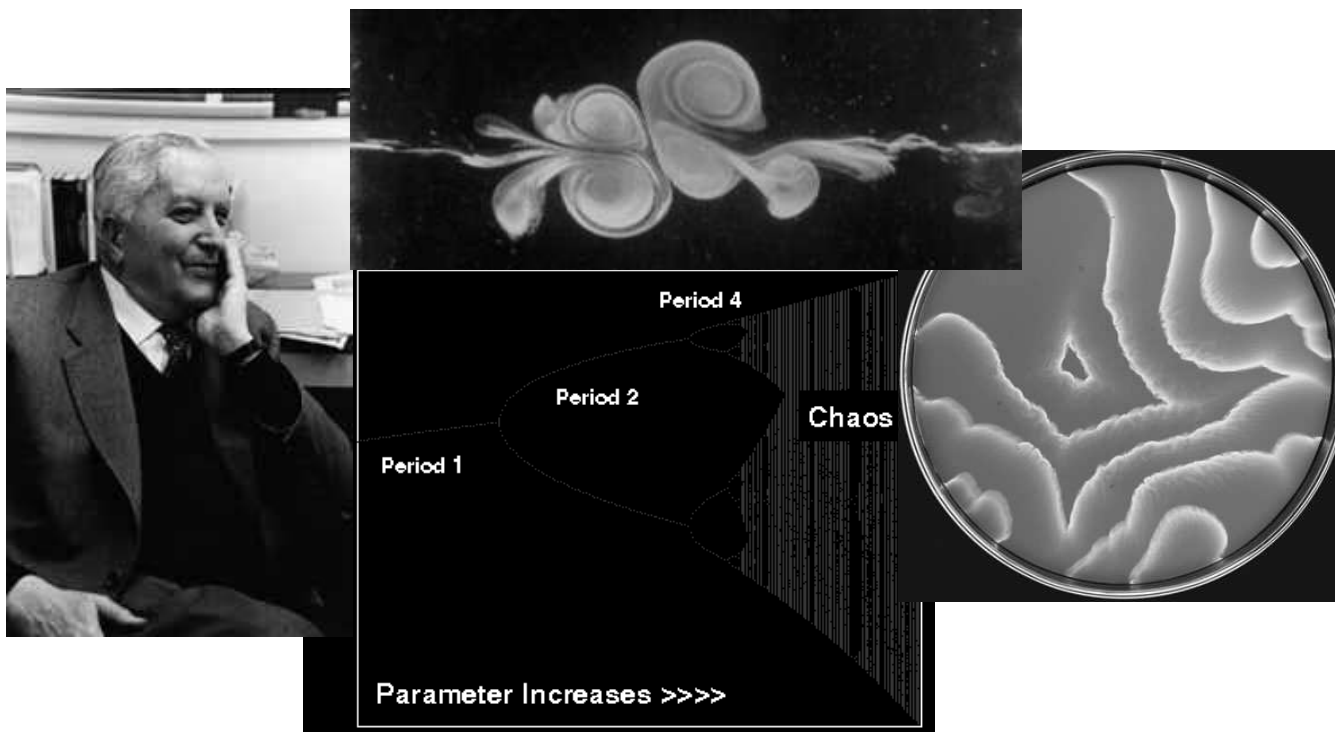


Přednášky z lékařské biofyziky

Masarykova univerzita v Brně - Biofyzikální centrum

Ilya
Prigogine

* 1917



Termodynamika II

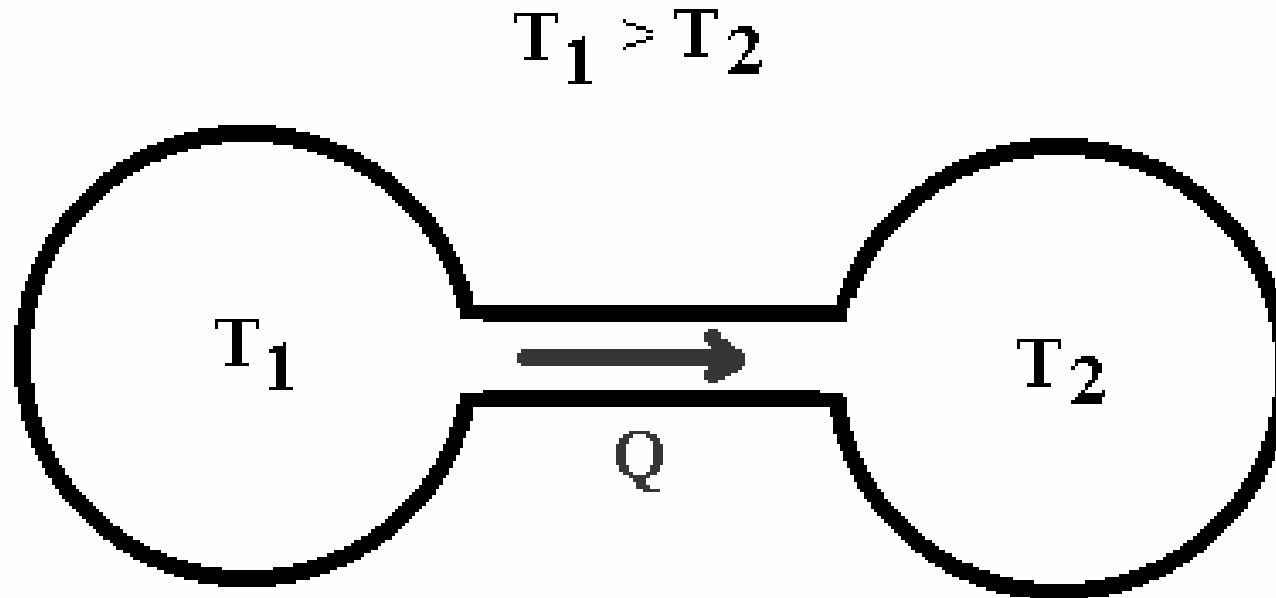
Základní pojmy nerovnovážné termodynamiky živých systémů

