций.

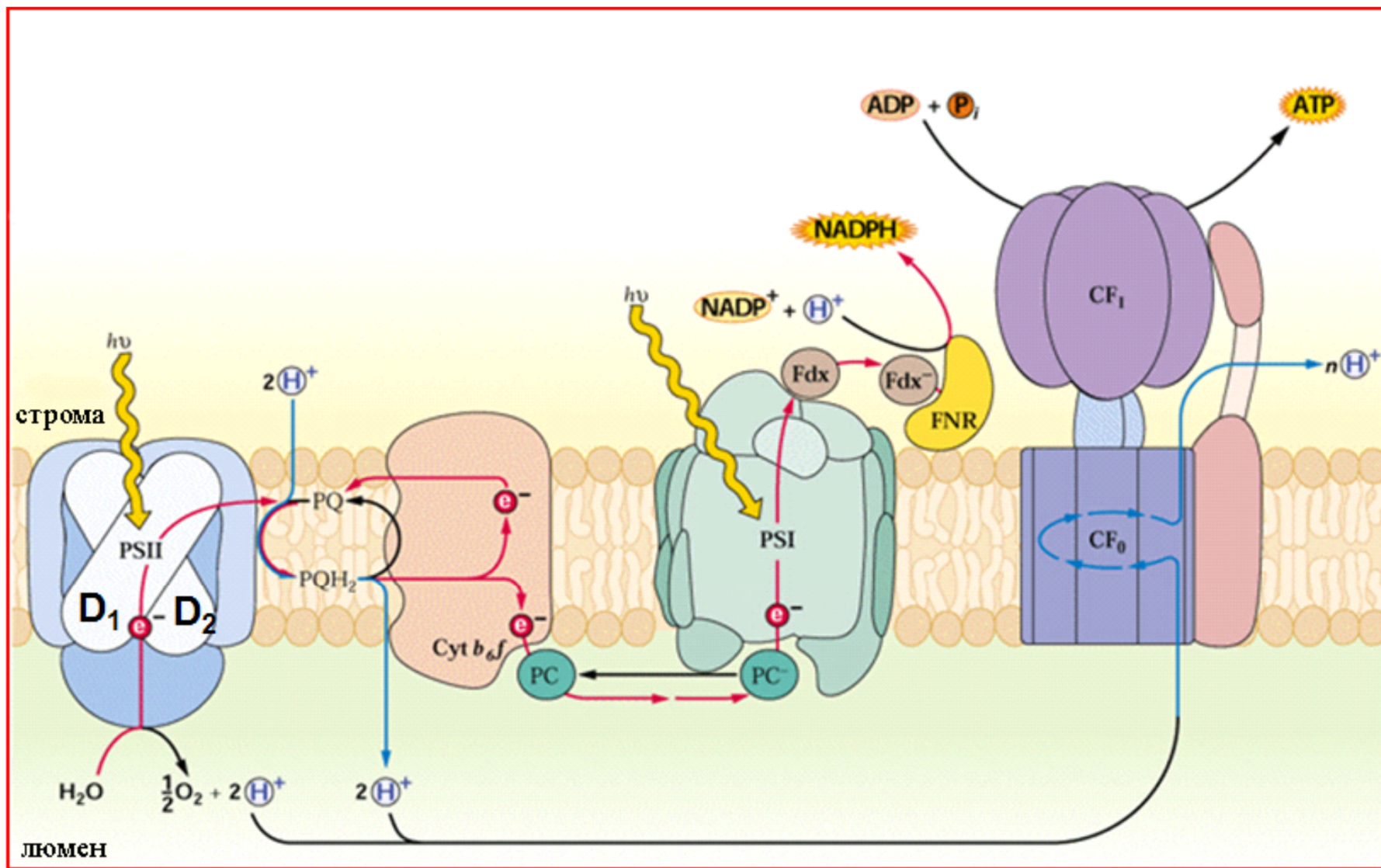


- Пример фосфорилирование глюкозы при гликолизе по схеме:
- $\text{глюкоза} + \text{Ф} \rightarrow \text{глюкозо-6-фосфат} + \text{H}_2\text{O}$
- $\Delta G = 13 \text{ кДж/моль}$
- Этот процесс не может идти самопроизвольно, он протекает за счет сопряжения с другой химической реакцией, изменение свободной энергии которой отрицательно, например с реакцией гидролиза АТФ по уравнению:
- $\text{АТФ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{АДФ} + \text{Ф} \quad \Delta G = -36 \text{ кДж/моль}$
- Объединение первой и второй реакции дает:
- $\text{АТФ} + \text{глюкоза} \rightarrow \text{АДФ} + \text{глюкозо-6-фосфат}$
- Складывая изменения свободной энергии реакций при их совместном протекании, получаем для фосфорилирования глюкозы с участием АТФ:
- $\Delta G = -36 \text{ кДж/моль} + 13 \text{ кДж/моль} = -23 \text{ кДж/моль.}$

- **Окислительно-восстановительный потенциал (редокс-потенциал)** — мера способности химического вещества присоединять электроны (восстанавливаться). Окислительно-восстановительный потенциал
- $E_0$  выражают в мВ.
- Связь  $\Delta G$  с  $E_0$ 
  - **$\Delta G = - nF\Delta E_0$**



