

## Тема 5. Работа и энергия

Тема 5. Работа и энергия	1
Введение	1
Системы и объекты	1
Основные понятия биоэнергетики	2
Сила, работа и энергия	2
Силы	3
Осмотическое давление	4
Величина осмотического давления	4
Работа при переноса молекул или ионов в раствор с другой концентрацией	5
Поверхностное натяжение	5
Виды работы в биологических системах	5
Механическая работа	6
Осмотическая работа и энергия	7
Осмотическая работа при переносе ионов через мембрану	7
Осмотическая энергия	8
Электрическая работа	8
Электрхимический потенциал ионов	8
Задача. Работа при переносе зарядов через мембрану	9
Приложение. Единицы энергии и работы	10
Приложение 2.	10
Осмотическая работа	10
Задача 1	10
Дано:	10
Вопрос:	11
Решение:	11
Вопросы к зачёту	11

### Введение

В данном разделе будет рассмотрены вопросы превращения энергии в биологических системах. Энергия, как известно - это способность совершать работу (которая, кстати, не всегда реализуется). Наука, изучающая превращения энергии в биологических системах, называется *биоэнергетикой*.

### Системы и объекты

Слово "система" часто употребляется, но нелегко дать его точное определение. *Биологической системой* мы будем называть совокупность живых организмов, отдельный живой организм и любую его часть, например, орган, ткань, совокупность клеток, отдельную клетку, части клетки, метаболиты и ферменты, рецепторы и лиганды взаимодействующие или взаимопревращающиеся *в составе живого организма*.

Часть биологической системы может иметь самостоятельное название, в зависимости от того, предметом какой науки является эта часть. Так имеют хождение термины физиологические системы, биохимические системы и другие, по названию соответствующих разделов биологии (Life science).

Изучить во всех деталях процессы, протекающие в биологических системах, как правило, удаётся только после того, как мы изолируем некоторую часть целого организма и на этом изолированном объекте будем проводить *эксперименты*, т.е. создавать ситуации, которые как мы думаем, возникают и в живом организме.

Живой организм, с которым проводят эксперименты, или выделенные из него части (органы, клетки, части клеток, клеточные органеллы и т.д.) мы будем называть *биологическими объектами*.

Экспериментальная работа с биологическими объектами ставит своей задачей, по сути дела, моделирование процессов, протекающих в живом организме. Такое моделирование - основа научного изучения явлений, но конечно, учёный должен очень осторожно и внимательно выбирать модели, чтобы они соответствовали реальным, а не выдуманым ситуациям и процессам в живых организмах.

Биологические системы, изучаемые в биоэнергетике, могут быть *изолированными, замкнутыми* или *открытыми*. Напомним значение этих заимствованных из термодинамики терминов:

*Открытая система* совершает обмен энергией и материей с окружающей средой. *Замкнутая система* не обменивается веществом с окружающей средой, но может обмениваться энергией. *Изолированная система* не может обмениваться с окружающей средой ни энергией, ни веществом. Пример изолированной системы - термос, замкнутой - закрытая бутылка с горячим чаем, открытой - чай в блюдечке.

Любая биологическая система - система открытая, если быть точным. Но всё в мире относительно. И во многих случаях отдельные части биологической системы могут рассматриваться, либо как замкнутые (это - довольно обычный случай) либо даже как изолированные.

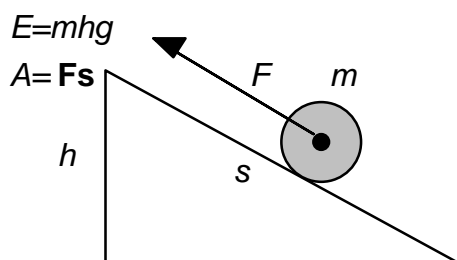
## Основные понятия биоэнергетики

### Сила, работа и энергия

Из физики мы знаем, что сила - это причина изменения скорости тела. Если считать, что понятия *масса  $m$ , скорость* и *ускорение  $a$*  определены, то определением силы будет закон  $F=ma$ . По определению, работа  $A$  равна произведению силы  $F$ , действующей на некоторое тело на перемещение  $s$  этого тела в направлении действия силы. И сила и перемещение - векторы; работа же - скалярная величина, равная произведению этих векторов:

$$A = \mathbf{F}s, \quad (1)$$

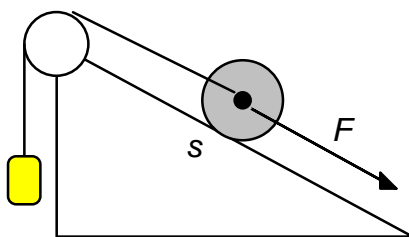
Будучи скаляром, работа рассматривается в термодинамике, а следовательно и в биоэнергетике, как величина алгебраическая, т.е. имеющая знак. Это схематически можно проиллюстрировать рисунками 1 и 2.