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

Prigoginův princip

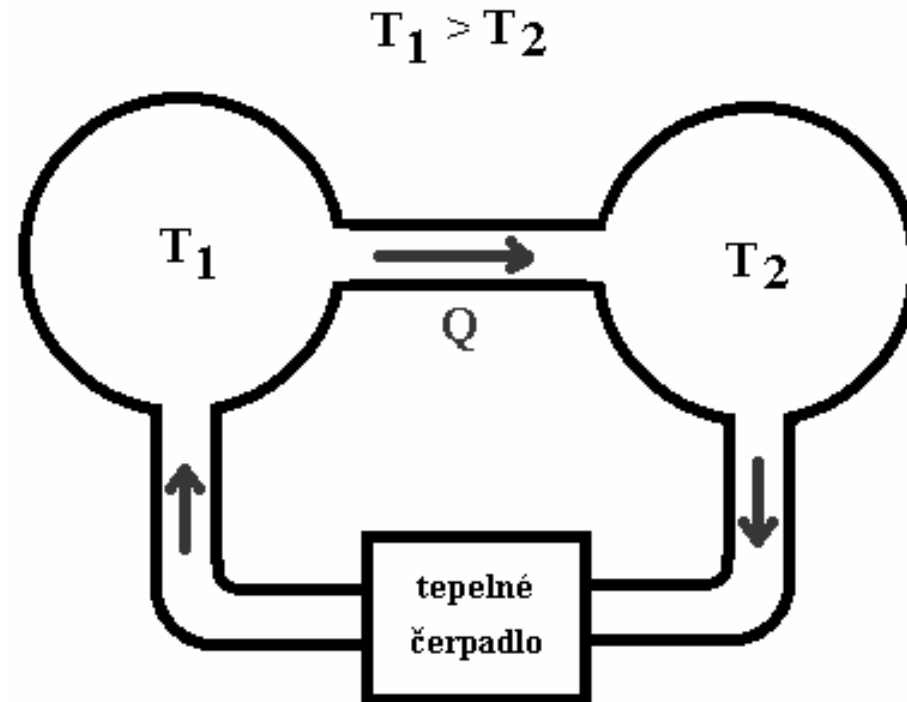
- Pro stavy nepříliš vzdálené od tmd. rovnováhy platí Prigoginův princip:
- *Při neměnicích se vnějších podmínkách otevřený systém spontánně spěje do stavu s minimální produkcí entropie.*
- Tento stav se nazývá stacionární stav (stav dynamické rovnováhy, resp. homeostáza v biologii).