# Перенос электронов на фотосинтетической мембране



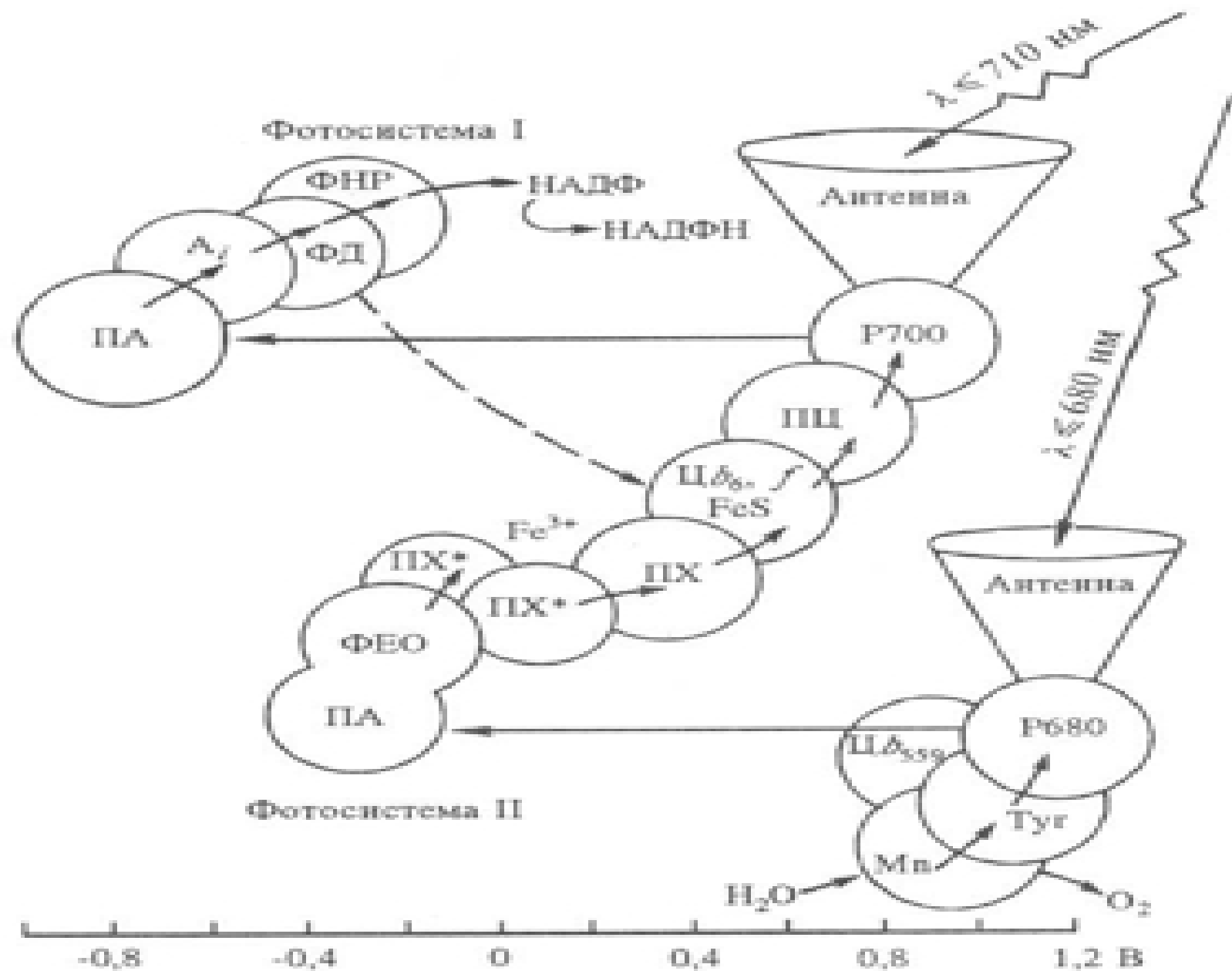
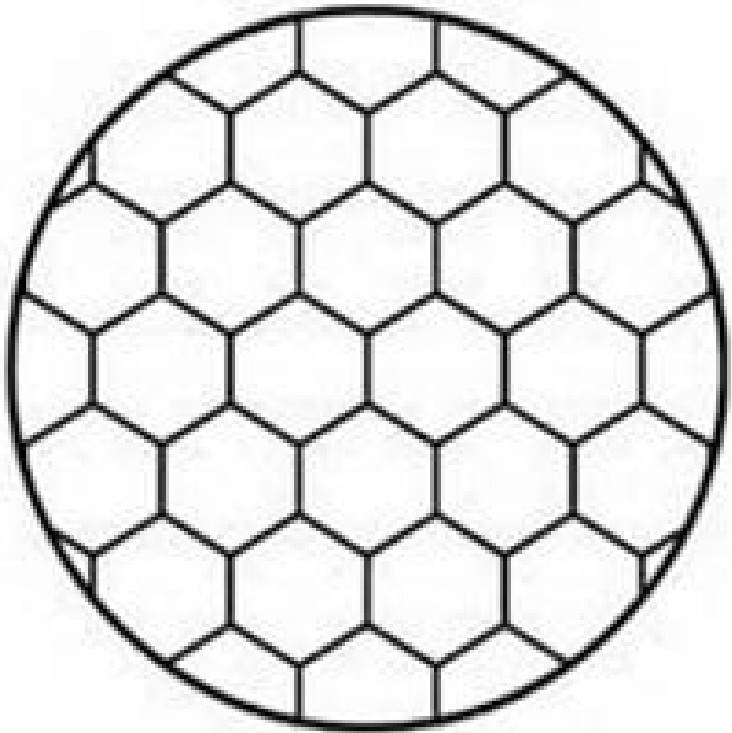


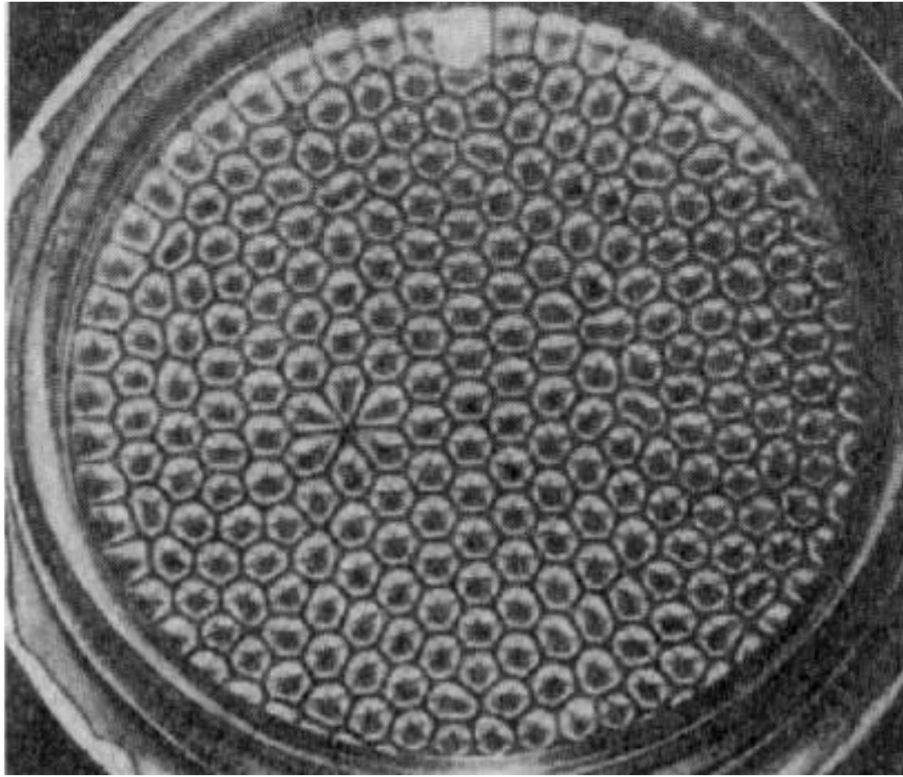
Рис. 2. Схема электронтранспортной цепи Ф. растений и синезеленых водорослей (использована модификация по работе Сур - рисунок врезки).

# Ячейки Бенара



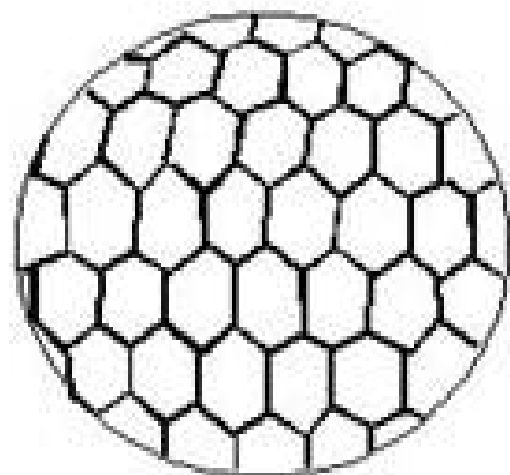
# Диссипативные структуры

- Диссипативная структура это устойчивое состояние, возникающее в неравновесной среде при условии диссипации (рассеивания) энергии, которая поступает извне. Диссипативная система характеризуется спонтанным появлением сложной, зачастую хаотичной структуры.



