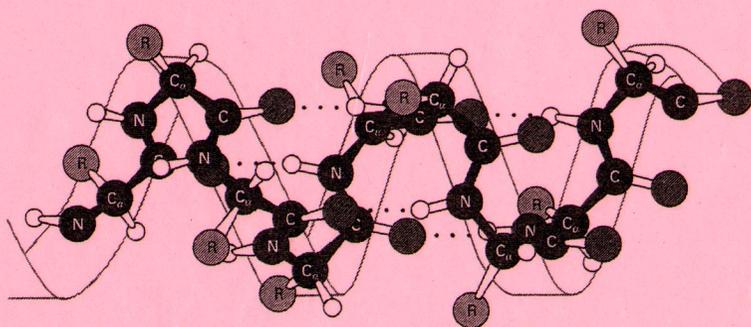


А. Н. Огурцов

МЕХАНИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И БИОФИЗИКА



Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«Харьковский политехнический институт»

А. Н. Огурцов

МЕХАНИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И БИОФИЗИКА

Учебное пособие по курсу
«Биофизика»

для студентов направления подготовки «Биотехнология»,
в том числе для иностранных студентов

Утверждено
редакционно-издательским
советом университета,
протокол № 1 от 04.06.2014 г.

Харьков
НТУ «ХПИ»
2014

УДК 577.3
ББК 28.071
О 39

Рецензенты:

В. В. Давыдов, д-р. мед. наук, проф., зав. лаб. возрастной эндокринологии
и обмена веществ ГП "Институт охраны здоровья детей
и подростков АМН Украины"

В. В. Россихин, д-р мед. наук, профессор кафедры урологии
Харьковской медицинской академии последипломного образования
МОЗ Украины

Навчальний посібник містить матеріали з основних питань першого та другого розділів курсу «Біофізика» відповідно до програми підготовки студентів напряму «Біотехнологія».

Призначено для студентів спеціальностей біотехнологічного профілю всіх форм навчання.

Огурцов А. Н.

О 39 Механика и молекулярная физика и биофизика : учеб. пособие [по курсу «Биофизика» для студ. направл. подг. «Биотехнология», в т. ч. иностр. студ.] / А. Н. Огурцов. – Х. : НТУ «ХПИ», 2014. – 272 с. – На рус. яз.

ISBN

Учебное пособие содержит материалы по основным вопросам первого и второго раздела курса «Биофизика» в соответствии с программой подготовки студентов направления «Биотехнология».

Предназначено для студентов специальностей биотехнологического профиля всех форм обучения.

Ил. 93. Табл. 17. Библиогр.: 30 назв.

УДК 577.3
ББК 28.071

© А.Н. Огурцов, 2014

ISBN

ВСТУПЛЕНИЕ

По определению академика Иоффе: *физика* – это наука, изучающая общие свойства движения вещества и поля. Наиболее распространено следующее определение: *физика* – это наука о простейших формах движения материи и соответствующих им наиболее общих законах природы. Изучаемые физикой формы движения материи (механическая, тепловая, электрическая, магнитная и т. д.) являются составляющими более сложных форм движения материи (химических, биологических и др.), поэтому физика является *основой* для других естественных наук (астрономия, биология, химия, геология и др.). Кроме того, физика как база для создания новых отраслей техники – это фундаментальная основа подготовки инженера любой специализации, в том числе и инженера-биотехнолога.

Предметом учебной дисциплины "Биофизика" являются физические механизмы протекания биологических процессов в живых организмах. Курс "Биофизика" состоит из восьми разделов: механика и биомеханика, молекулярная физика и биофизика, электричество и биоэлектричество, магнетизм, колебательные и волновые процессы в биофизике, оптика и биофотоника, квантовая физика и биофизика, экспериментальные методы в биофизике. Научную основу курса "Биофизика" составляют общая и неорганическая химия, аналитическая химия, высшая математика, и общая физика.

Для самостоятельной работы выделяется больше половины общего объёма времени, предназначенного для изучения данной дисциплины. Самостоятельная работа проводится по всем темам, которые входят в дисциплину. В процессе самостоятельной работы студент учится самостоятельно приобретать знания, которые затем используются в ходе выполнения индивидуального задания, практических занятий, при подготовке к выполнению контрольных работ и к экзамену.

В своей основе физика является *экспериментальной наукой* – её законы базируются на фактах, установленных опытным путём. В результате обобщения экспериментальных фактов устанавливаются *физические законы* – устойчивые повторяющиеся объективные закономерности, существующие в природе, устанавливающие связь между физическими величинами.

Для установления количественных соотношений между физическими величинами их необходимо *измерять*, то есть сравнивать их с соответствующими эталонами. Для этого вводится *система единиц*, которая постулирует основные единицы физических величин и на их базе определяет единицы остальных физических величин, которые называются производными единицами. В настоящее время общепризнанной является Международная Система единиц (СИ) (*System International* – SI).

Основные единицы системы СИ

Метр (м) – длина пути, проходимого светом в вакууме за $\frac{1}{299792458}$ с.

Килограмм (кг) – масса, равная массе международного прототипа килограмма (платиноиридиевого цилиндра, хранящегося в Международном бюро мер и весов в Севре, близ Парижа).

Секунда (с) – время, равное 9 192 631 770 периодам излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133.

Ампер (А) – сила неизменяющегося тока, который при прохождении по двум параллельным прямолинейным проводникам бесконечной длины

и ничтожно малого поперечного сечения, расположенных в вакууме на расстоянии 1 метр один от другого, создаёт между этими проводниками на каждый метр длины силу, равную $2 \cdot 10^{-7}$ Ньютона.

Кельвин (К) – $\frac{1}{273,16}$ часть термодинамической температуры трой-

ной точки воды.

Моль (моль) – количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Кандела (кд) – сила света в заданном направлении источника, испускающего монохроматическое излучение частотой $540 \cdot 10^{12}$ герц, энергетическая сила света которого в этом направлении составляет $\frac{1}{683}$ Вт/ср.

Дополнительные единицы системы СИ

РадIAN (рад) – угол между двумя радиусами окружности, длина дуги между которыми равна радиусу.

Стерadian (ср) – телесный угол с вершиной в центре сферы, вырезающий на поверхности сферы площадь, равную площади квадрата со стороной равной радиусу сферы.

Производные единицы устанавливаются на основе физических законов, связывающих их с основными единицами. Например, производная единица скорости (1 м/с) получается из формулы равномерного прямолинейного движения $v = \frac{s}{t}$.

Настоящее пособие подготовлено на основе адаптированных работ [1–30], послуживших также источником иллюстраций, таким образом, чтобы максимально облегчить усвоение разделов "Механика и биомеханика" и "Молекулярная физика и биофизика" курса "Биофизика" студентам направления подготовки "Биотехнология".

Глава 1

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕХАНИКИ

1.1. КИНЕМАТИКА

Механика – это часть физики, которая изучает закономерности механического движения и причины, вызывающие или изменяющие это движение.

Механическое движение – это изменение взаимного расположения тел или их частей в пространстве с течением времени.

Обычно под механикой понимают *классическую механику*, в которой рассматриваются движения макроскопических тел, совершающиеся со скоростями, во много раз меньшими скорости света в вакууме.

Законы движения тел со скоростями, сравнимыми со скоростью света в вакууме, изучаются *релятивистской механикой*.

Квантовая механика изучает законы движения атомов и элементарных частиц.

Выделяют следующие разделы механики.

Кинематика – изучает движение тел, не рассматривая причины, которые это движение обуславливают.

Динамика – изучает законы движения тел и причины, которые вызывают или изменяют это движение.

Статика – изучает законы равновесия системы тел.

Механика для описания движения тел в зависимости от условий конкретных задач использует разные упрощённые *физические модели*:

- *Материальная точка* – тело, форма и размеры которого несущественны в условиях данной задачи.
- *Абсолютно твёрдое тело* – тело, деформацией которого в условиях данной задачи можно пренебречь и расстояние между любыми двумя точками этого тела остаётся постоянным.

- *Абсолютно упругое тело* – тело, деформация которого подчиняется закону Гука, а после прекращения внешнего силового воздействия такое тело полностью восстанавливает свои первоначальные размеры и форму.
- *Абсолютно неупругое тело* – тело, полностью сохраняющее деформированное состояние после прекращения действия внешних сил.