Под действием приложенной силы происходит движение тела по плоскости. Произведение векторов перемещения и силы равно работе над системой.

Рисунок 1. Работа над системой

На рис.1. тело массой  $m$  движется вверх по наклонной плоскости под действием приложенной силы  $F$ . Если оно прошло путь  $s$ , то работа будет равна  $Fs$ . Эта работа, произведенная *над системой*, частично используется на увеличение потенциальной энергии системы, которая в данном случае равна  $mgh$ . Заметим, что при наличии трения *не вся* работа затрачена на увеличение потенциальной энергии. а только часть. Эта часть может быть вновь превращена в работу, например на работу по подъёму другого тела на некоторую высоту (см. рис.2).



Составляющая силы тяжести перемещает тело по плоскости. Произведение векторов перемещения и силы равно работе системы

Рисунок 2. Работа системы

На рис.2 изображена несколько иная ситуация. Под действием составляющей силы тяжести тело съезжает по наклонной плоскости и при этом оно может совершить некоторую работу. Эта работа по-прежнему равна произведению пути и приложенной к телу силы, но это уже не работа *над* рассматриваемой системой, а работа самой системы. Она сопровождается не увеличением, а уменьшением потенциальной энергии данного тела. Чтобы не запутаться в знаках, договоримся, что *работа, приводящая к увеличению энергии рассматриваемой системы, т.е. работа над системой, имеет положительный знак*. Работа, совершаемая системой и приводящая к уменьшению энергии системы, имеет отрицательный знак. Для лучшего запоминания закончим шуткой: *для меня положительна та работа, которую делают другие*.

### Силы

В принципе, в биологических системах действуют те же силы, что и в неживой природе, но относительная роль тех или иных сил различна в живой и неживой природе и в разных биологических системах. Так силы гравитации важны для жизни организма, но не оказывают *прямого* влияния на функционирование клеток и тканей. Это же относится к магнитным силам. На биологические мембраны оказывает воздействие сила осмотического давления, которую можно не принимать в расчёт при рассмотрении многих других биологических систем. Электрические силы, играющие огромную роль на молекулярном уровне, вряд ли имеют большое значение для функционирования системы кровообращения или дыхания на макроскопическом, органном уровне. И так далее.

Напомни некоторые силы, рассматриваемые в физике:

- 1-силы инерции, включая центробежную и центростремительную.
- 2-упругие силы, например сила сжатой пружины.
- 3-сила трения, в том числе сила сопротивления жидкой среды.
- 4-сила давления газа на стенку сосуда
- 5-электрические силы, действующие на заряженные тела

В физической химии рассматривается также сила осмотического давления, на которой следует остановиться подробнее.

## Осмотическое давление

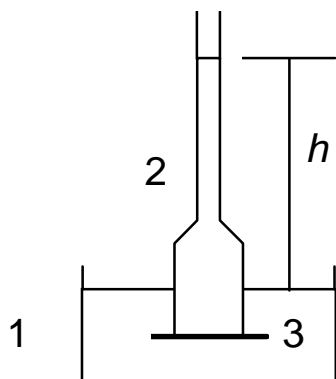


Рисунок 3. Осмометр

Опыт, доказывающий существование осмотического давления. В сосуд 1 с растворителем (например, чистой водой) опущена трубка 2, закрытая снизу полупроницаемой мембраной 3. В трубку налит раствор вещества, для которого мембрана непроницаема. Создаётся давление ( $h$ -высота столба жидкости).