Rozdíl mezi rovnovážným a stacionárním stavem



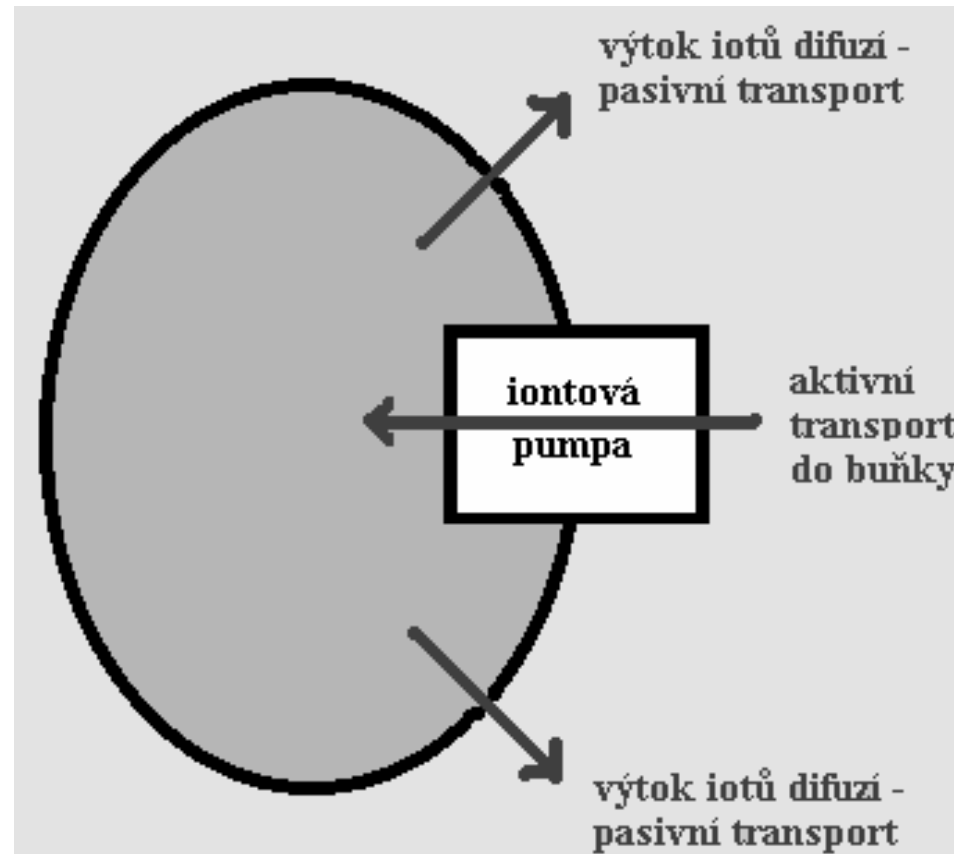
Lze udržet stav s rozdílnými teplotami v izolovaném systému?

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.