Любое движение твёрдого тела можно представить как *комбинацию поступательного и вращательного движений*.

Поступательное движение – это движение, при котором любая прямая, жёстко связанная с телом, остаётся параллельной своему первоначальному положению.

Вращательное движение – это движение, при котором все точки тела движутся по окружностям, центры которых лежат на одной и той же прямой, называемой осью вращения.

Основные понятия кинематики. Движение тел происходит в пространстве и во времени. Поэтому для описания движения материальной точки надо знать, в каких местах пространства эта точка находилась и в какие моменты времени она проходила то или иное положение.

Телом отсчёта называется произвольно выбранное тело, относительно которого определяется положение остальных тел.

Системой отсчёта называется совокупность системы координат и часов, связанных с телом отсчёта.

Наиболее употребительная система координат – *декартова* – ортонормированный базис которой образован тремя единичными по модулю и взаимно ортогональными векторами $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$, проведёнными из начала координат (рисунок 1(a)).

Положение произвольной точки M характеризуется *радиусом-вектором* \vec{r} , соединяющим начало координат O с точкой M

$$\vec{r} = x \cdot \vec{i} + y \cdot \vec{j} + z \cdot \vec{k},$$
$$|\vec{r}| = r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

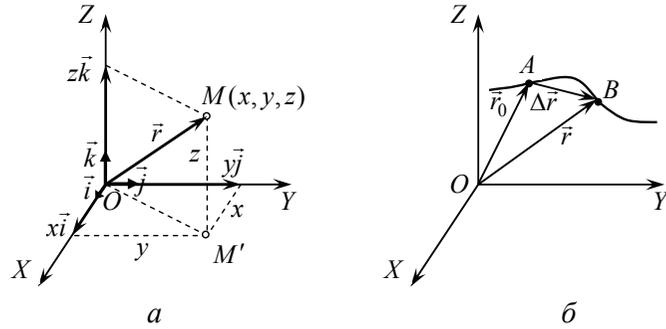


Рисунок 1 – Определение положения материальной точки в пространстве: *a* – декартова система координат; *б* – определение перемещения

Движение материальной точки полностью определено, если декартовы координаты материальной точки заданы в зависимости от времени t (от лат. *tempus*)

$$x = x(t) \quad y = y(t) \quad z = z(t).$$

Эти уравнения называются *кинематическими уравнениями движения точки*. Они эквивалентны одному векторному уравнению движения точки: $\vec{r} = \vec{r}(t)$.

Линия, описываемая движущейся материальной точкой (или телом) относительно выбранной системы отсчёта, называется *траекторией*. Уравнение траектории можно получить, исключив параметр t из кинематических уравнений. В зависимости от формы траектории движение может быть прямолинейным или криволинейным.

Длиной пути точки называется сумма длин всех участков траектории, пройденных этой точкой за рассматриваемый промежуток времени $\Delta s = \Delta s(t)$. Длина пути – скалярная функция времени.

Вектор перемещения $\Delta \vec{r} = \vec{r} - \vec{r}_0$ – это вектор, проведённый из начального положения движущейся точки в положение её в данный момент времени (приращение радиуса-вектора точки за рассматриваемый промежуток времени) (рисунок 1(б))

$$\Delta \vec{r} = \vec{r} - \vec{r}_0 = \vec{r}(t) - \vec{r}(t_0) = \Delta x \cdot \vec{i} + \Delta y \cdot \vec{j} + \Delta z \cdot \vec{k}.$$

В пределе $\Delta t \rightarrow 0$ длина пути по хорде Δs и длина хорды $\Delta r = |\Delta \vec{r}|$ будут все меньше отличаться

$$ds = |d\vec{r}| = dr.$$

Скорость – это векторная величина, которая определяет как быстроту движения, так и его направление в данный момент времени.

Вектором *средней скорости* \vec{v} (от лат. *velocitas*) за интервал времени Δt называется отношение приращения $\Delta \vec{r}$ радиуса-вектора точки к промежутку времени Δt

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\Delta \vec{r}}{\Delta t}.$$

Направление вектора средней скорости совпадает с направлением $\Delta \vec{r}$. Единица скорости – м/с.

Мгновенная скорость – векторная величина, равная первой производной по времени от радиуса-вектора \vec{r} рассматриваемой точки

$$\vec{v} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \vec{r}}{\Delta t} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \dot{\vec{r}}.$$

Вектор мгновенной скорости направлен по касательной к траектории в сторону движения. Модуль мгновенной скорости (скалярная величина) равен первой производной пути по времени

$$v = |\vec{v}| = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{|\Delta \vec{r}|}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{ds}{dt}.$$

Отсюда следует соотношение $ds = v \cdot dt$.

При *неравномерном* движении модуль мгновенной скорости с течением времени изменяется. Поэтому можно ввести скалярную величину $\langle v \rangle$ – *среднюю скорость неравномерного движения*

$$\langle v \rangle = \frac{\Delta s}{\Delta t}.$$

Длина пути s , пройденного точкой за промежуток времени от t_1 до t_2 , задаётся интегралом

$$s = \int_{t_1}^{t_2} v(t) dt.$$

При *прямолинейном* движении точки направление вектора скорости сохраняется неизменным.

Движение точки называется *равномерным*, если модуль её скорости не изменяется с течением времени ($v = \text{const}$), для него

$$s = v \cdot \Delta t.$$

Если модуль скорости увеличивается с течением времени, то движение называется *ускоренным*, если же он убывает с течением времени, то движение называется *замедленным*.

Ускорение \vec{a} (от лат. *acceleratio*) – это векторная величина, характеризующая быстроту изменения скорости по модулю и направлению.

Среднее ускорение в интервале времени Δt – векторная величина, равная отношению изменения скорости $\Delta \vec{v}$ к интервалу времени Δt

$$\langle \vec{a} \rangle = \frac{\Delta \vec{v}}{\Delta t}.$$

Мгновенное ускорение материальной точки – векторная величина, равная первой производной по времени скорости рассматриваемой точки (второй производной по времени от радиуса-вектора этой же точки)

$$\vec{a} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \vec{v}}{\Delta t} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \dot{\vec{v}} = \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \ddot{\vec{r}}.$$

Единица ускорения – м/с^2 .

В общем случае плоского криволинейного движения вектор ускорения удобно представить в виде суммы двух проекций

$$\vec{a} = \vec{a}_n + \vec{a}_\tau.$$

Тангенциальное ускорение \vec{a}_τ характеризует быстроту изменения скорости по модулю (рисунок 2), его величина

$$a_\tau = \frac{dv}{dt}.$$

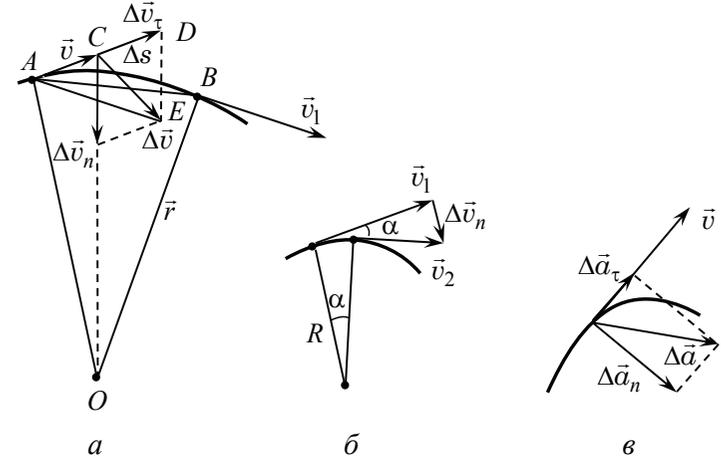


Рисунок 2 – Вектора скорости и ускорения в случае плоского криволинейного движения: *a* – приращение скорости; *b* – нормальное ускорение; *в* – тангенциальное ускорение

Нормальное (центростремительное) ускорение \vec{a}_n направлено по нормали к траектории к центру её кривизны O и характеризует быстроту изменения направления вектора скорости точки.

Величина нормального ускорения a_n связана со скоростью v движения по кругу и величиной радиуса R .