На рис. 3 приведена схема опыта, который иллюстрирует возможный способ демонстрации осмотического давления. В некоторый сосуд с водой или каким-либо иным растворителем опускают трубку, нижний торец которой закрыт полупроницаемой мембраной. *Полупроницаемой* мы будем называть мембрану, хорошо проницаемую для растворителя и плохо проницаемую для растворённых веществ (по крайней мере некоторых из них). Заметим, что осмотическое давление создают только те вещества, которые через мембрану не проходят. Вещества, создающие осмотическое давление, называются *осмотически-активными* веществами.

Биологические мембраны сравнительно хорошо проницаемы для воды и плохо-для ионов и водорастворимых (гидрофильных) веществ. Поэтому большая часть водорастворимых веществ в живой клетке обладают осмотической активностью.

### Величина осмотического давления

Рассмотрим, какое давление оказывают на полупроницаемую мембрану молекулы растворителя и растворённого вещества.

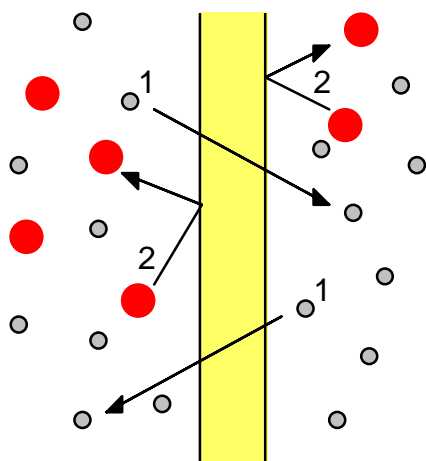


Рисунок 4. Осмотическое давление

Давление, оказываемое на полупроницаемую мембрану молекулами растворителя (маленькие серые кружочки) и растворённого вещества.

Молекулы растворителя свободно проходят сквозь мембрану и давления на неё не оказывают (1).

Молекулы растворённого вещества не проходят сквозь мембрану и оказывают давление на неё, равное давлению газа на стенку.

На Рис.2 дано объяснение происхождению осмотического давления. Молекулы растворителя (маленькие серые кружочки) свободно проходят сквозь мембрану и давления на неё не оказывают (1). Молекулы растворённого вещества (большие пустые кружочки) не проходят сквозь мембрану и оказывают на неё такое же давление, какое оказывал бы газ на стенку сосуда при той же концентрации данных молекул и температуре. Из газовых законов мы знаем, что это давление описывается уравнением:

$$pV = mRT, \tag{2}$$

где  $p$  - давление, Па,  $V$  - объём, м<sup>3</sup>,  $m$  - количество вещества, кмоль,  $R$  - газовая постоянная, Дж·кмоль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $T$  - Температура, К.

В нашем случае  $p$  - это осмотическое давление. Величина  $C = \frac{m}{V}$  - это молярная концентрация осмотически-активных частиц, откуда находим уравнение осмотического давления:

$$p = RTC, \quad (3)$$

Заметим, что молярная концентрация вещества вовсе не обязательно равна молярной концентрации осмотически-активных частиц (которую называют ещё *осмотической* концентрацией или *осмомолярностью*). Соли, такие как NaCl или KCl в водном растворе полностью диссоциируют, и их осмотическая концентрация в два раза превышает молярную концентрацию. Молекула CaCl<sub>2</sub> диссоциирует в водном растворе на *три* частицы, поэтому её осмотическая концентрация будет превышать молярную в *три* раза. Вообще осмотическая концентрация превышает молярную в такое число раз, на сколько частиц распадается молекула при электрической диссоциации. Иногда осмотическую концентрацию, чтобы не путать с молярной, выражают в не в молях, а в *осмомолях* (Осм, Osm) и в производных от этой величины (мОсм, mOsm). Это удобно, когда осмотическое давление создаётся раствором, состоящим из смеси нескольких веществ. Так, например, раствор 100 мМ NaCl + 50 мМ сахарозы будет иметь осмотическую концентрацию  $2 \times 100 + 50 = 250$  мОсм.

Определяемая химическими методами концентрация вещества в клетке или других биологических системах может отличаться от осмотической концентрации и по другой причине, кроме электролитической диссоциации, а именно по причине связывания части молекул или ионов белками и другими макромолекулами или субклеточными структурами. Связанные ионы не диффундируют и не создают осмотического давления. Осмотической активностью обладает только та часть вещества, которая находится в свободном, а не связанном с большими структурами состоянии.