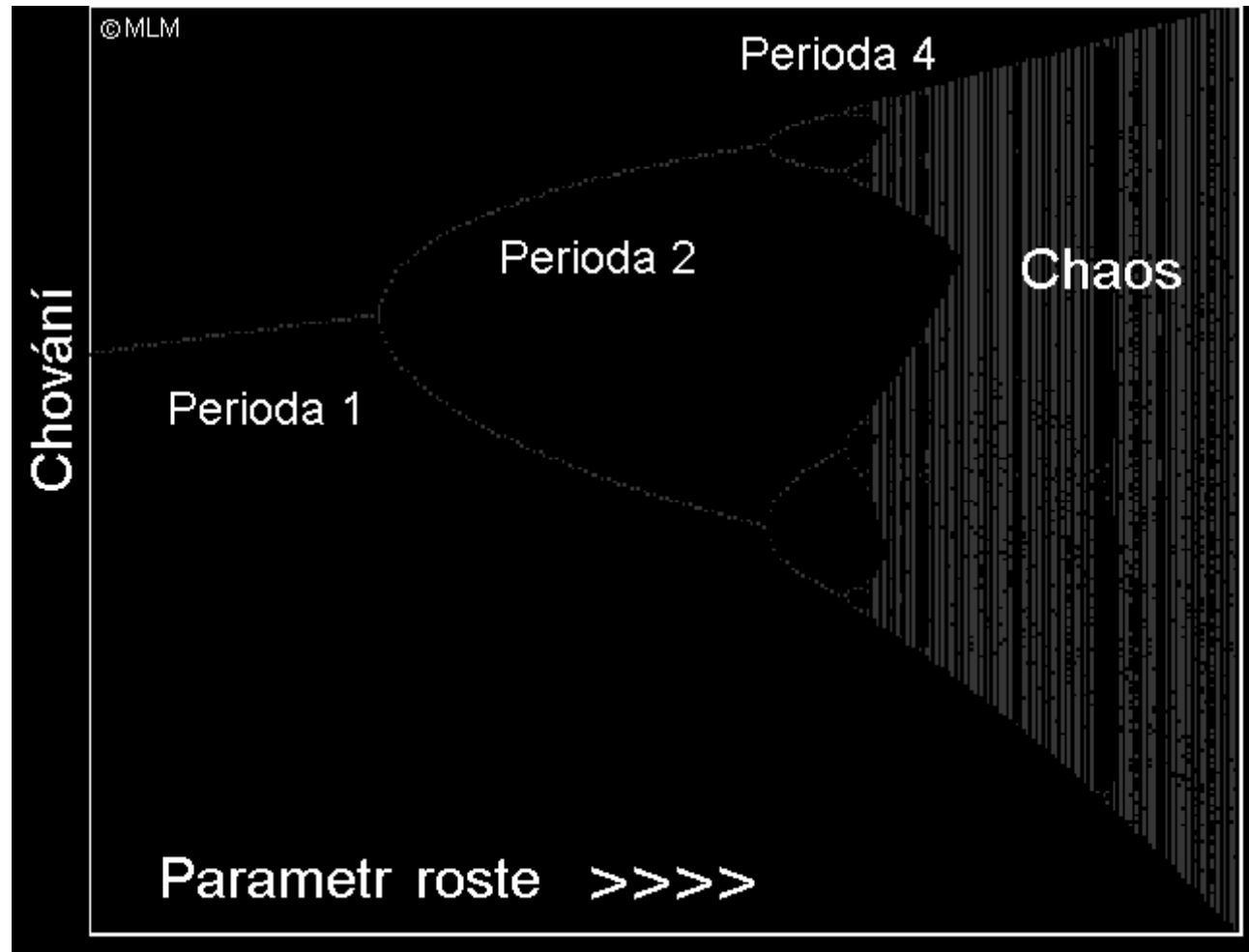
Fluktuace a poruchové síly

- 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

Přechod systému k chaotickému chování



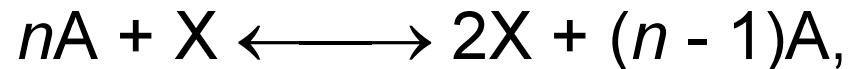
•Podle: <http://www.exploratorium.edu/complexity/CompLexicon/bifurcation.html>

Disipativní struktury

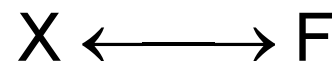
- Uspořádané nerovnovážné časově-prostorové struktury se nazývají disipativní struktury. Na disipativní struktury nelze aplikovat Boltzmannův vztah. Podle *Prigogina* vznikají jako důsledek fluktuace a jsou stabilizovány výměnou energie s okolím. Disipativní struktury patří k problémům řešeným nelineární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

Autokatalytické reakce

- Autokatalytickou reakci lze zapsat pomocí chemické rovnice:

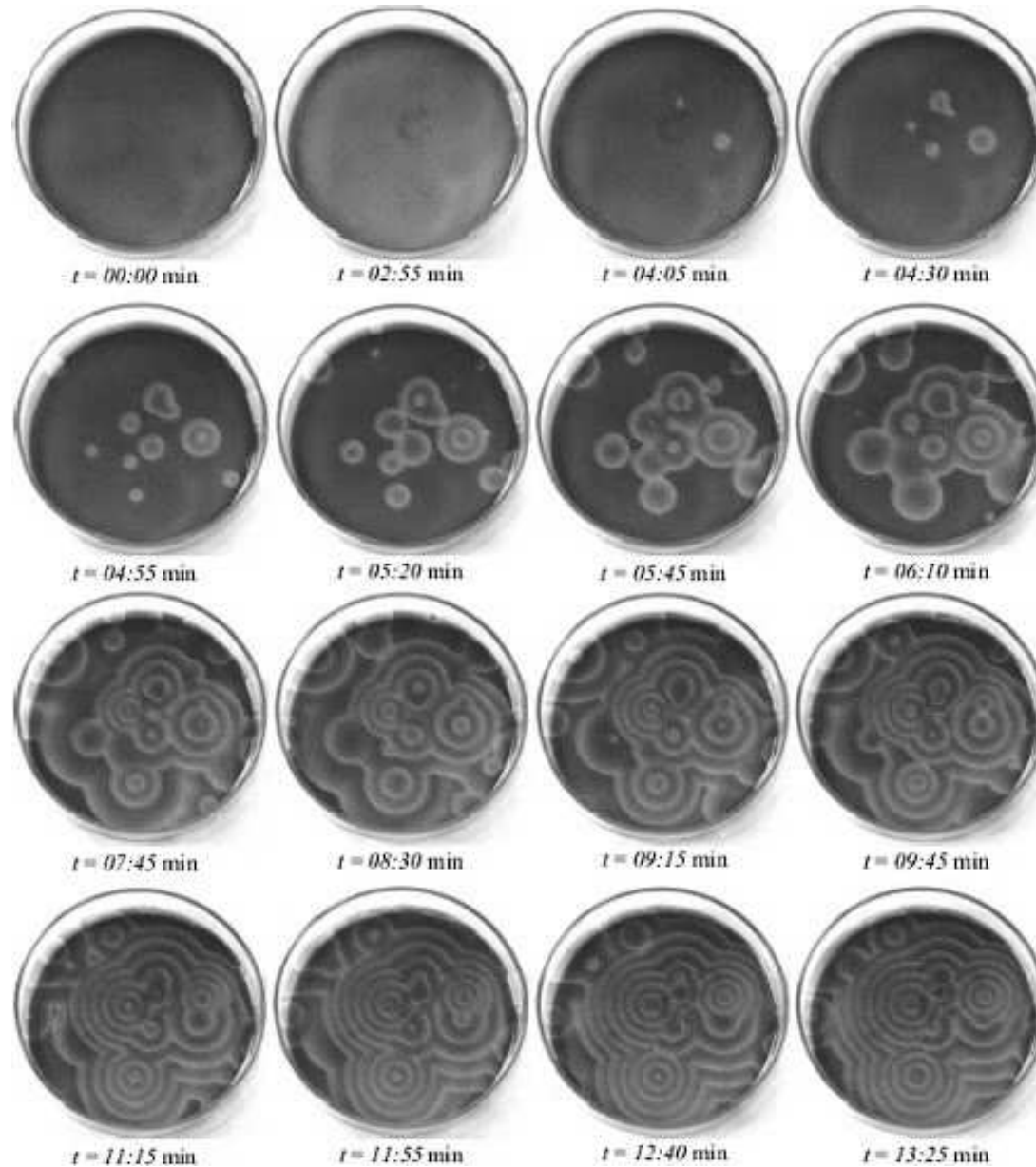


přičemž může následovat reakce:



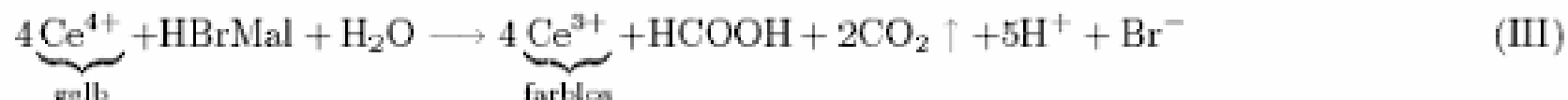
- V autokatalytické reakci vzniká z látky A za přítomnosti látky X opět látka X. Látka X působí jako katalyzátor při svém vzniku. Při dostatečné zásobě látky A roste množství látky X exponenciálně. F může být produktem vznikajícím z látky X.
- Autokatalytickou reakcí svého druhu je i replikace DNA. Ke stejnému výsledku totiž může vést komplex “obyčejných” chemických reakcí.
- *Komplex normálních chemických reakcí se může vnějškově projevat jako jedna nebo několik (spřažených) autokatalytických reakcí.* Replikace DNA je komplex metabolických pochodů, jehož výsledkem je vznik kopie molekuly, nesoucí genetickou informaci.

Reakce Bělousova-Žabotinského



http://www.jkrieger.de/bzr/2_4_versuch_raeuml.html#2_4

Reaktion Bělousova-Žabotinského



Dabei bedeutet *HMal* Malonsäure  und *HBrMal* Brommalonsäure 

•http://www.jkrieger.de/bzr/2_2_mechanismus.html

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

Příklady termodynamického
přístupu k řešení problémů:

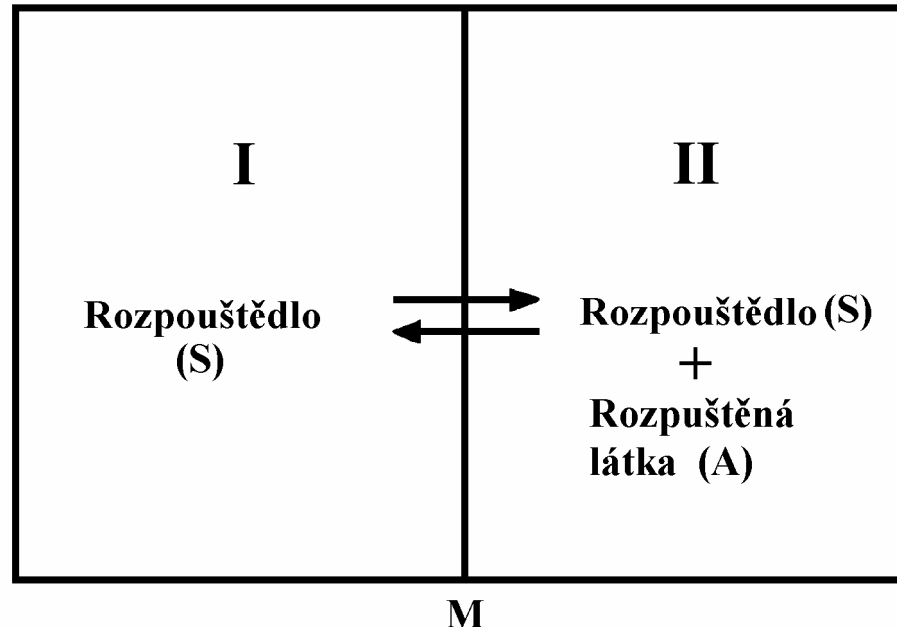
Rovnovážná termodynamika:

Osmóza a osmotický tlak

Nerovnovážná termodynamika:

Difuze

Osmóza a osmotický tlak

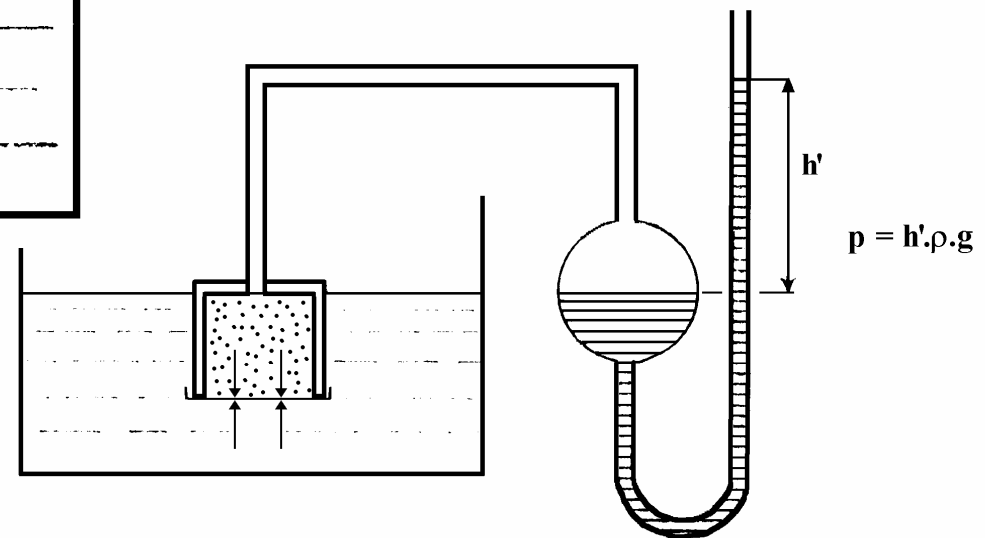
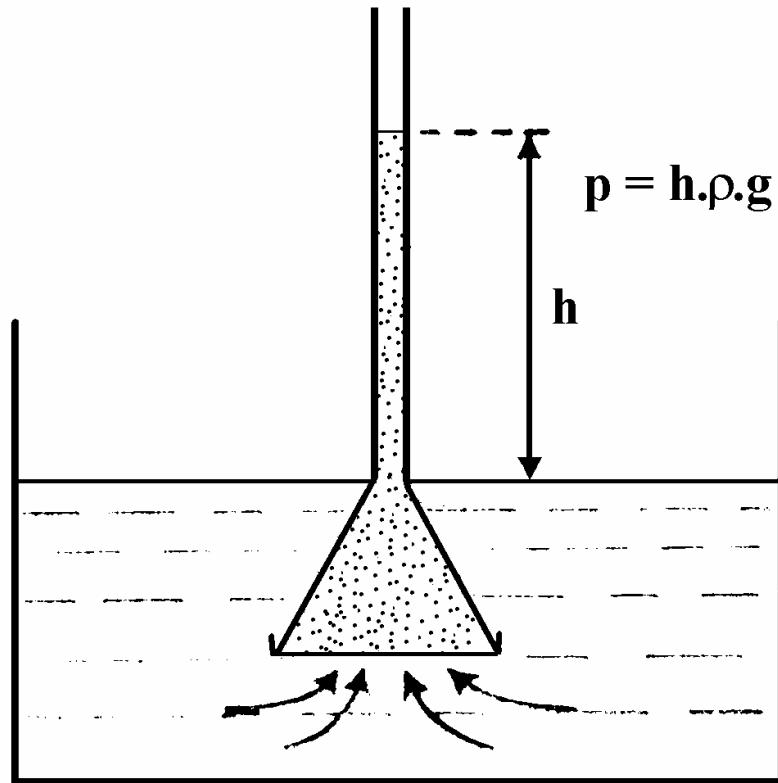


System se snaží dostat do termodynamické rovnováhy vyrovnáním koncentrací látek v celém objemu, který je rozdělen na části I a II, oddělené membránou propouštějící pouze rozpouštědlo. Rozpouštědlo proto difunduje do prostoru II, ve kterém je rozpuštěná látka.