Пусть $|v_1| = |v_2| = v$. Тогда для $\alpha \rightarrow 0$ (рисунок 2(б)):

$$\Delta v_n = v \sin \alpha \approx v \cdot \alpha, \quad \Delta s = v \cdot \Delta t \approx R \cdot \alpha \quad \text{и} \quad \alpha \approx \frac{v \cdot \Delta t}{R},$$

отсюда следует

$$\Delta v_n \approx \frac{v^2}{R} \Delta t \Rightarrow \frac{\Delta v_n}{\Delta t} = \frac{v^2}{R} \Rightarrow a_n = \frac{dv_n}{dt} = \frac{v^2}{R}.$$

Величина полного ускорения (рисунок 2(в))

$$a = \sqrt{a_n^2 + a_\tau^2}.$$

Таким образом, можно определить следующие виды движения.

- 1) $\vec{a}_\tau = 0, \vec{a}_n = 0$ – *прямолинейное равномерное движение*

$$\vec{a} = 0.$$

- 2) $\vec{a}_\tau = a = \text{const}, \vec{a}_n = 0$ – *прямолинейное равнопеременное (равноускоренное) движение*. Если $t_0 = 0$, то

$$a_\tau = a = \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{v - v_0}{t - t_0} = \frac{v - v_0}{t},$$

$$v = v_0 + a \cdot t,$$

$$s = \int_0^t (v_0 + at) dt = v_0 t + \frac{at^2}{2}.$$

- 3) $a_\tau = 0, a_n = \text{const} = \frac{v^2}{R}$ – *равномерное движение по окружности*.

- 4) $\vec{a}_\tau \neq 0, \vec{a}_n \neq 0$ – *криволинейное равнопеременное движение*.

Кинематика вращательного движения. При описании вращательного движения удобно пользоваться *полярными* координатами R и φ , где R – *радиус* – расстояние от полюса (центра вращения) до материальной точки, а φ – *полярный угол* (рисунок 3).

Элементарные повороты (обозначаются $\Delta\vec{\varphi}$ или $d\vec{\varphi}$) можно рассматривать как *псевдовекторы*.

Угловое перемещение $d\vec{\varphi}$ – это векторная величина, модуль которой равен углу поворота, а направление совпадает с направлением поступательного движения правого винта.

Угловая скорость $\vec{\omega}$ определяется как

$$\vec{\omega} = \frac{d\vec{\varphi}}{dt} = \dot{\vec{\varphi}}.$$

Угловое ускорение $\vec{\beta}$ определяется как

$$\vec{\beta} = \frac{d\vec{\omega}}{dt} = \dot{\vec{\omega}} = \frac{d^2\vec{\varphi}}{dt^2} = \ddot{\vec{\varphi}}.$$

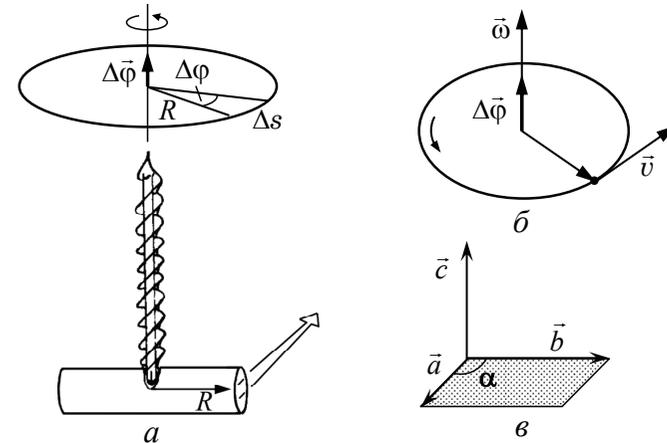


Рисунок 3 – Ориентация угловых величин: a – угловое перемещение; b – угловая скорость; c – векторное произведение

Вектор $\vec{\omega}$ направлен вдоль оси вращения, так же как и вектор $d\vec{\varphi}$, то есть по правилу правого винта.

Вектор $\vec{\beta}$ направлен вдоль оси вращения в сторону вектора приращения угловой скорости (при ускоренном вращении вектор $\vec{\beta}$ сонаправлен вектору $\vec{\omega}$, при замедленном – противоположен ему).

Единицы угловой скорости и углового ускорения – $\text{рад}/\text{с}$ и $\text{рад}/\text{с}^2$.

Линейная скорость точки связана с угловой скоростью и радиусом траектории соотношением

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta s}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{R \cdot \Delta \varphi}{\Delta t} = R \cdot \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \varphi}{\Delta t} = \omega R.$$

В векторном виде формулу для линейной скорости можно написать как векторное произведение

$$\vec{v} = [\vec{\omega}, \vec{R}].$$

Под *векторным произведением векторов* \vec{a} и \vec{b} понимают вектор $\vec{c} = [\vec{a}, \vec{b}] \equiv \vec{a} \times \vec{b}$, имеющий длину $c = ab \sin \alpha$ (площадь параллелограмма, построенного на \vec{a} и \vec{b} как на сторонах) и направленный перпендикулярно к \vec{a} и \vec{b} , причём так, что векторы \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} образуют правую тройку векторов (рисунок 3(в)).

При равномерном вращении $\omega = \frac{d\varphi}{dt} = \text{const}$, следовательно, $\varphi = \omega \cdot t$.

Равномерное вращение можно характеризовать *периодом* вращения T – временем, за которое точка совершает один полный оборот, $2\pi = \omega \cdot T$,

$$T = \frac{2\pi}{\omega}.$$

Частота вращения – число полных оборотов, совершаемых телом при равномерном его движении по окружности, в единицу времени

$$n = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi}.$$

Единица частоты вращения – *герц* (Гц).

При *равноускоренном* вращательном движении $\beta = \text{const}$, $\omega = \omega_0 + \beta \cdot t$, следовательно,

$$\begin{aligned} \varphi &= \omega_0 \cdot t + \frac{\beta \cdot t^2}{2}, \\ a_n &= \frac{v^2}{R} = \frac{\omega^2 R^2}{R} = \omega^2 R, \\ a_\tau &= \frac{dv}{dt} = \frac{d(\omega R)}{dt} = R \frac{d\omega}{dt} = R\beta, \\ s &= \int_{t_1}^{t_2} v dt = \int_{t_1}^{t_2} \omega R dt = R \int_{t_1}^{t_2} \frac{d\varphi}{dt} dt = R\varphi. \end{aligned}$$

Таким образом, при вращения материальной точки

$$s = R\varphi,$$

$$v = R\omega,$$

$$a_\tau = R\beta,$$

$$a_n = R\omega^2.$$

1.2. ОСНОВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

Приведём определения некоторых математических понятий, часто используемых в курсах общей физики и биофизики, подразумевая, что материал носит справочный характер, поскольку предполагается, что данные понятия известны читателю.

Понятие производной функции. Функция f называется *дифференцируемой* в точке x_0 , если существует предел разностного отношения функции f в точке x_0

$$\lim_{x \rightarrow x_0} \varphi(x) = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0}.$$

Этот предел называется *производной* функции f в точке x_0 и обозначается

$$f'(x), \quad \frac{df}{dx}(x_0), \quad \left(\frac{df}{dx}\right)(x_0), \quad \frac{df(x_0)}{dx}, \quad \left.\frac{df}{dx}\right|_{x=x_0}.$$

Производные некоторых элементарных функций:

$$\begin{aligned} (e^x)' &= e^x, & (a^x)' &= a^x \ln a, & (\sin x)' &= \cos x, \\ (\ln x)' &= \frac{1}{x}, & (x^n)' &= nx^{n-1}, & (\cos x)' &= -\sin x. \end{aligned}$$

Частная производная (partial derivative). Пусть функция f определена в некоторой окрестности точки $P_0(x_1^0, \dots, x_n^0)$. Функция f называется дифференцируемой по x_k , если существует предел разностного отношения

$$\lim_{x_k \rightarrow x_k^0} \frac{f(x_1^0, \dots, x_{k-1}^0, x_k, x_{k+1}^0, \dots, x_n^0) - f(x_1^0, \dots, x_{k-1}^0, x_k^0, x_{k+1}^0, \dots, x_n^0)}{x_k - x_k^0}.$$

Этот предел называется *частной производной функции f* (по x_k) в точке P_0 и обозначается

$$\frac{\partial f(x_1^0, \dots, x_n^0)}{\partial x_k} \quad \text{или} \quad f'_{x_k}(x_1^0, \dots, x_n^0).$$

Полный дифференциал функции f в точке P_0 определяется как

$$d f(P) = \sum_{k=1}^n f'_{x_k}(P_0) \cdot (x_k - x_k^0).$$

Определённый интеграл (definite integral). Пусть функция $f(x)$ определена и ограничена на отрезке $[a, b]$. Разобьём этот отрезок на "элементарные" отрезки введением n точек x_i следующим образом

$$a = x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_{n-1} < x_n = b.$$

Обозначим через dx длину элементарного отрезка $dx = x_i - x_{i-1}$. В каждом элементарном отрезке выберем произвольное число ξ_i ($x_{i-1} \leq \xi_i \leq x_i$).