### ***Работа при переноса молекул или ионов в раствор с другой концентрацией***

### **Поверхностное натяжение**

Сила поверхностного натяжения рассматривается в физике. Мы вернёмся к этому вопросу после рассмотрения понятия поверхностной энергии.

### **Виды работы в биологических системах**

В таблице 1 перечислены основные виды работы, которая может быть осуществлена в некоей системе за счёт различных сил.

**Таблица 1. Виды работы в биологических системах**

Вид работы	Основное уравнение	Фактор интенсивности	Фактор ёмкости
Перемещение тела	$A = Fs$	$F$ -сила	$s$ -перемещение
Сжатие газа	$A = pV$	$p$ -давление газа	$V$ -объём
Изменение концентрации	$A = pV$	$p$ -осмотическое давление	$q$ -заряд
Перенос заряда	$A = \Phi q$	$\Phi$ -потенциал	$q$ -заряд
Химическая реакция	$A = t\mu$	$\mu$ -химический потенциал	$t$ -количество вещества
Сжатие газа	$A = PV$	$P$ -давление-	$V$ -объём

Рассмотрим подробнее этот вопрос

### Механическая работа

На рис. 5 схематически изображены различные виды работы, которая может быть осуществлена в биологической системе.

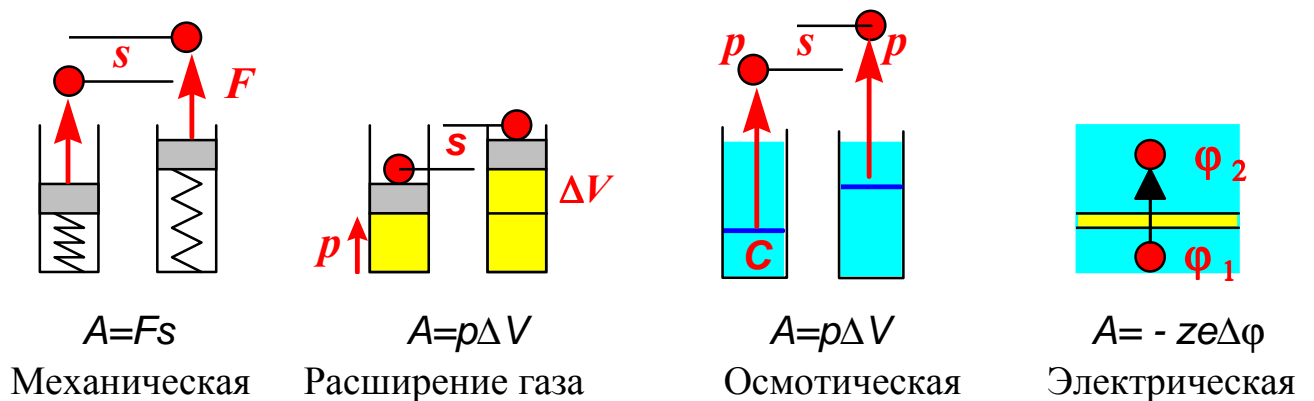


Рисунок 5 Виды работы в биологических системах

Механическая работа равна, как известно, произведению силы на перемещение. Работа упругой силы изображена слева на рис.1. Реальные расчеты механической работы в различных ситуациях - предмет физики.

Важный частный случай работы, связанной с перемещением под действием силы - это *работа сжатого газа при его расширении*. Если давление газа равно  $p$ , то на поршень площадью  $S$  действует сила  $F=pS$  и при перемещении некоторого тела на расстояние  $s$  будет совершена работа

$$A = Fs = pSs = pS \frac{\Delta V}{S} = p\Delta V, \quad (4)$$

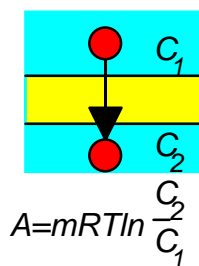
где  $\Delta V$  - изменение объёма при расширении газа.,

### Осмотическая работа и энергия

Осмотическая работа - это работа, которую надо совершить, чтобы увеличить концентрацию вещества в данном растворе. Такую работу будет совершать гипотетическое устройство, изображённое на [рис. 5](#) в третьей колонке. Оно состоит из цилиндра, в котором роль поршня выполняет пластинка из "полупроницаемого вещества". Через пластинку может свободно проходить растворитель, но не могут проходить молекулы (ионы) растворённого соединения. Приложив к такой пластинке давление  $p$ , можно сжать объём раствора с исходного  $V_1$  до конечного  $V_2$ ; произведенная работа будет, как и в случае сжатия газа, равна  $A=p\Delta V$ .