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)

$$\Pi = c \cdot R \cdot T$$

Π je osmotický tlak [Pa]

c koncentrace rozpuštěné látky (n/V)

R univerzální plynová konstanta

T absolutní teplota

- Přesněji popisuje osmotický tlak analogický vzorec:

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

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

- Odchytky od tlaku dle van't Hoffova zákona se zvyšují s rostoucí molekulovou hmotností rozpuštěné látky.

van't Hoffův vzorec (zákon)

- Pro elektrolyty:

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

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

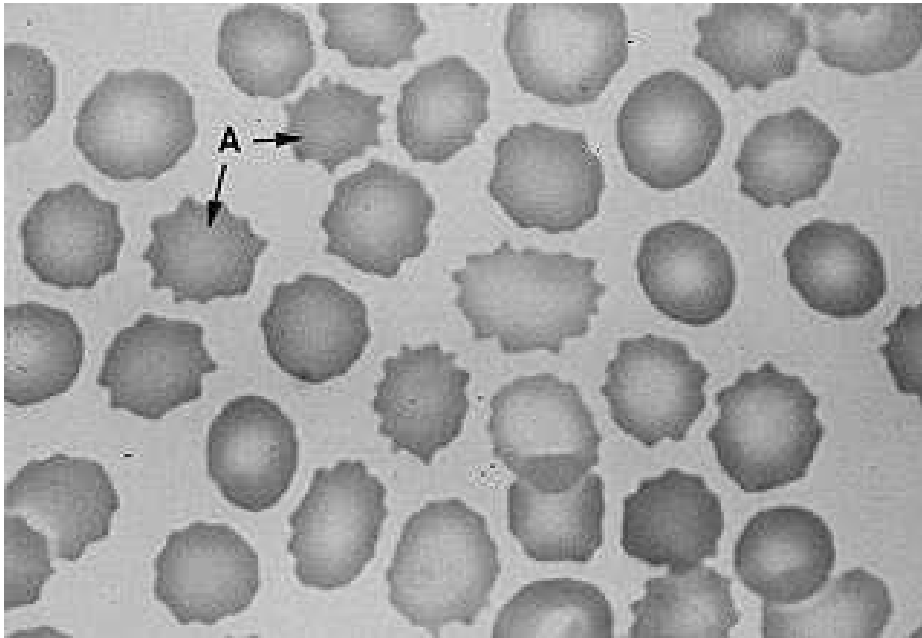
Součin *i.c* se někdy označuje jako osmolární koncentrace či osmolarita s jednotkou osmol.l^{-1} .

- 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).
- tlak onkotický (3,3 kPa)

Tonicita roztoků

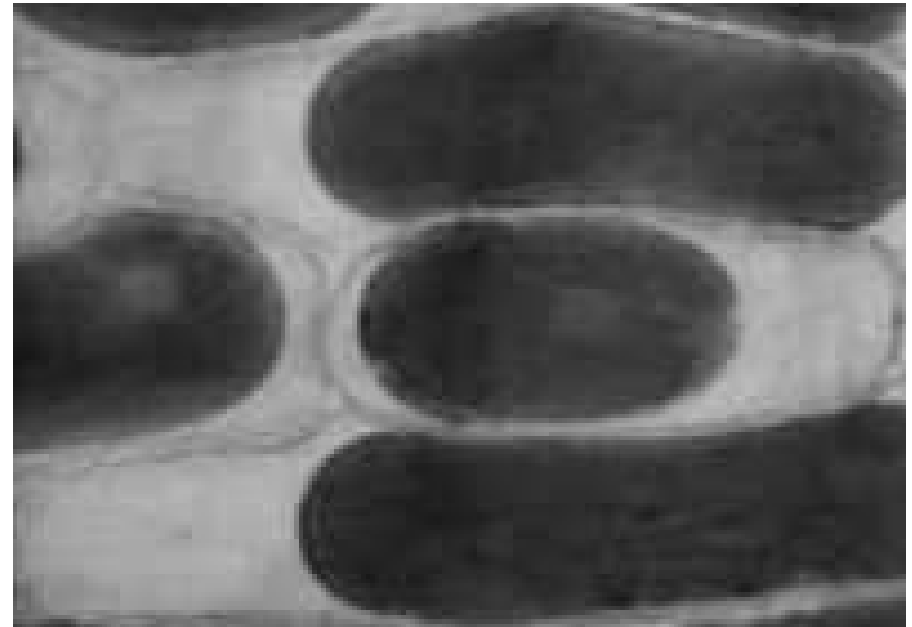
- Roztoky o osmotickém tlaku nižším než má krevní plazma se označují jako hypotonické, o stejném tlaku jako izotonické a o vyšším tlaku jako hypertonické.
- endoosmóza: hemolýza, plazmoptýza
- Rozmezí hodnot koncentrací hypotonického roztoku, při kterých dochází k částečné a úplné hemolýze = osmotická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

Jak to vypadá?