Число $\sigma = \sum_{i=1}^n f(\xi_i)(x_i - x_{i-1})$ называется *интегральной суммой*.

Функция $f(x)$ называется *интегрируемой* на отрезке $[a, b]$, если существует число I со следующим свойством: для любого $\varepsilon > 0$ найдётся такое $\delta(\varepsilon) > 0$, что при любом разбиении на отрезки dx , для которого $dx < \delta$, выполняется неравенство $|\sigma - I| < \varepsilon$ независимо от выбора ξ_i .

Число I называется *определённым интегралом* функции $f(x)$ на отрезке $[a, b]$ и обозначается $I = \int_a^b f(x) dx$. Здесь x называется *переменной интегрирования*; a и b – соответственно *нижним и верхним пределами* интегрирования.

Вектор (vector). Геометрический вектор \vec{a} – это направленный отрезок в пространстве. Длина вектора \vec{a} называется его *модулем* и обозначается $a = |\vec{a}|$. В *прямоугольной декартовой системе* координат каждый вектор \vec{a} можно однозначно представить в виде $\vec{a} = a_x \vec{i} + a_y \vec{j} + a_z \vec{k}$, где $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ – единичные векторы (*орты*) по осям координат x, y, z . Числа a_x, a_y, a_z называются *прямоугольными декартовыми координатами* вектора \vec{a} .

Скалярное произведение векторов (scalar product). Скалярное произведение векторов \vec{a} и \vec{b} есть *число*

$$\vec{a}\vec{b} = (\vec{a}, \vec{b}) = ab \cos \varphi = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z,$$

где φ – угол между векторами \vec{a} и \vec{b} .

Векторное произведение векторов (cross product). Под векторным произведением векторов \vec{a} и \vec{b} понимают *вектор \vec{c}* , имеющий длину $c = ab \sin \alpha$ (площадь параллелограмма, построенного на \vec{a} и \vec{b} как на сторонах) и направленный перпендикулярно к \vec{a} и \vec{b} , причём так, что векторы \vec{a}, \vec{b} и \vec{c} образуют *правую тройку векторов* (рисунок 3(в)). Векторное произведение обозначается

$$\vec{c} = [\vec{a}, \vec{b}] \equiv \vec{a} \times \vec{b}.$$

Скалярное поле (scalar field). Если каждой точке M пространства ставится в соответствие скалярная величина U , то возникает *скалярное поле $U(M)$* (например, поле температуры неравномерно нагретого тела,

поле плотности в неоднородной среде, поле электростатического потенциала). Если M имеет декартовы координаты (x, y, z) , то пишут $U = U(x, y, z)$ или $U = U(\vec{r})$ с векторным аргументом (радиусом вектором) $\vec{r} = \overline{OM} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$.

Векторное поле (vector field). Если каждой точке M ставится в соответствие вектор \vec{A} , то говорят о *векторном поле* $\vec{A}(M)$ (например, поле скоростей движущейся жидкости, гравитационное поле Солнца, поле электрической (магнитной) напряжённости). В декартовых координатах

$$\vec{A} = \vec{A}(x, y, z) = \vec{A}(\vec{r}) = A_x(x, y, z)\vec{i} + A_y(x, y, z)\vec{j} + A_z(x, y, z)\vec{k},$$

где \vec{r} – радиус-вектор. Компоненты A_x, A_y, A_z образуют *три скалярных поля* и однозначно определяют $\vec{A}(\vec{r})$ – векторную функцию векторного аргумента.

Производная (derivative) по направлению. Пусть скалярное поле $U(\vec{r})$ имеет в некоторой точке M_0 значение U_0 , и пусть при перемещении \overline{ds} по направлению вектора \vec{s} мы приходим из точки M_0 в точку M , где скалярное поле имеет значение U_s . Приращение U при этом перемещении равно $dU = U_s - U_0$. Предел отношения этого приращения dU к численной величине перемещения ds называется *производной скаляра U в точке M_0 по направлению \vec{s}*

$$\frac{\partial U}{\partial s} = \lim_{ds \rightarrow 0} \frac{U_s - U_0}{ds}.$$

Значение этой производной *существенно зависит* от выбора направления \vec{s} и её ни в коем случае *нельзя смешивать* с обыкновенной частной производной по скалярному параметру s . Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, часто такую производную обозначают: $\frac{\partial U}{\partial \vec{s}}$.

Градиент (gradient). Градиентом поля $U(\vec{r})$ называется *вектор*, определяемый в каждой точке поля соотношением

$$\text{grad}U = \frac{\partial U}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial U}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial U}{\partial z}\vec{k}.$$

Тогда $\frac{\partial U(\vec{r})}{\partial s} = \vec{n} \text{grad}U$, где \vec{n} – единичный вектор в направлении \vec{s} .

Часто вектор $\text{grad}U$ обозначают также $\frac{\partial U}{\partial \vec{s}}$ или ∇U , где ∇ ("набла") обозначает символический вектор, называемый *оператором Гамильтона (William Rowan Hamilton)* или *набла-оператором*

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k}.$$

Поток (flow) поля через поверхность. Разобьём данную поверхность S на n элементарных площадок размером ΔS_i . Внутри каждой площадки выберем точку M_i и в этой точке построим нормальный к поверхности единичный вектор \vec{n} и вектор $\overline{\Delta S_i} = \vec{n}\Delta S_i$, направление которого \vec{n} , а модуль ΔS_i . Тогда мы определяем

$$1) \text{ поток скалярного поля: } \mathfrak{I} = \int_S U \overline{dS} = \lim_{\Delta S_i \rightarrow 0} \sum_{i=1}^n U(M_i) \overline{\Delta S_i},$$

$$2) \text{ скалярный поток векторного поля: } \mathfrak{I} = \int_S \vec{A} \overline{dS} = \lim_{\Delta S_i \rightarrow 0} \sum_{i=1}^n \vec{A}(M_i) \overline{\Delta S_i},$$

$$3) \text{ векторный поток векторного поля: } \mathfrak{I} = \int_S [\vec{A}, \overline{dS}] = \lim_{\Delta S_i \rightarrow 0} \sum_{i=1}^n [\vec{A}(M_i), \overline{\Delta S_i}].$$

Производная (derivative) по объёму. Под производными по объёму скалярного или векторного полей в точке M понимают величины трёх типов, которые получают следующим образом.

1. Точка M окружается замкнутой поверхностью S , которая охватывает область с объёмом V .

2. Вычисляется интеграл \mathfrak{R} по поверхности S : $\mathfrak{R} = \oint_S U d\vec{S}$, или

$$\mathfrak{R} = \oint_S \vec{A} d\vec{S}, \text{ или } \mathfrak{R} = \oint_S [\vec{A}, d\vec{S}].$$

3. Определяется предел $\lim_{V \rightarrow 0} \frac{\mathfrak{R}}{V}$ отношения этого интеграла к объёму V , когда S стягивается в точку M , так что V стремится к нулю.

Дивергенция векторного поля (divergence). Дивергенцией (обозначается $\operatorname{div} \vec{A} \equiv \frac{\partial \vec{A}}{\partial \vec{r}} \equiv \nabla \vec{A}$) векторного поля $\vec{A}(M)$ называют следующую производную по объёму поля в точке M

$$\operatorname{div} \vec{A}(M) = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\oint_S \vec{A} d\vec{S}}{V}.$$

Величина $\oint_S \vec{A} d\vec{S}$ есть *скалярный поток векторного поля* через замкнутую поверхность S , которая окружает точку M и охватывает область G с объёмом V .