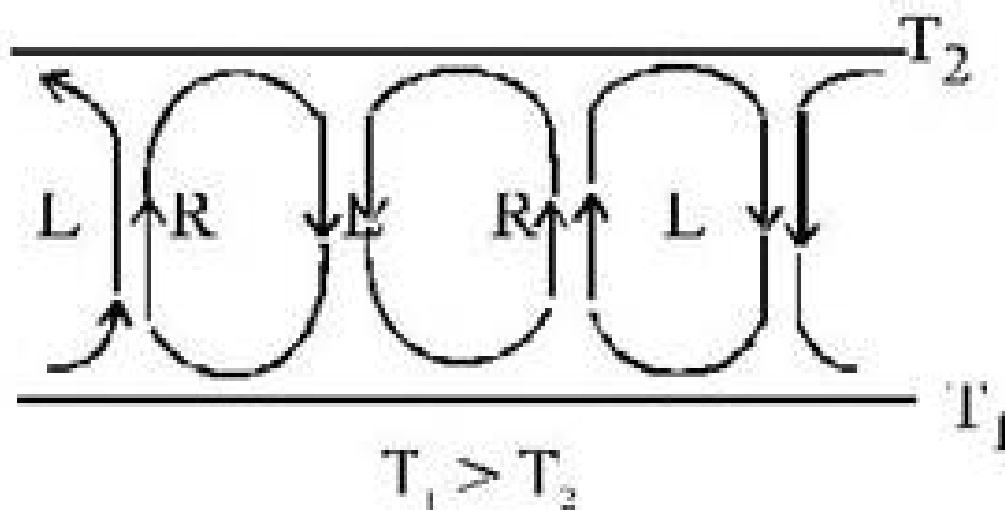
## Ячейки Бернара

Вид сверху

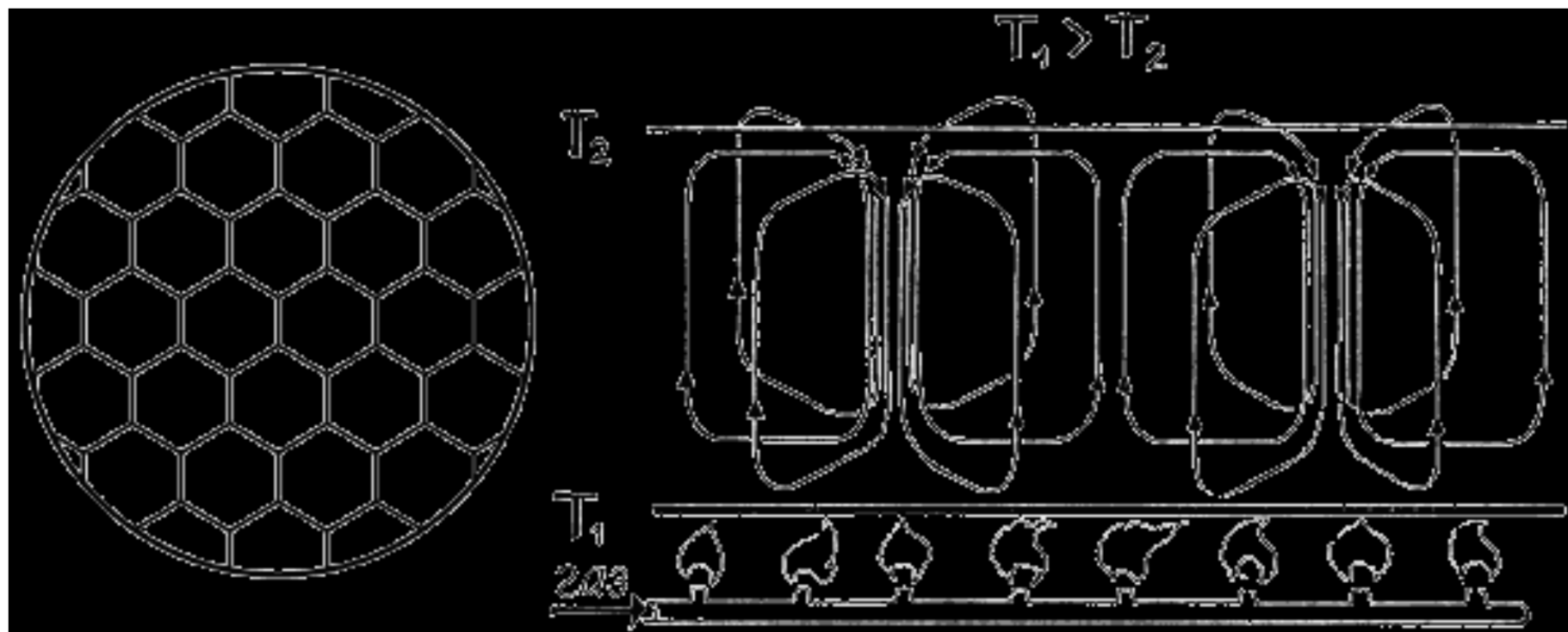


а)

Конвективное упорядочение

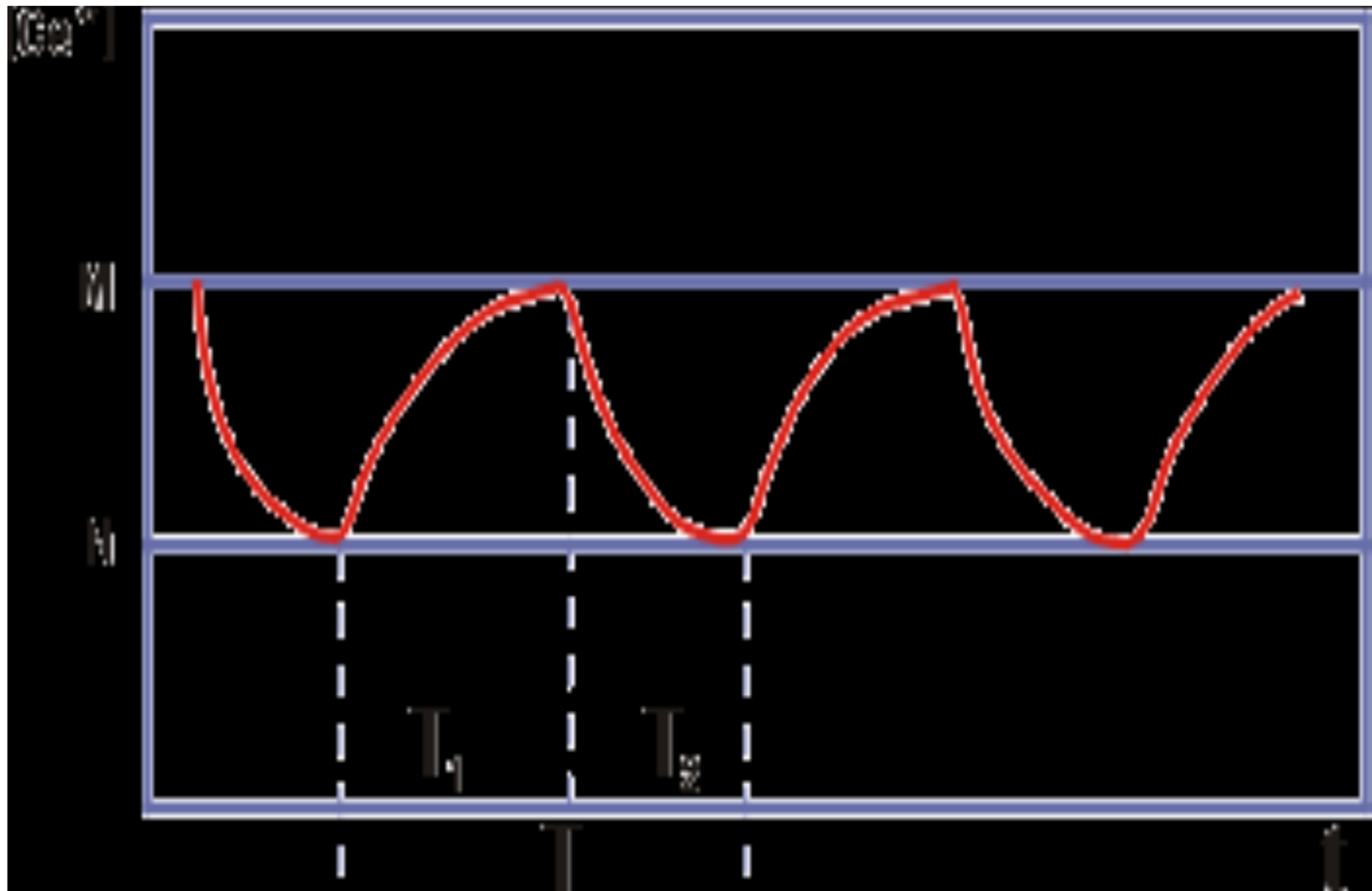


б)