Echinocyty – erytrocyty
vystavené hypertonickému
roztoku.

http://webteach.mccs.uky.edu/COM/pat823/online_materials/diglectures/rbcs/imgshtml/image36.html



Plazmolýza buněk epidermis
cibule hypertonickém
prostředí.

http://www.pgjr.alpine.k12.ut.us/science/whitaker/Cell_Chemistry/Plasmolysis.html

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:

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

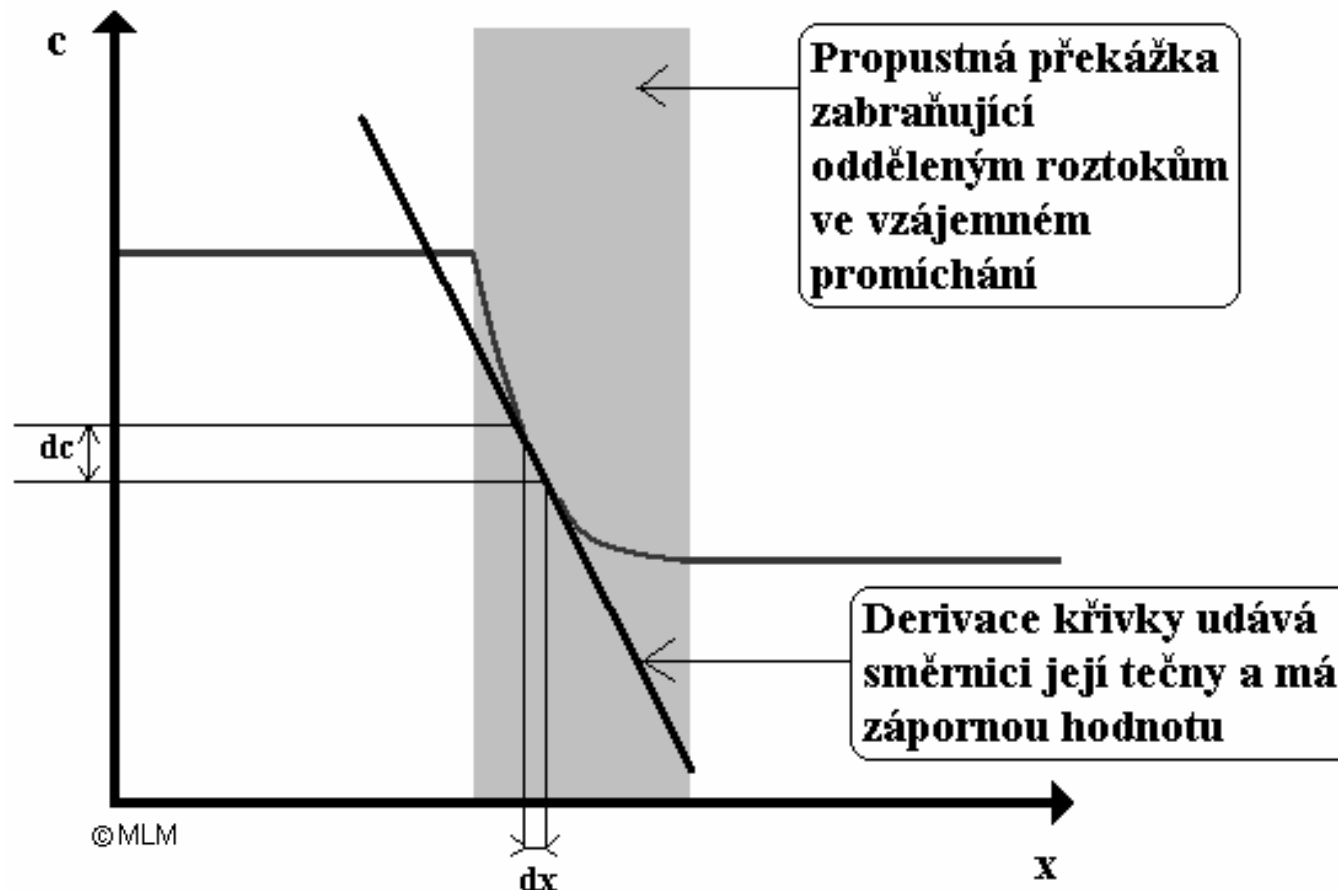
S je celková plocha rozhraní, kterým látka difunduje, dt je čas, během kterého projde rozhraním množství látky dn .

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 [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
Typické hodnoty D :
od $1 \cdot 10^{-9}$ pro nízkomolekulární látky po $1 \cdot 10^{-12}$ pro velké makromolekuly

Difuzní koeficient

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

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

k je Boltzmannova konstanta

T je absolutní teplota

η je koeficient dynamické viskozity

r je poloměr částice.

Výraz $6\pi \cdot \eta \cdot r$ se označuje jako frikční nebo hydrodynamický koeficient f .

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 , $d(dc/dx)/dx$, 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 .

Que aprovechar!