### Осмотическая работа при переносе ионов через мембрану

При переносе ионов (и нейтральных молекул) через мембрану также совершается осмотическая работа, но вычисляется она иначе, поскольку при этом не происходит изменения объёма, но происходит изменение концентрации, а следовательно, изменение осмотического давления (см. рис. 6).



*Осмотическая работа по переносу ионов (или нейтральных молекул) через мембрану*

$C_1$  и  $C_2$  - концентрации в водных растворах, разделяемых мембраной.

Рисунок 6

Работа при изменении давления на величину  $dp$  при постоянном объёме равна:

$$dA = Vdp = \frac{m}{C} dp = \frac{m}{C} d(RTC) = mRT \frac{dC}{C}, \quad (5)$$

При переносе ионов или молекул через мембрану из одного водного раствора, где их концентрация равна  $C_1$ , в другой водный раствор, где она равна  $C_2$ , совершается работа равная:

$$A = mRT \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{C} = mRT \ln \frac{C_2}{C_1}, \quad (6)$$

### Осмотическая энергия

Энергия системы равна работе, которая была затрачена на создание этой системы. Осмотическая энергия ионов (молекул) равна работе, которую нужно затратить, чтобы повысить концентрацию ионов (молекул) до данной величины  $C$ . Всякая энергия исчисляется по отношению к энергии некоторой другой системы, принятой за стандарт. В нашем случае за стандарт принимают осмотическую энергию 1 молярного раствора. Таким образом находим осмотическую энергию ионов (молекул) в растворе с концентрацией  $C$ :

$$E_{osm} = mRT \ln \frac{C(\text{моль / л})}{1(\text{моль / л})} = mRT \ln C, \quad (7)$$

В последнем уравнении  $C$  - это *безразмерная концентрация*, т.к. это число, равное отношению молярной концентрации вещества к его концентрации 1М.

### Электрическая работа

Напомним некоторые сведения из электростатики. Перемещение заряда  $q = ze$  в электрическом поле с напряженностью  $E$  обусловлено действием на заряд силы  $F = zeE$ . Перемещение заряда на расстояние  $dx$  в направлении, противоположном действующей на него силе, потребует совершения работы, равной:

$$dA = -Fs = -zeEdx \quad (8)$$

Напряженность поля связана с градиентом потенциала в направлении поля (ось X) уравнением:

$$E_x = -\frac{d\phi}{dx} \quad (9)$$

Из последних двух уравнений получаем уравнение работы, затрачиваемой на перемещение иона в электрическом поле:

$$dA = zed\phi \quad (10)$$

Таким образом, работа, затрачиваемая на перенос одного иона с зарядом  $ze$  из точки с потенциалом  $\phi_1$  в точку с потенциалом  $\phi_2$  равна:

$$A = ze \int_{\phi_1}^{\phi_2} d\phi = ze(\phi_2 - \phi_1) = ze\Delta\phi \quad (11)$$

где  $e$  - элементарный заряд, т.е. заряд протона в Кулонах, а  $z$  - *безразмерный заряд*, иногда называемый валентностью иона. Величина  $z$  для ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  составляет соответственно 1, 1, -1, 2 и 3.

Энергия некоторого одного киломоля ионов отличается от энергии одного иона в  $N_A$  раз ( $N_A$  - число Авогадро). Работа, необходимая для перемещения  $m$  киломолей ионов из области с потенциалом  $\phi_1$  в область с потенциалом  $\phi_2$ , равна:

$$A = mN_A ze\Delta\phi = mzF\Delta\phi, \quad (12)$$

где  $N_A$  - число Авогадро, а  $F$  - число Фарадея (заряд в Кулонах одного киломоля одновалентных ионов).