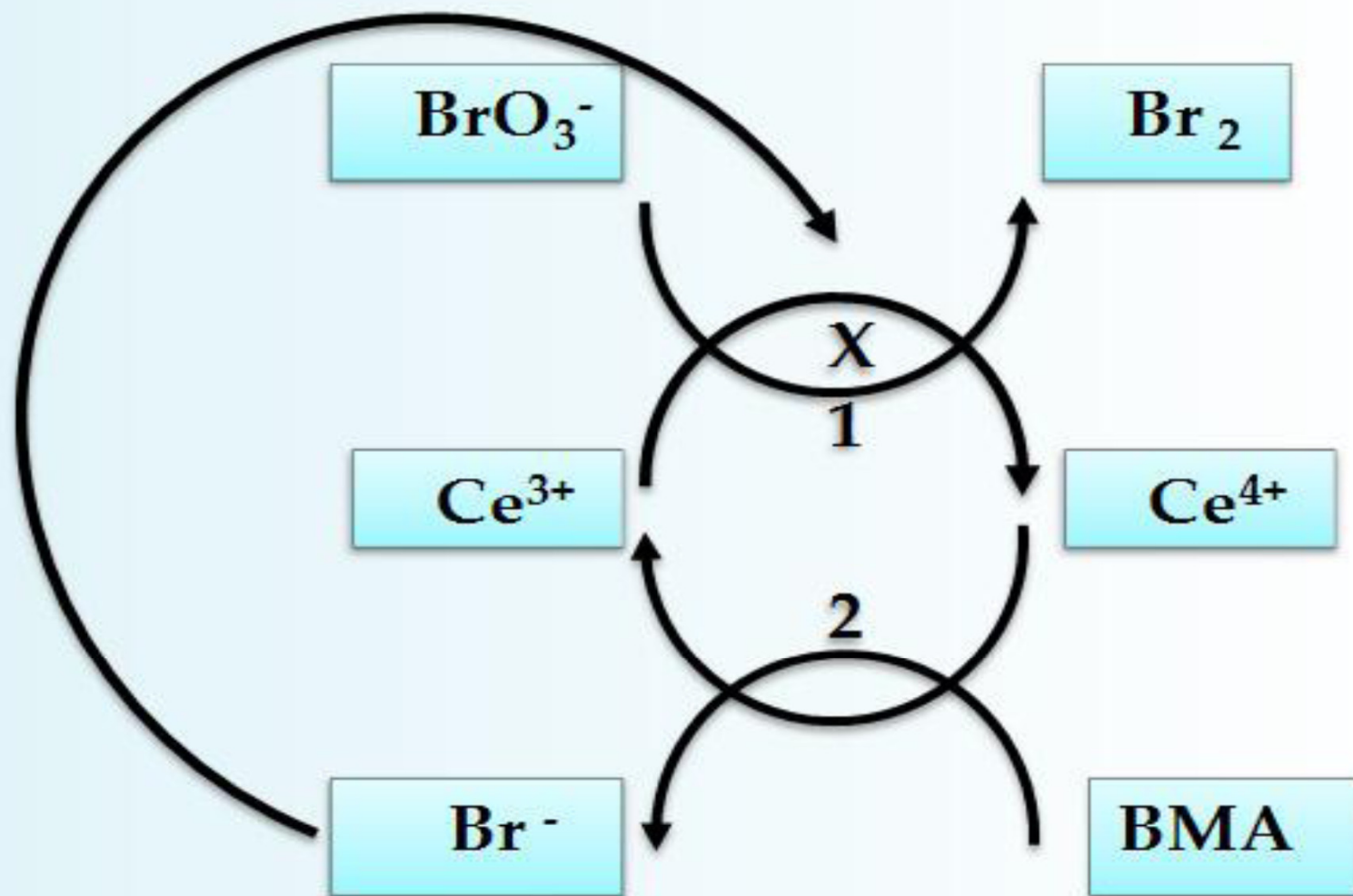


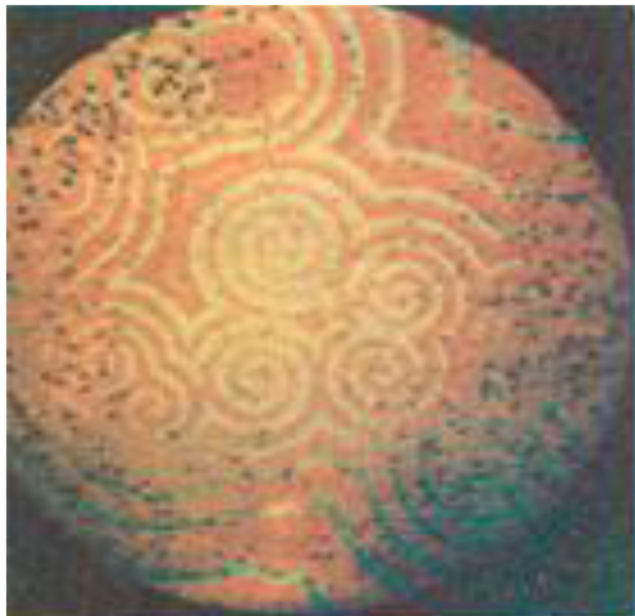
# Bénard Cells

- Реакция Белоусова - Жаботинского

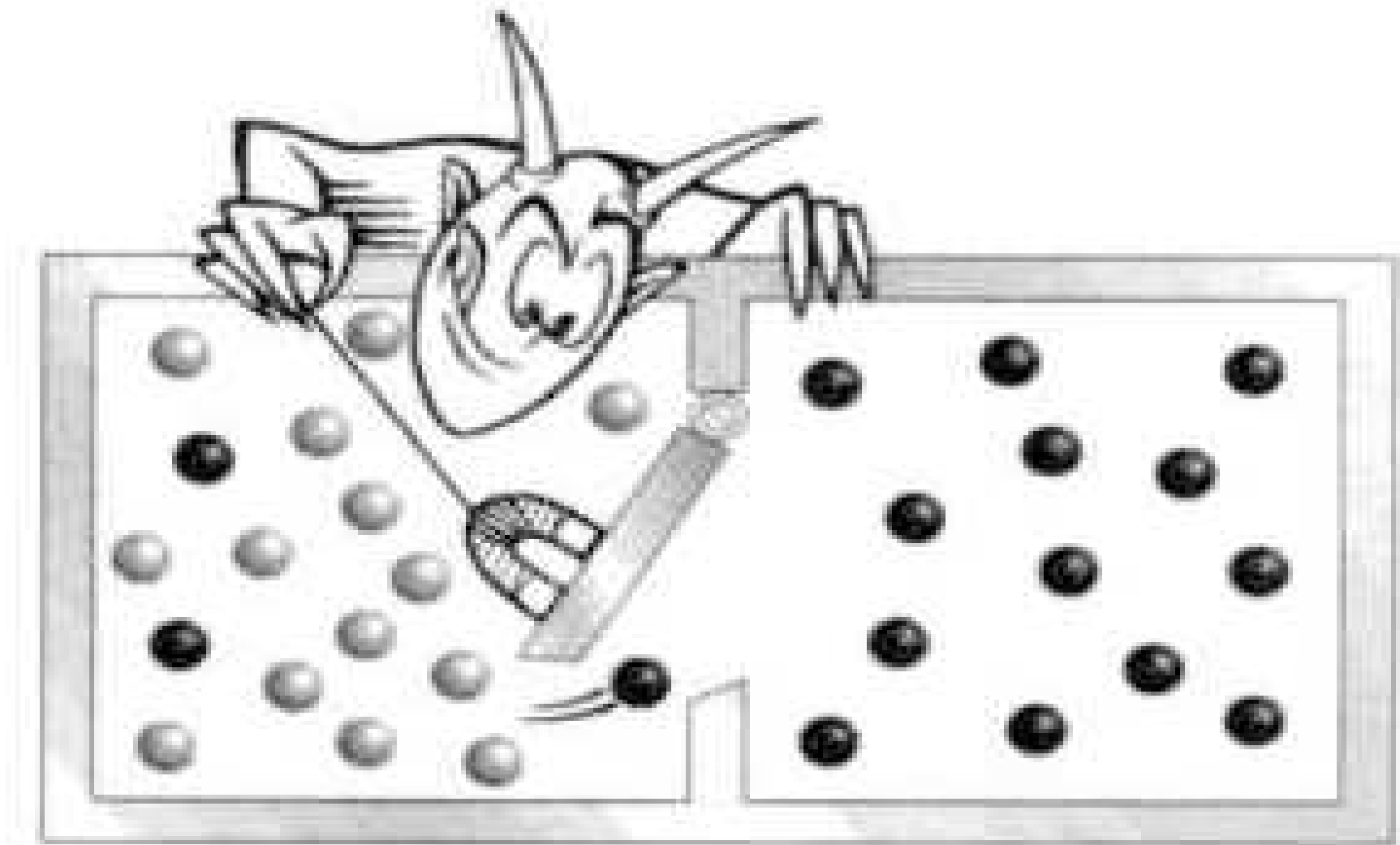








# Демон Максвелла



# ИНФОРМАЦИЯ И ЭНТРОПИЯ

- **Информация  $I = -\log_2 P$**
- В качестве единицы информации  $I$  принимают количество информации в достоверном сообщении о событии, априорная вероятность которого равна  $1/2$ .
- **Энтропия  $S = k \ln w$**
- где  $k$  — постоянная Больцмана ( $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ ) [Дж\*К<sup>-1</sup>] или  $8,617 \times 10^{-5}$  эВ\*К<sup>-1</sup>
- «Информационное решение парадокса демона Максвелла»
- заключается в том, что информацию нельзя получать бесплатно.
- **Связь между информацией ( $I$ ) и микросостоянием системы ( $W$ ) выражается в формуле:**
  - $I = \log_2 W$
  - Энтропия системы в данном макросостоянии, есть количество информации, недостающее до ее полного описания.  $S$  (э.е) =  $2,3 * 10^{-24}$  | бит

- **Энтропия** измеряется в *кал/(моль·К)* (энтропийная единица – э. е.) и *дж/(моль·К)*. При расчётах обычно применяют значения **Энтропия** в *стандартном состоянии*, чаще всего при 298,15 К (25 °С), т. е. S<sub>0298</sub>; таковы приводимые ниже в статье значения **Энтропия**