Дивергенция $\operatorname{div} \vec{A}$ есть *мера источников поля* $\vec{A}(M)$. Если в области G $\operatorname{div} \vec{A} = 0$, то векторное поле $\vec{A}(M)$ называется свободным от источников. Те точки поля, в которых $\operatorname{div} \vec{A} > 0$ принято называть *источниками* поля, а те, в которых $\operatorname{div} \vec{A} < 0$ – *стоками* поля.

Формула Гаусса-Остроградского (Ostrogradsky's theorem или divergence theorem). Для пространственной области G , ограниченной замкнутой поверхностью S

$$\iiint_G \operatorname{div} \vec{A} dV = \iint_S \vec{A} d\vec{S}.$$

Оператор Лапласа (Laplace operator). Пусть $U(M)$ – скалярное поле, тогда оператор Лапласа ΔU определяется следующим образом

$$\Delta U(M) = \operatorname{div} \operatorname{grad} U(M),$$

или в декартовых координатах

$$\Delta U = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}.$$

Оператор Лапласа векторного поля

$$\Delta \vec{A}(M) = \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{A}(M) - \operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{A}(M).$$

Ротор векторного поля (curl). Ротором (вихрем) векторного поля $\vec{A}(M)$ называют следующую производную по объёму поля в точке M

$$\operatorname{rot} \vec{A}(M) = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\oint_S [\vec{A}, d\vec{S}]}{V}.$$

Ротор векторного поля обозначается

$$\operatorname{rot} \vec{A} \equiv \left[\frac{\partial}{\partial \vec{r}}, \vec{A} \right] \equiv [\nabla, \vec{A}].$$

Теорема Стокса (Stokes' theorem) – циркуляция векторного поля $\vec{A}(M)$ по замкнутой кривой L равна потоку ротора этого поля через поверхность S , опирающуюся на кривую L

$$\oint_L \vec{A} d\vec{r} = \iint_S \operatorname{rot} \vec{A} d\vec{S}.$$

Теорема Стокса – одна из основных теорем дифференциальной геометрии и математического анализа об интегрировании дифференциальных форм, которая обобщает несколько теорем математического анализа.

1.3. ДИНАМИКА

Первый закон Ньютона (*Sir Isaac Newton*) – *материальная точка (тело) сохраняет состояние покоя или равномерного прямолинейного движения до тех пор, пока воздействие со стороны других тел не заставит её изменить это состояние.*

Стремление тела сохранять состояние покоя или равномерного прямолинейного движения называется *инертностью*. Поэтому первый закон Ньютона называют также *законом инерции*. Первый закон Ньютона постулирует существование *инерциальных систем отсчёта* – таких, относительно которых, материальная точка, не подверженная воздействию других тел, движется равномерно и прямолинейно.

Чтобы описывать *воздействия*, упоминаемые в первом законе Ньютона, вводят понятие *силы*. Для описания инерционных свойств тел вводится понятие *массы*.

Сила, масса и импульс. *Сила* – это векторная величина, являющаяся *мерой механического действия* на тело со стороны других тел или полей, в результате которого тело приобретает ускорение или изменяет форму и размеры.

Механическое взаимодействие может осуществляться как между *непосредственно* контактирующими телами (например, при ударе, трении, давлении друг на друга и т. п.), так и между *удалёнными* телами. *Особая форма материи*, связывающая частицы вещества в единые системы и передающая с конечной скоростью действие одних частиц на другие, называется *физическим полем* или просто *полем*.

Взаимодействие между удалёнными телами осуществляется посредством связанных с ними *гравитационных* и *электромагнитных* полей.

Пользуясь понятием силы, в механике обычно говорят о движении и деформации рассматриваемого тела под действием приложенных к нему сил. При этом, конечно, *каждой силе всегда соответствует какое-то определённое тело или поле, действующее с этой силой.*

Сила \vec{F} полностью задана, если указаны её модуль F , направление в пространстве и *точка приложения*.

Прямая, вдоль которой направлена сила, называется *линией действия силы*. *Центральными* называются силы, которые всюду направлены вдоль прямых, проходящих через одну и ту же неподвижную точку – *центр сил*, и зависят только от расстояния до центра сил.

Поле, действующее на материальную точку с силой \vec{F} , называется *стационарным* полем, если оно не изменяется с течением времени.

Одновременное действие на материальную точку нескольких сил эквивалентно действию одной силы, называемой *равнодействующей*, или *результатирующей*, силой и равной их геометрической сумме.

Единица силы – *ньютон* (Н): 1 Н – сила, которая массе в 1 кг сообщает ускорение 1 м/с^2 в направлении действия силы.

Механической системой называется совокупность материальных точек (тел), рассматриваемых как единое целое.

Тела, не входящие в состав исследуемой механической системы, называются *внешними телами*. Силы, действующие на систему со стороны внешних тел, называются *внешними силами*.

Внутренними силами называются силы взаимодействия между частями рассматриваемой системы.

Механическая система называется *замкнутой*, или *изолированной*, системой, если она не взаимодействует с внешними телами (на неё не действуют внешние силы).

Тело называется *свободным*, если на его положение и движение в пространстве не наложено никаких ограничений, и – *несвободным* – если на его возможные положения и движения наложены те или иные ограничения, называемые в механике *связями*.

Несвободное тело можно рассматривать как свободное, заменив действие на него тел, осуществляющих связи, соответствующими силами. Эти силы называются *реакциями связей*, а все остальные силы, действующие на тело, – *активными силами*.

Масса – это физическая величина, одна из основных характеристик материи, определяющая её инерционные и гравитационные свойства.

Единица массы – *килограмм* (кг).

Плотностью тела ρ в данной его точке M называется отношение массы dm малого элемента тела, включающего точку M , к величине dV объёма этого элемента

$$\rho = \frac{dm}{dV}.$$

Векторная величина \vec{p} , равная произведению массы m материальной точки на её скорость \vec{v} , и имеющая направление скорости, называется *импульсом*, или *количеством движения*, этой материальной точки

$$\vec{p} = m \cdot \vec{v}.$$

Второй закон Ньютона – основной закон динамики поступательного движения – отвечает на вопрос, как изменяется механическое движение материальной точки (тела) под действием приложенных к ней сил.

Второй закон Ньютона – *ускорение, приобретаемое материальной точкой (телом), пропорционально вызывающей его силе, совпадает с ней по направлению и обратно пропорционально массе материальной точки (тела)*

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m} \quad \text{или} \quad \vec{F} = m\vec{a}.$$

Поскольку

$$\vec{F} = m\vec{a} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d(m\vec{v})}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \dot{\vec{p}} \quad \text{или} \quad \vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt},$$

то более общая формулировка второго закона Ньютона: *скорость изменения импульса материальной точки равна действующей на неё силе.*

Векторная величина $\vec{F} dt$ называется *элементарным импульсом силы* \vec{F} за малое время dt её действия. Импульс силы за промежуток времени t_1 определяется интегралом $\int_0^{t_1} \vec{F} dt$. Согласно второму закону

Ньютона *изменение импульса материальной точки равно импульсу действующей на неё силы*

$$d\vec{p} = \vec{F} dt \quad \text{и} \quad \Delta p = p_2 - p_1 = \int_{t_1}^{t_2} \vec{F} dt.$$

Основной закон динамики материальной точки выражает *принцип причинности в классической механике* – однозначная связь между изменением с течением времени состояния движения и положения в пространстве материальной точки и действующими на неё силами, что позволяет, зная начальное состояние материальной точки, вычислить её состояние в любой последующий момент времени.

Принцип независимости действия сил. В механике большое значение имеет принцип независимости действия сил – *если на материальную точку действует одновременно несколько сил, то каждая из этих сил сообщает материальной точке ускорение согласно второму закону Ньютона, как будто других сил не было.*

Согласно этому принципу силы и ускорения можно разлагать на составляющие, использование которых приводит к существенному упрощению решения задач.