### Электрохимический потенциал ионов

Общая энергия моля ионов в растворе называется электрохимическим потенциалом иона. Электрохимический потенциал равен работе, которую нужно затратить для того, чтобы:



1 - Поместить один киломоль данных ионов в данный растворитель. В зависимости от природы растворителя, в частности от полярности его молекул, на это потребуется разное количество работы. Эту величину назовём химическим сродством иона к растворителю и обозначим греческой буквой  $\mu$ .

2 - Сконцентрировать раствор до значений молярной концентрации  $C$ . На это надо произвести, как показывает уравнение 7, работу:

$$E_{osm} = RT \ln C \quad (13).$$

3 - Поместить один моль ионов в поле с потенциалом, существующим в данном растворе (или вообще в данной среде, если речь идёт, например о мембране). Работа, которая при этом будет затрачена, равна, как показывает уравнение 12,  $A_e = zF\phi$ , поскольку исходный потенциал (в том месте, откуда мы мысленно переносим ион) принимается равным нулю.

Общая работа, затраченная на создание такого раствора, будет равна сумме химической, осмотической (концентрационной) и электрической составляющих:

$$\mu = \mu_0 + A_{osm} + A_e = \mu_0 + RT \ln C + zF\phi, \quad (14)$$

Эта работа может рассматриваться как величина, определяющая энергию ионов в растворе. Рассчитанная таким образом энергия моля ионов называется *электрохимическим потенциалом* данного иона (и вообще данного вещества).

Какую бы природу ни имел рассматриваемый процесс, будь то перенос ионов через мембрану, связывание гормонов рецепторами, сворачивание полипептидной цепи в  $\alpha$ -спираль и т.д., – изменение свободной энергии может быть найдено по одному и тому же уравнению:

$$\Delta G = m\Delta\mu = m(\Delta\mu_0 + RT \ln \frac{C_2}{C_1} + zF \Delta\phi), \quad (14)$$

где слагаемые представляют собой, соответственно, химическую, осмотическую и электрическую работу, которую приходится затратить на осуществление данного процесса.

### **Задача. Работа при переносе зарядов через мембрану**

Расчитать работу, которую нужно затратить, для переноса одного моля ионов  $\text{Na}^+$  из клетки в окружающую среду. Условия даны в Таб.2.

**Таблица 2: Концентрации натрия и потенциалы внутри и вне клетки (гигантский аксон кальмара в морской воде)**

Концентрация натрия в клетке $[\text{Na}^+_i]$ , мМ	69
Концентрация натрия в среде $[\text{Na}^+_o]$ , мМ	425
Внутриклеточный потенциал $\phi_i$ , мВ	-60
Внеклеточный потенциал $\phi_o$ , мВ	0
Температура	$27^\circ\text{C}=300\text{K}$

*Решение:*

Работа складывается из осмотической и электрической составляющих. Осмотическую работу рассчитываем по уравнению 6:

$$A_{os} = mRT \ln \frac{C_2}{C_1} = 1 \times RT \ln \frac{[\text{Na}_o]}{[\text{Na}_i]} = 8,3143 \times 300 \times \ln \frac{425}{69} = 4534,6 \text{ кДж}$$

Электрическую работу при переносе одного киломоля ионов находим по уравнению 12:

$$A_e = mzF(\phi_2 - \phi_1) = 1 \times 1 \times (9,6487 \times 10^4) \times 0,06 = 5789,22 \text{ кДж.}$$

Общая работа по переносу ионов равна  $4534,6 + 5789,22 = 10323,82$  кДж на каждый киломоль или  $10,32$  кДж на моль.

### Приложение. Единицы энергии и работы

Ниже даны соотношения различных единиц энергии, употребляемых в разных случаях.

Таблица 2. Соотношение единиц энергии в разных системах.

1 джоуль (Дж) = 10 <sup>7</sup> эрг = 10 <sup>7</sup> дин.см = 10 <sup>7</sup> г.см <sup>2</sup> .с <sup>-2</sup> .
1 килокалория (ккал) = 4,1868.10 <sup>3</sup> Дж.
1 электронвольт (эВ) = 1,6022.10 <sup>-19</sup> Дж.

Принятая в международной системе единиц СИ единица энергии - Джоуль - не очень-то наглядна. Немного лучше килокалория. Гораздо понятнее во многих случаях другая единица энергии - электрон-вольт.