**Энтропия** увеличивается при переходе вещества в состояние с большей энергией.  $DS$  сублимации  $>$   $DS$  парообразования  $\gg$   $DS$  плавления  $>$   $DS$  полиморфного превращения. Например, **Энтропия** воды в [кристаллическом](#) состоянии равна 11,5, в жидком - 16,75, в газообразном - 45,11 э. е.

Чем выше твёрдость вещества, тем меньше его **Энтропия**; так, **Энтропия** алмаза (0,57 э. е.) вдвое меньше **Энтропия** графита (1,37 э. е.). Карбиды, бориды и другие очень твёрдые вещества характеризуются небольшой **Энтропия**

## ***Упорядоченность построения многоклеточного организма***

- Тело человека содержит примерно  $10^{13}$  клеток. Допустим, что среди них нет ни одной пары одинаковых и что ни одну пару нельзя поменять местами без нарушения функционирования организма. Это значит, что относительное расположение клеток в теле человека однозначно.

- $I = \log_2(10^{13}) = 10^{13} \log_2 10^{13} = 4 \cdot 10^{14}$  бит

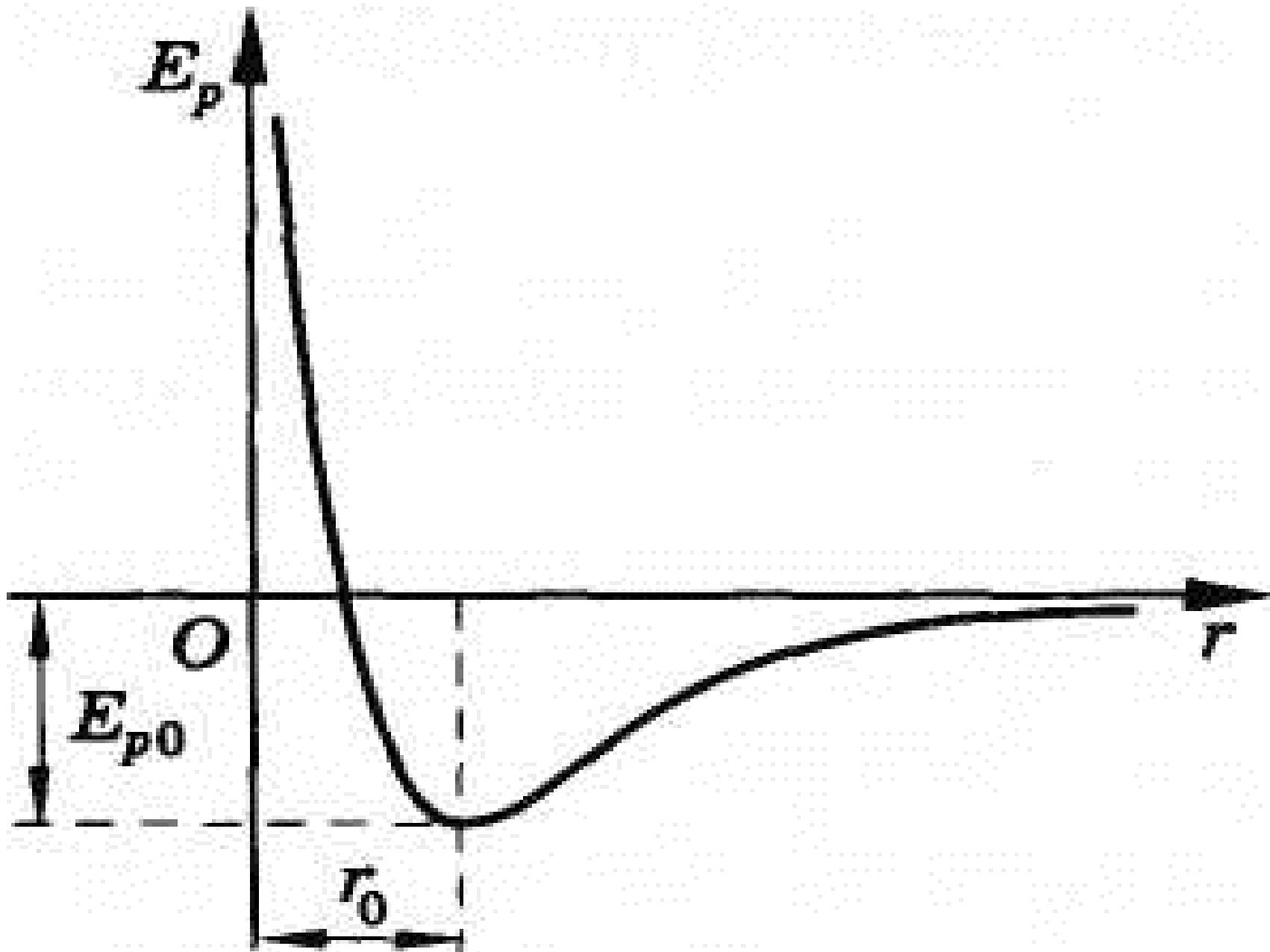
- понижение энтропии строения организма человека из клеток

$$\delta S = 2,3 \cdot 10^{-24} \cdot 4 \cdot 10^{14} = 10^{-9} \text{ эе (соответствуют энергии испарения } 10^{-9} \text{ г воды)}$$

- Для создания единственной аминокислотной последовательности белков организма человека необходимо  $10^{26}$  бит.
- Для ДНК необходимо  $4,3 \cdot 10^{23}$  бит.
- Упорядоченность этих веществ изменяют энтропию на 300 эе, что соответствует испарению 170 г воды.