Например, *нормальное и тангенциальное ускорения* материальной точки определяются соответствующими составляющими силы

$$\begin{aligned} \vec{a}_\tau &= \frac{\vec{F}_\tau}{m}, & a_\tau &= \frac{dv}{dt} = \frac{F_\tau}{m}, & F_\tau &= m \frac{dv}{dt}, \\ \vec{a}_n &= \frac{\vec{F}_n}{m}, & a_n &= \frac{v^2}{R} = \omega^2 R = \frac{F_n}{m}, & F_n &= \frac{mv^2}{R} = m\omega^2 R. \end{aligned}$$

Сила \vec{F}_n , сообщающая материальной точке *нормальное* ускорение, направлена к центру кривизны траектории и потому называется *центростремительной силой*.

Третий закон Ньютона – *всякое действие материальных точек (тел) друг на друга имеет характер взаимодействия; силы с которыми действуют друг на друга материальные точки, всегда равны по модулю, противоположно направлены и действуют вдоль прямой, соединяющей эти точки.*

Эти силы приложены к *разным* материальным точкам (телам), всегда действуют *парами* и являются силами *одной природы*.

Третий закон Ньютона позволяет перейти от динамики отдельной материальной точки к динамике произвольной системы материальных точек, поскольку позволяет свести любое взаимодействие к силам парного взаимодействия между материальными точками.

Закон сохранения импульса – *импульс замкнутой системы не изменяется с течением времени (сохраняется)*

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^n m_i \vec{v}_i = \text{const}.$$

Закон сохранения импульса является следствием *однородности пространства* – при параллельном переносе в пространстве замкнутой системы тел как целого её физические свойства не изменяются (не зависят от выбора положения начала координат инерциальной системы отсчёта).

Закон движения центра масс. В механике Ньютона из-за независимости массы от скорости импульс системы может быть выражен через скорость её центра масс.

Центром масс (или *центром инерции*) системы материальных точек называется воображаемая точка C , положение которой характеризует распределение массы этой системы. Её радиус-вектор равен

$$\vec{r}_C = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \vec{r}_i}{m},$$

где m_i и \vec{r}_i – соответственно масса и радиус-вектор i -й материальной точки; n – число материальных точек в системе; $m = \sum_{i=1}^n m_i$ – масса системы. В этом случае импульс системы

$$\vec{p} = m \frac{d\vec{r}_C}{dt} = m\vec{v}_C.$$

Закон движения центра масс – *центр масс системы движется как материальная точка, в которой сосредоточена масса всей системы и на которую действует сила, равная геометрической сумме всех внешних сил, действующих на систему*

$$m \frac{d\vec{v}_C}{dt} = \sum_{i=1}^n \vec{F}_i.$$

Из закона сохранения импульса следует, что центр масс замкнутой системы либо движется прямолинейно и равномерно, либо остаётся неподвижным.

Силы в механике. 1. Силы тяготения (гравитационные силы). В системе отсчёта связанной с Землёй, на всякое тело массой m действует сила

$$\vec{P} = m\vec{g},$$

называемая *силой тяжести* – сила, с которой тело притягивается Землёй. Под действием силы притяжения к Земле все тела падают с одинаковым ускорением $g = 9,81 \text{ м/с}^2$, называемым *ускорением свободного падения*.

Весом тела – называется сила, с которой тело вследствие тяготения к Земле действует на опору или натягивает нить подвеса.

Сила тяжести действует всегда, а вес проявляется лишь тогда, когда на тело кроме силы тяжести действуют другие силы. Сила тяжести равна весу тела только в том случае, когда ускорение тела относительно земли равно нулю.

В противном случае

$$\vec{P} = m(\vec{g} - \vec{a}),$$

где \vec{a} – ускорение тела с опорой относительно Земли.

Если тело свободно движется в поле силы тяготения, то $\vec{a} = \vec{g}$ и вес равен нулю, то есть тело будет невесомым.

Невесомость – это состояние тела, при котором оно движется только под действием силы тяжести.

2. Силы упругости. Силы упругости возникают в результате взаимодействия тел, сопровождающегося их деформацией.

Упругая сила пропорциональна смещению частицы из положения равновесия и направлена к положению равновесия

$$\vec{F} = -k\vec{r},$$

где \vec{r} – радиус-вектор, характеризующий смещение частицы из положения равновесия; k – *упругость*. Примером такой силы является *сила упругости деформации пружины* при растяжении или сжатии

$$F = -kx,$$

где k – *жесткость* пружины; x – упругая деформация.

3. Сила трения скольжения. Сила трения скольжения возникает при скольжении данного тела по поверхности другого:

$$F_{\text{тр}} = kN,$$

где k – *коэффициент трения скольжения*, зависящий от природы и состояния соприкасающихся поверхностей; N – *сила нормального давления*, прижимающая трущиеся поверхности друг к другу.

Сила трения направлена по касательной к трущимся поверхностям в сторону, противоположную движению данного тела относительно другого.

1.4. РАБОТА И ЭНЕРГИЯ

Эмпирическое наблюдение о том, что механические устройства, химические реакции, теплота, электричество способны производить работу и, наоборот, работа, совершённая над системой, приводит к изменению химических, тепловых, электрических параметров системы или ее механического положения в пространстве, привело к заключению, о том, что *нечто*, удобно называемое "*энергией*", *присуще* различным формам движения и взаимодействия и является мерой этих форм движения и взаимодействий. Таким образом, *энергия* – это универсальная мера различных форм движения и взаимодействия.

С различными формами движения материи связывают различные формы энергии: механическую, тепловую, электромагнитную, ядерную, химическую и т. д.

Работа силы. Изменение механического движения тела вызывается силами, действующими на него со стороны других тел.

Работа силы – это количественная характеристика процесса обмена энергией между взаимодействующими телами. При прямолинейном движении тела под действием постоянной силы \vec{F} , которая составляет некоторый угол α с направлением перемещения (рисунок 4(a)), работа этой силы равна

$$A = F_s s = F s \cos \alpha.$$

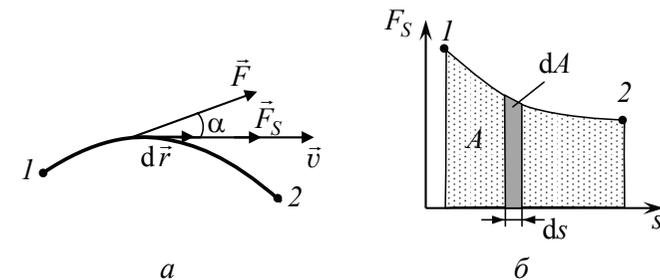


Рисунок 4 – Работа силы: *a* – схема приложения силы; *б* – работа силы на участке 1–2

В общем случае сила может изменяться как по модулю, так и по направлению, поэтому этой формулой пользоваться нельзя. Однако на элементарном (бесконечно малом) перемещении $d\vec{r}$ можно ввести скалярную величину – *элементарную работу* dA силы \vec{F}

$$dA = (\vec{F} \cdot d\vec{r}) = F \cos \alpha \cdot ds = F_s ds.$$

Тогда *работа силы на участке траектории* от точки 1 до точки 2 равна алгебраической сумме элементарных работ на отдельных бесконечно малых участках пути

$$A = \int_1^2 F ds \cos \alpha = \int_1^2 F_s ds.$$

Если зависимость F_s от s представлена графически, то работа A определяется площадью заштрихованной фигуры (рисунок 4(б)).

Консервативной (потенциальной) называют силу, работа которой определяется только начальным и конечным положениями тела и не зависит от формы пути. Консервативными силами являются силы тяготения, упругости. Все центральные силы консервативны. Примером неконсервативных сил являются силы трения.

Чтобы охарактеризовать скорость совершения работы, вводят понятие мощности.

Мощность N равна скалярному произведению вектора силы на вектор скорости, с которой движется точка приложения этой силы

$$N = \frac{dA}{dt} = \frac{\vec{F} \cdot d\vec{r}}{dt} = (\vec{F}, \vec{v}).$$

Единица работы, названная в честь английского физика Джеймса Джоуля (*James Prescott Joule*) – *джоуль* (Дж) – работа, совершаемая силой 1 Н на пути 1 м (1 Дж = 1 Н·м).

Единица мощности, названная в честь шотландского инженера Джеймса Ватта (*James Watt*) – *ватт* (Вт) – 1 Вт – мощность, при которой за время 1 с совершается работа 1 Дж: 1 Вт = 1 Дж/с.