Например, в рассмотренной выше задаче электрическую энергию переноса иона сразу можно найти равной  $0,060$  эВ, и смысл этой величины вполне понятен: столько энергии требуется, чтобы перенести один ион натрия из области с потенциалом  $-60$ мВ в область с потенциалом  $0$  мВ, поскольку  $[0\text{мВ} - (-60\text{мВ})] = 60\text{ мВ}$

### Приложение 2.

#### Осмотическая работа

Представим себе такой опыт (рис.1). Живая клетка, окруженная полупроницаемой мембраной и содержащая внутри концентрацию солей и ионов, равную некой исходной, скажем  $C_1$  (рис.1, 1), помещена в гипотоническую среду с концентрацией  $C_2$ (рис.1, 2). (В нашем случае  $C_1 > C_2$ ).

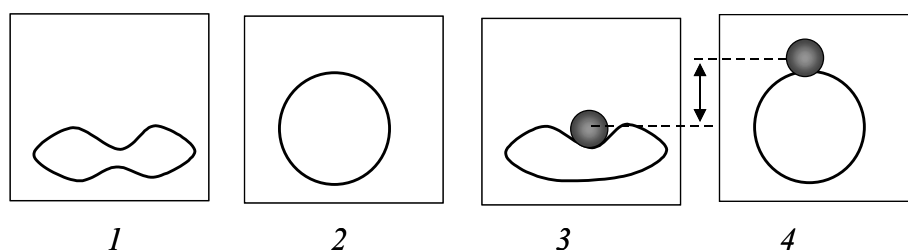


Рисунок 7. Осмотическая работа.

Под влиянием избыточного осмотического давления клетка начнет разбухать, т.е. ее объем увеличится. При этом может быть совершена работа. На рисунке показан мысленный эксперимент, когда на клетку положили маленький груз – рис.1, 3. В результате набухания клетки груз поднялся, т.е. была совершена работа по подъему груза на некоторую величину – рис.1, 4. Ее можно назвать **осмотической работой**. Следовательно, исходно клетка обладала некоторой **осмотической энергией**. Ясно, что эта энергия равна нулю при  $C_1 = C_2$  и увеличивается с возрастанием  $C_1$ . Но какова количественная связь между энергией и концентрацией раствора?

#### Задача 1

**Дано:**

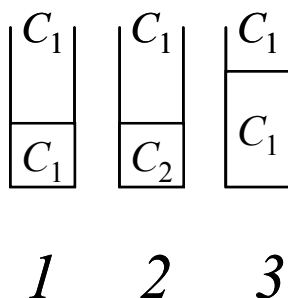
Предположим в живой клетке объемом  $V$  имеется раствор общей концентрацией  $C_1$  (рисунок 2, 1). В результате работы ионных насосов концентрация изменилась до  $C_1$ (рисунок 2, 2).

**Вопрос:**

Как изменилась энергия системы?

**Решение:**

Энергия – это способность произвести механическую работу. Работа может быть совершена за счет того, что мы дадим возможность клетке расширяться до нового объема  $V_2$ , при котором концентрации внутри и снаружи выровняются (рисунок, 3).



**Рисунок 8. Осмотическая энергия**

Работа по расширению газа (или объема клетки) при постоянной температуре находится следующим образом.

При малых изменениях объема давление можно считать постоянным и таким образом работа по расширению равна:

$$A_{23} = \int_{V_2}^{V_3} p dV, \quad (1)$$

где обе величины  $V$  и  $p$  – переменные. Поскольку расширение происходит с одним и тем же количеством вещества внутри, мы можем заменить переменную величину  $p$  другой переменной  $V$ , используя уравнение состояния:

$$p = m \frac{RT}{V}, \quad (2)$$

где  $m$  – количество вещества (кмоль). Следовательно,

$$A_{23} = mRT \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V}, \text{ откуда } A_{23} = mRT \ln \frac{V_3}{V_2} = mRT \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (3)$$

**Вопросы к зачёту**

1. Основные понятия биоэнергетики: системы и объекты, сила, работа, энергия.
2. Осмотическое давление и осмотическая работа.
3. Электрическая энергия иона в растворе. Электрическая работа при переносе ионов через мембрану.
4. Электрохимический потенциал ионов