- ***Ценность биологической информации определяется возможностью ее запоминания, хранения, переработки и дальнейшей передачи для использования в жизнедеятельности организма.***

***Физические принципы  
построения биологических  
молекул.***





# Энергия ионных взаимодействий

- Взаимодействие ионов одного знака повышает энергию системы, а разных – снижает ее.
- $E = q_+ q_- / (4\pi r \epsilon)$ ,
- где  $q_+$  и  $q_-$  - заряды взаимодействующих ионов,  $r$  - расстояние между ними,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость среды.
- Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  для воды около 80, а для белка – 2-4, два протона на расстоянии 3 Å,
- в воде энергия взаимодействия 6,3 кДж/моль,
- в белке – около 40 кДж/моль.

# Ван-дер-ваальсовы силы.

- Для взаимодействия двух диполей энергия притяжения между ними выражается соотношением:
- $E_K = -2 \mu_1 \mu_2 / 4\pi \epsilon_0 r^3$ ,
- где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  - дипольные моменты взаимодействующих диполей,  $r$  - расстояние между ними.
- Энергия притяжения между постоянным и наведенным диполем:
- $E_D = -2 \mu_{\text{нав}}^2 \gamma / r^6$ ,
- где  $\mu_{\text{нав}}$  - момент наведенного диполя,
- $\gamma$ -поляризуемость.
- Дисперсионных взаимодействий является результатом появления линейных диполей, возникающих в результате движения электронов в молекулах. В основе дисперсионных взаимодействий лежит принцип неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

- Энергия дисперсионных взаимодействий также обратно пропорциональна  $r^6$ .