Кинетическая и потенциальная энергия. *Кинетическая энергия* механической системы K – это энергия механического движения этой системы. Сила, действуя на покоящееся тело и вызывая его движение, совершает работу, а энергия движущегося тела возрастает на величину затраченной работы. Таким образом, приращение кинетической энергии частицы на элементарном перемещении равно элементарной работе на том же перемещении

$$dK = dA.$$

Тело массой m , движущееся со скоростью v , обладает кинетической энергией

$$dA = \vec{F} \cdot d\vec{r} = m \frac{d\vec{v}}{dt} \cdot d\vec{r} = m\vec{v} \cdot d\vec{v} = mv dv = dK.$$

Следовательно,

$$K = \int_0^v mv dv = \frac{mv^2}{2}.$$

Кинетическая энергия зависит *только от массы и скорости* тела. Поэтому кинетическая энергия является функцией состояния системы, всегда положительна, неодинакова в разных инерциальных системах отсчёта.

Потенциальная энергия W – механическая энергия системы тел, определяемая их взаимным расположением и характером сил взаимодействия между ними. Потенциальная энергия системы, подобно кинетической энергии, является функцией состояния системы. Она зависит только от *конфигурации системы* и её *положения по отношению к внешним телам*.

Примеры потенциальной энергии.

1. Потенциальная энергия тела массой m на высоте h

$$W = mgh.$$

2. Потенциальная энергия пружины, растянутой на длину x

$$W = \frac{kx^2}{2}.$$

Единица кинетической и потенциальной энергии – джоуль (Дж).

Закон сохранения энергии. Полная механическая энергия системы – энергия механического движения и взаимодействия $E = K + W$ – равна сумме кинетической и потенциальной энергий.

Закон сохранения энергии – в системе тел, между которыми действуют только консервативные силы, полная механическая энергия сохраняется, то есть не изменяется со временем

$$K + W = E = \text{const}.$$

Закон сохранения энергии – это *фундаментальный закон природы*. Он является следствием *однородности времени* – инвариантности физических законов относительно выбора начала отсчёта времени.

Механические системы, на тела которых действуют только консервативные силы (внутренние и внешние), называются *консервативными системами*. В консервативных системах полная механическая энергия остаётся постоянной. Могут лишь происходить превращения кинетической энергии в потенциальную и обратно в эквивалентных количествах, так что полная энергия остаётся неизменной.

Диссипативные системы – системы, в которых механическая энергия постепенно уменьшается за счёт преобразования в другие (немеханические) формы энергии. В системе, в которой действуют также неконсервативные силы, например силы трения, полная механическая энергия системы не сохраняется. Однако при "исчезновении" механической энергии всегда возникает эквивалентное количество энергии другого вида. Таким образом, *энергия никогда не исчезает и не появляется вновь, она лишь превращается из одного вида в другой*. В этом заключается физическая сущность закона сохранения и превращения энергии – сущность неумничтожимости материи и её движения.

Соударения. Удар (соударение) – это столкновение двух или более тел, при котором взаимодействие длится очень короткое время.

Центральный удар – это удар, при котором тела до удара движутся по прямой, проходящей через их центры масс.

Абсолютно упругий удар – это столкновение двух тел, в результате которого в обоих взаимодействующих телах не остаётся никаких деформаций и вся кинетическая энергия, которой обладали тела до удара, после удара снова превращается в кинетическую энергию.

Рассмотрим выполнение законов сохранения импульса и сохранения механической энергии при абсолютно упругом ударе.

Обозначим скорости шаров массами m_1 и m_2 до удара через \vec{v}_1 и \vec{v}_2 , а после удара – через \vec{v}'_1 и \vec{v}'_2 .

Запишем законы сохранения для случая прямого центрального удара

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = m_1 v'_1 + m_2 v'_2,$$

$$\frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} = \frac{m_1 v_1'^2}{2} + \frac{m_2 v_2'^2}{2}.$$

Следовательно

$$v'_1 = \frac{(m_1 - m_2)v_1 + 2m_2 v_2}{m_1 + m_2}, \quad v'_2 = \frac{(m_2 - m_1)v_2 + 2m_1 v_1}{m_1 + m_2}.$$

Абсолютно неупругий удар – это столкновение двух тел, в результате которого тела объединяются, двигаясь дальше как единое тело.

Из закона сохранения импульса

$$m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = (m_1 + m_2) \vec{v}$$

следует

$$\vec{v} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2}.$$

При $m_1 = m_2$

$$\bar{v} = \frac{\bar{v}_1 + \bar{v}_2}{2}.$$

В случае абсолютно неупругого удара *не выполняется* закон сохранения механической энергии, поскольку вследствие деформации часть кинетической энергии переходит во внутреннюю энергию тел (происходит разогрев). Это уменьшение равно

$$\Delta K = \left(\frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} \right) - \frac{(m_1 + m_2) v^2}{2} = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} (v_1 - v_2)^2.$$

Если ударяемое тело было первоначально неподвижно ($v_2 = 0$), то

$$v = \frac{m_1 v_1}{m_1 + m_2}, \quad \Delta K = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{m_1 v_1^2}{2}.$$

Если $m_2 \gg m_1$, то $v \ll v_1$, следовательно $\Delta K \approx K_1$ – вся кинетическая энергия налетающего тела переходит во внутреннюю энергию.

1.5. МЕХАНИКА ТВЁРДОГО ТЕЛА

Момент инерции. Моментом инерции материальной точки относительно оси вращения называется произведение массы этой точки на квадрат расстояния от оси

$$J_i = m_i r_i^2.$$

Моментом инерции системы (тела) относительно оси вращения называется физическая величина, равная сумме произведений масс n материальных точек системы на квадраты их расстояний до рассматриваемой оси

$$J = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2.$$

В случае непрерывного распределения масс эта сумма сводится к интегралу

$$J = \int_0^m r^2 dm,$$

где интегрирование производится по объёму тела.

Главный момент инерции – это момент инерции относительно главной оси вращения проходящей через центр масс.

Момент инерции тела зависит от того, относительно какой оси оно вращается и как распределена масса тела по объёму (таблица 1).

Если известен момент инерции тела относительно оси, проходящей через его центр масс, то момент инерции относительно любой другой параллельной оси определяется **теоремой Штейнера (Jakob Steiner)** – *момент инерции тела J относительно произвольной оси z равен сумме момента его инерции J_C относительно параллельной оси, проходящей через центр масс C тела, и произведения массы m тела на квадрат расстояния a между осями*

$$J_z = J_C + ma^2.$$

Таблица 1 – Моменты инерции некоторых однородных тел массой m , имеющих правильную геометрическую форму и равномерное распределение массы по объёму

| Тело | Положение оси вращения | Момент инерции |
|--|---|--------------------|
| Полый тонкостенный цилиндр радиуса R | Ось симметрии | mR^2 |
| Сплошной цилиндр или диск радиуса R | Ось симметрии | $\frac{1}{2}mR^2$ |
| Прямой тонкий стержень длиной l | Ось перпендикулярна стержню и проходит через его середину | $\frac{1}{12}ml^2$ |
| Шар радиусом R | Ось проходит через центр шара | $\frac{2}{5}mR^2$ |

Например, момент инерции прямого тонкого стержня длиной l относительно оси, которая перпендикулярна стержню и проходит через его конец (эта ось отстоит на $\frac{l}{2}$ от оси, проходящей через центр стержня)

$$J_z = J_C + m\left(\frac{l}{2}\right)^2 = \frac{1}{12}ml^2 + \frac{1}{4}ml^2 = \frac{1}{3}ml^2.$$

Таким образом, величина момента инерции зависит от выбора оси вращения.

Кинетическая энергия вращения твёрдого тела. Если абсолютно твёрдое тело вращается около неподвижной оси z , проходящей через него, то все точки движутся с одинаковой угловой скоростью $\omega = \text{const}$. Кинетическая энергия вращения тела

$$K_{\text{вр}} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i v_i^2}{2} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i (\omega r_i)^2}{2} = \frac{\omega^2}{2} \sum_{i=1}^n m_i r_i^2 = \frac{J_z \omega^2}{2},$$

где J_z – момент инерции тела относительно оси z .