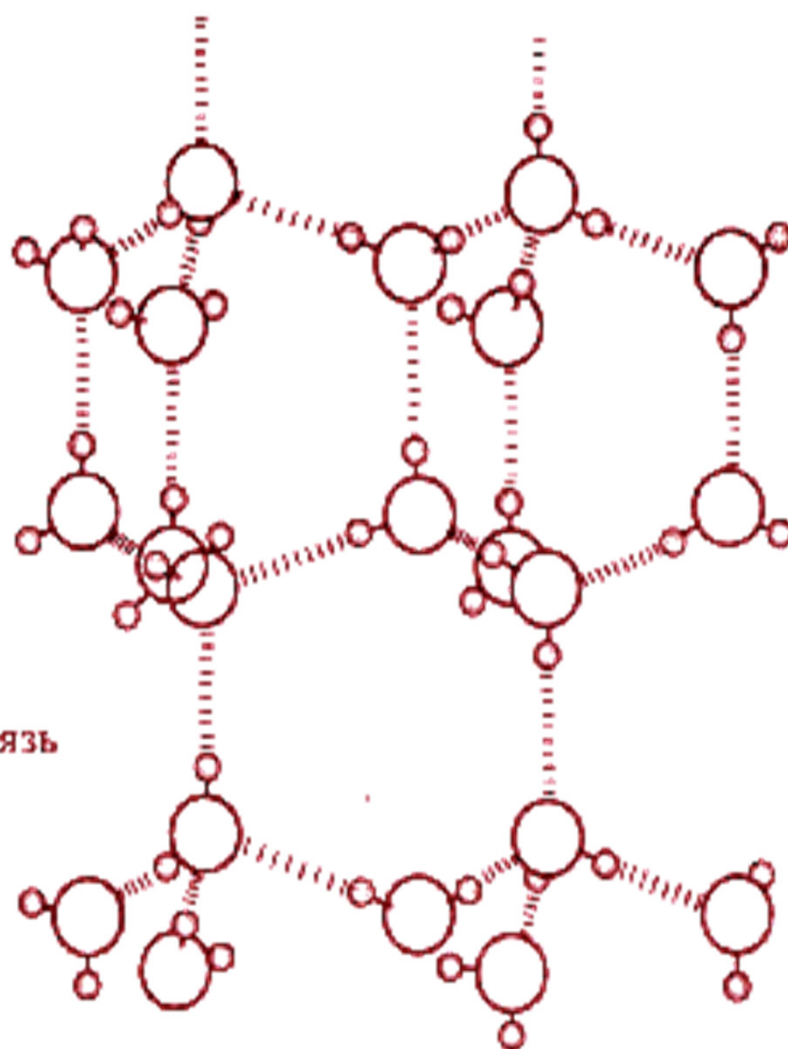
кислород

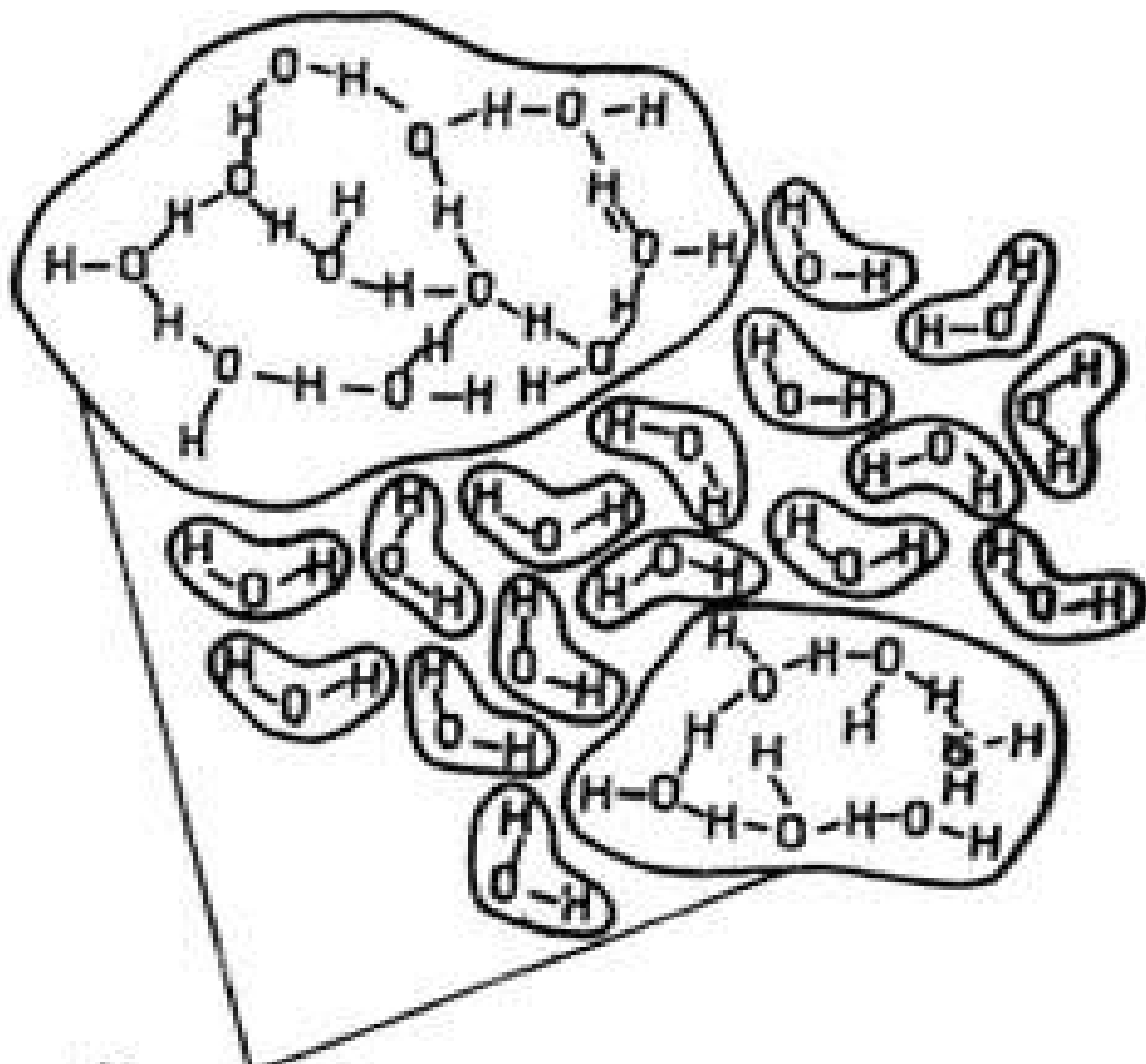


водород



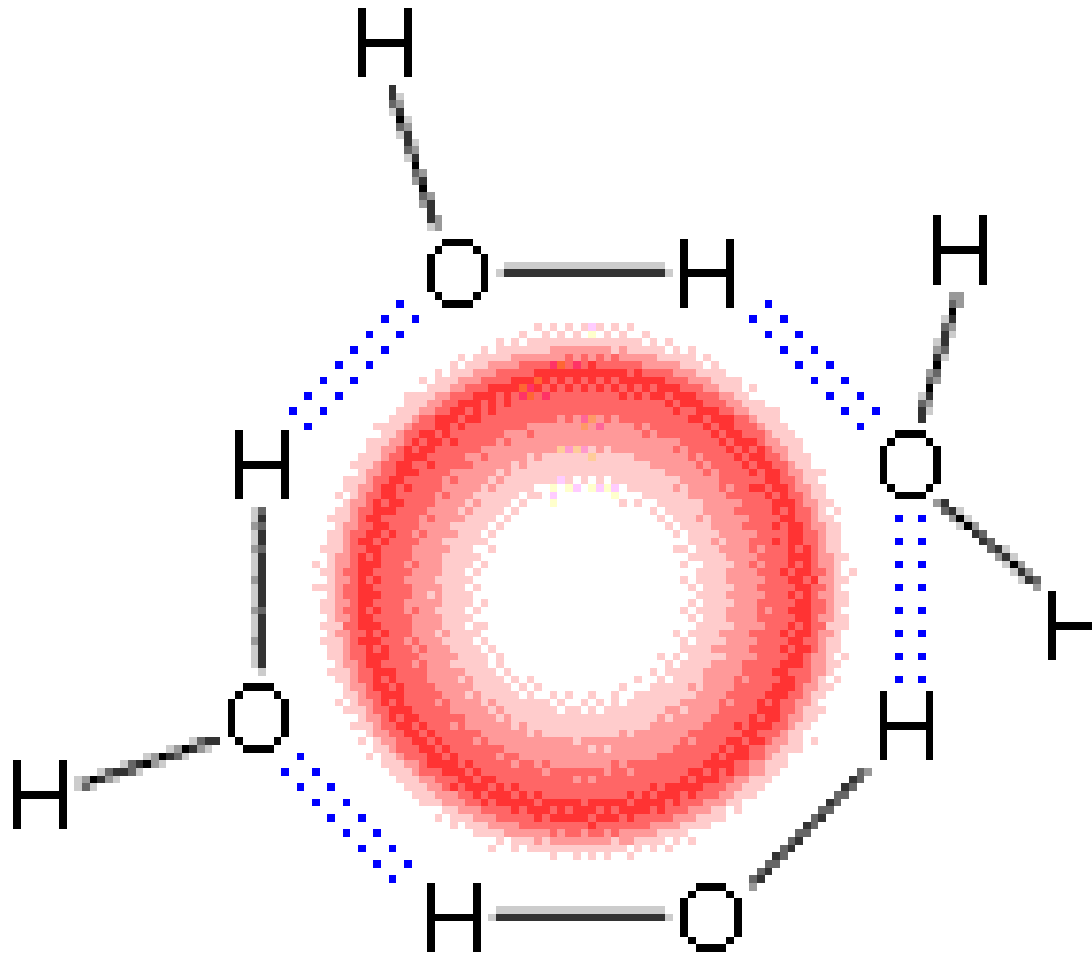
водородная связь



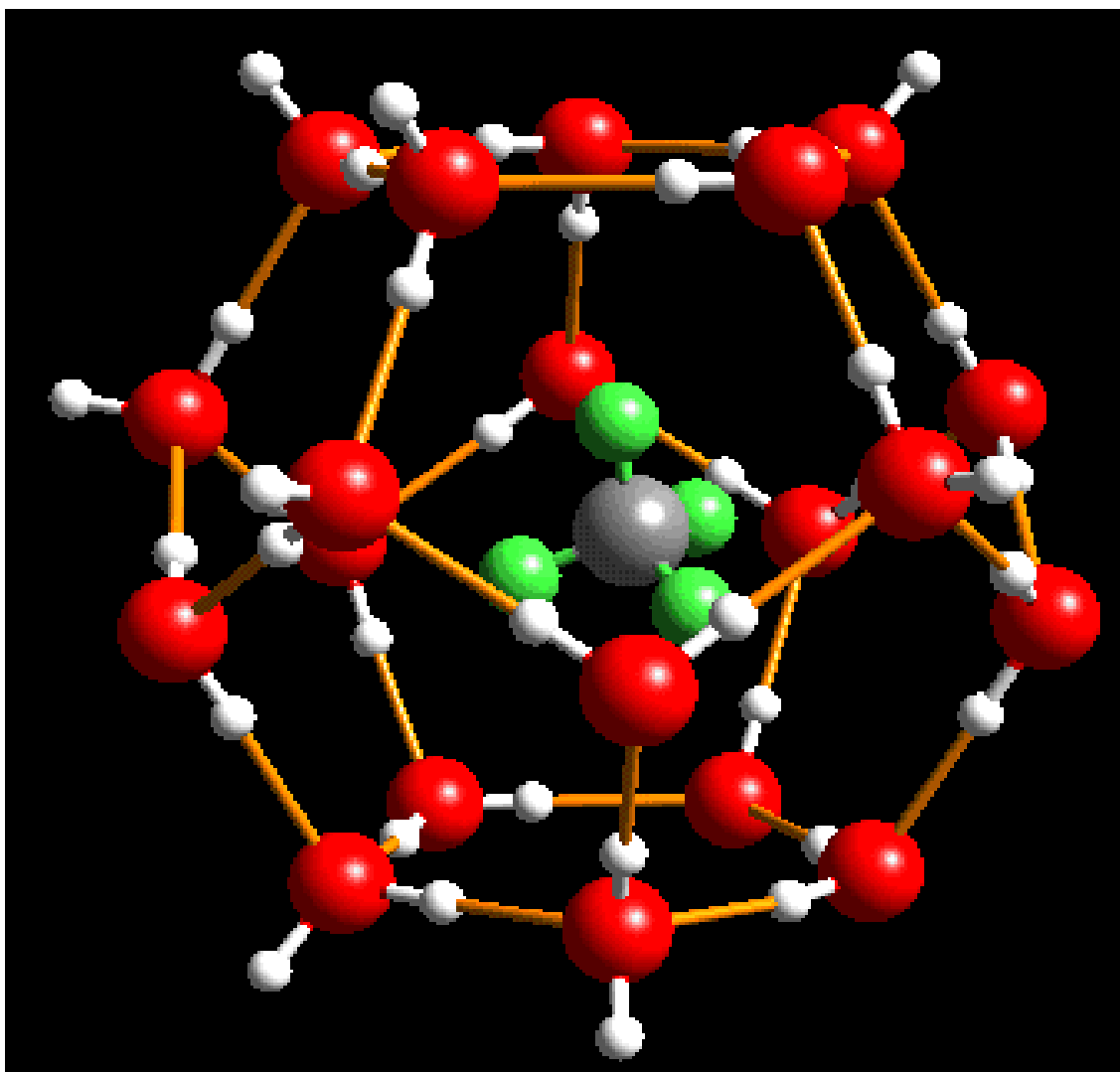


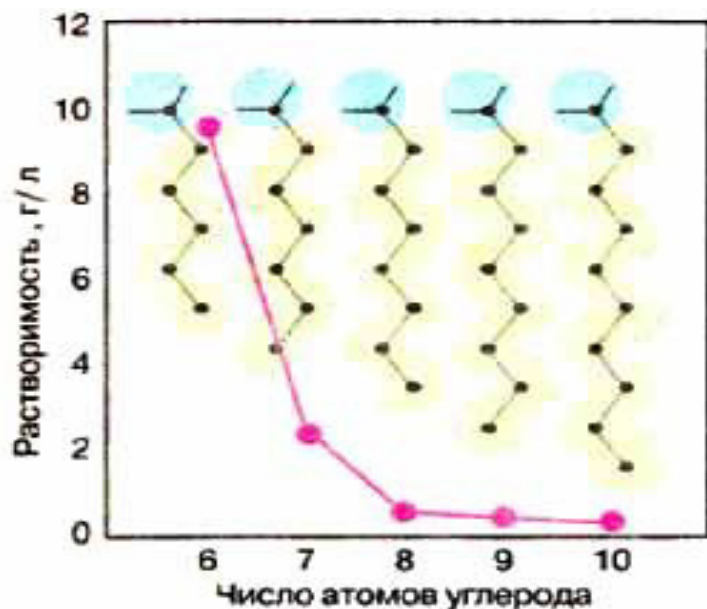
*Кластеры*

# Принципиальная структура катратов

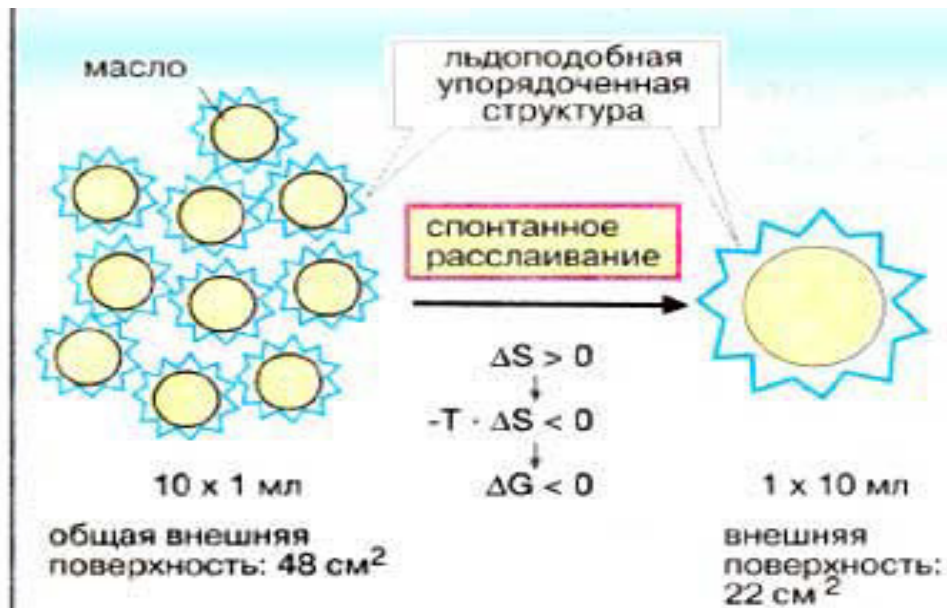


# Клатрат метана



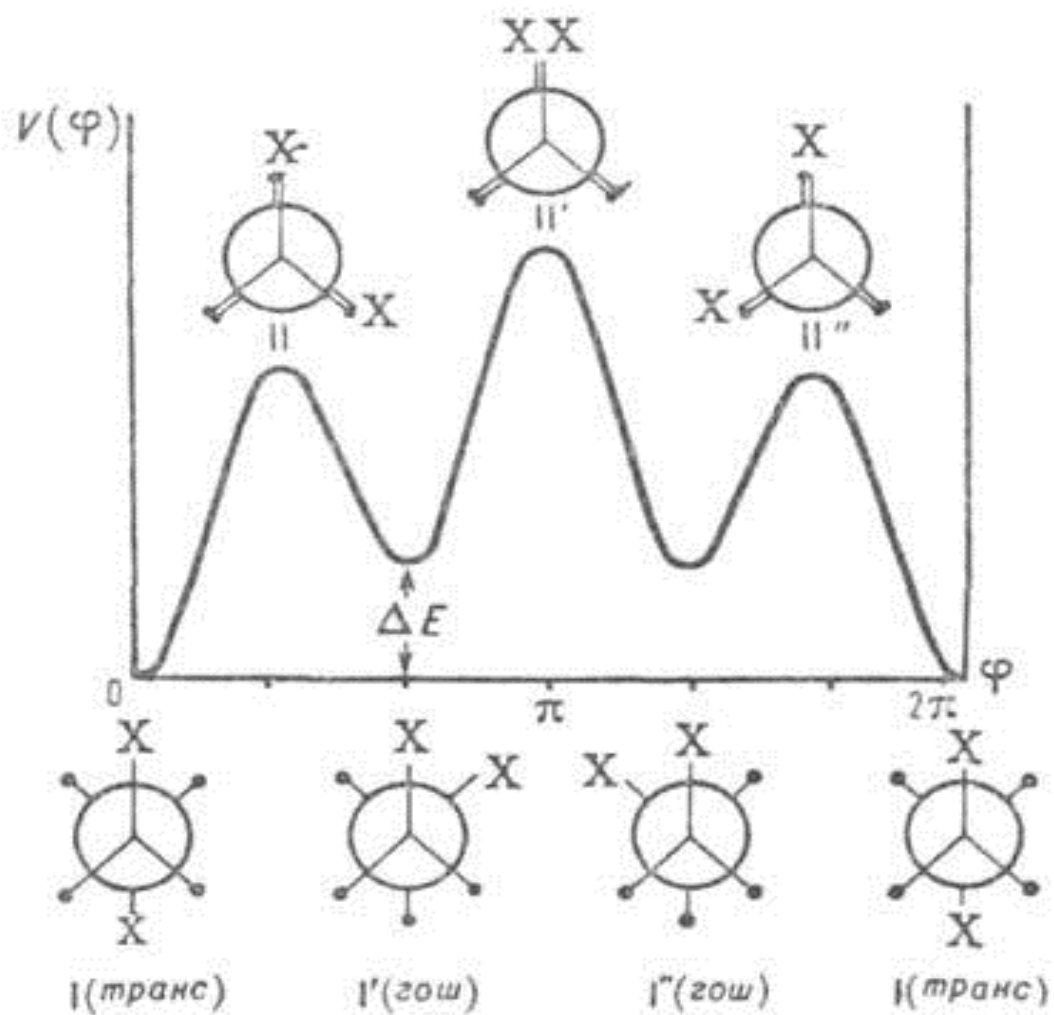


**А. Растворимость в воде жирных кислот**



**В. Эффект „масляных капель”**

# Энергия внутреннего вращения





Уровни структуры белков: 1 — первичная, 2 — вторичная, 3 — третичная, 4 — четвертичная