Если тело совершает поступательное и вращательное движения одновременно, то его полная кинетическая энергия равна сумме кинетических энергий

$$K = \frac{mv^2}{2} + \frac{J_z \omega^2}{2}.$$

Из сопоставления формул кинетической энергии для поступательного и вращательного движений видно, что *мерой инертности* при вращательном движении служит *момент инерции тела*.

Момент силы. Моментом силы \vec{F} относительно неподвижной точки O называется физическая величина, определяемая векторным произведением радиуса-вектора \vec{r} , проведённого из точки O в точку A приложения силы, на силу \vec{F} (рисунок 5(a))

$$\vec{M} = [\vec{r}, \vec{F}].$$

Модуль момента силы: $M = Fr \sin \alpha = Fl$, где $l = r \sin \alpha$ – плечо силы – кратчайшее расстояние между линией действия силы и точкой O ; α – угол между \vec{r} и \vec{F} .

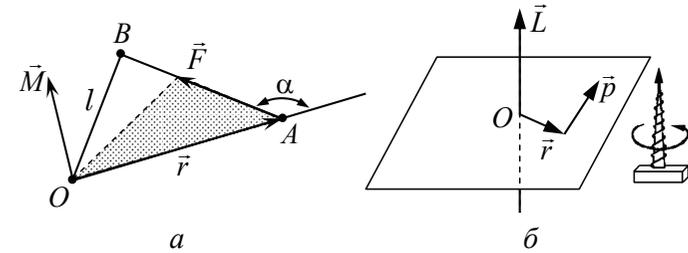


Рисунок 5 – Векторные схемы: а – момент силы; б – момент импульса

Моментом силы относительно неподвижной оси z называется скалярная величина M_z , равная проекции на эту ось вектора \vec{M} момента силы, определённого относительно произвольной точки O данной оси z . Значение момента не зависит от выбора положения точки O на оси z .

При повороте тела под действием силы \vec{F} на бесконечно малый угол $d\varphi$ точка приложения силы A проходит путь $ds = r d\varphi$ и работа равна

$$dA = F \sin \alpha r d\varphi = M_z d\varphi.$$

Работа вращения тела идёт на увеличение его кинетической энергии

$$dA = dK = d\left(\frac{J_z \omega^2}{2}\right) = J_z \omega d\omega.$$

Тогда $M_z d\varphi = J_z \omega d\omega$, или $M_z \frac{d\varphi}{dt} = J_z \omega \frac{d\omega}{dt}$, откуда получаем *основное уравнение динамики вращательного движения твёрдого тела*

$$M_z = J_z \cdot \beta.$$

Если ось вращения совпадает с главной осью инерции, проходящей через центр масс, то имеет место векторное равенство

$$\vec{M} = J \cdot \vec{\beta},$$

где J – главный момент инерции тела (момент инерции относительно главной оси).

Момент импульса. Моментом импульса (количества движения) материальной точки A относительно неподвижной точки O называется физическая величина, определяемая векторным произведением (рисунок 5(б))

$$\vec{L} = [\vec{r}, \vec{p}] = [\vec{r}, m\vec{v}].$$

Моментом импульса относительно неподвижной оси z называется скалярная величина L_z , равная проекции на эту ось вектора момента импульса, определённого относительно произвольной точки O данной оси. Значение момента импульса L_z не зависит от положения точки O на оси.

При вращении абсолютно твёрдого тела вокруг неподвижной оси каждая точка тела движется по окружности постоянного радиуса \vec{r}_i со скоростью \vec{v}_i перпендикулярной радиусу. Момент импульса отдельной частицы равен $L_{iz} = m_i v_i r_i$ и направлен по оси в сторону, определяемую правилом правого винта (совпадает с направлением вектора угловой скорости $\vec{\omega}$).

Момент импульса твёрдого тела относительно оси есть сумма моментов импульса отдельных частиц

$$L_z = \sum_{i=1}^n m_i v_i r_i = \sum_{i=1}^n m_i \omega r_i^2 = J_z \omega.$$

Продифференцируем это соотношение по времени

$$\frac{dL_z}{dt} = J_z \frac{d\omega}{dt} = J_z \beta = M_z.$$

Мы получили ещё одну запись основного уравнения динамики вращательного движения твёрдого тела, которая в векторной форме имеет вид

$$\vec{M} = \frac{d\vec{L}}{dt} = \dot{\vec{L}}.$$

В замкнутой системе момент внешних сил $\vec{M} = 0$, следовательно,

$$\dot{\vec{L}} = 0.$$

Закон сохранения момента импульса – момент импульса замкнутой системы сохраняется, то есть не изменяется с течением времени

$$\vec{L} = \text{const}.$$

Закон сохранения момента импульса – это фундаментальный закон природы. Он является следствием *изотропности* пространства – *инвариантности физических законов относительно выбора направления осей координат системы отсчёта*.

При равномерном вращении твёрдого тела относительно некоторой оси z закон сохранения момента импульса $\vec{L} = \text{const}$ равносильно выражению $J_z \omega = \text{const}$.

Основные величины и соотношения для поступательного движения тела и для его вращения вокруг неподвижной оси сопоставлены в таблице 2.

Деформации твёрдого тела. Реальные тела не являются абсолютно упругими. *Деформация* – это изменение формы и размеров твёрдых тел под действием внешних сил.

Пластическая деформация – это деформация, которая сохраняется в теле после прекращения действия внешних сил.

Деформация называется *упругой*, если после прекращения действия внешних сил тело принимает первоначальные размеры и форму.

Все виды деформаций (растяжение, сжатие, изгиб, кручение, сдвиг) могут быть сведены к одновременно происходящим деформациям *растяжения* (или сжатия) и *сдвига*.

Таблица 2 – Основные величины и соотношения механики

| Поступательное движение | | Вращательное движение | |
|-----------------------------|---|-----------------------------|--|
| Масса | m | Момент инерции | J |
| Перемещение | $d\vec{r}$ | Угловое перемещение | $d\vec{\varphi}$ |
| Скорость | $\vec{v} = \dot{\vec{r}}$ | Угловая скорость | $\vec{\omega} = \dot{\vec{\varphi}}$ |
| Ускорение | $\vec{a} = \dot{\vec{v}}$ | Угловое ускорение | $\vec{\beta} = \dot{\vec{\omega}}$ |
| Сила | \vec{F} | Момент силы | \vec{M} |
| Импульс | \vec{p} | Момент импульса | \vec{L} |
| Работа | $dA = F_s ds$ | Работа | $dA = M_z d\varphi$ |
| Кинетическая энергия | $\frac{mv^2}{2}$ | Кинетическая энергия | $\frac{J_z \omega^2}{2}$ |
| Основное уравнение динамики | $\vec{F} = m\vec{a}$ $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$ | Основное уравнение динамики | $\vec{M} = J \cdot \vec{\beta}$ $\vec{M} = \frac{d\vec{L}}{dt}$ |

Напряжение σ – это физическая величина, численно равная упругой силе $d\vec{F}_{elastic}$, приходящейся на единицу площади dS сечения тела

$$\vec{\sigma} = \frac{d\vec{F}_{elastic}}{dS}.$$

Если сила направлена по нормали к поверхности, то напряжение *нормальное*, если – по касательной, то напряжение *тангенциальное*.

Относительная деформация – это количественная мера, характеризующая степень деформации и определяемая отношением абсолютной деформации Δx к первоначальному значению величины x , характеризующей форму или размеры тела $\frac{\Delta x}{x}$.

Например, относительное изменение длины l стержня (продольная деформация) ε

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l},$$

а относительное поперечное растяжение (сжатие) ε'

$$\varepsilon' = \frac{\Delta d}{d},$$

где d – диаметр стержня.

Деформации ε и ε' всегда имеют разные знаки

$$\varepsilon' = -\mu\varepsilon,$$

где μ – положительный коэффициент, зависящий от свойств материала и называемый *коэффициентом Пуассона (Poisson's ratio)*.

Закон Гука (Hooke's law) (Robert Hooke) – для малых деформаций относительная деформация ε пропорциональна напряжению σ

$$\sigma = E\varepsilon.$$

Здесь E – коэффициент пропорциональности (*модуль упругости*), численно равный напряжению, которое возникает при относительной деформации, равной единице.

Для случая одностороннего растяжения (сжатия) модуль упругости называется *модулем Юнга (Young's modulus) (Thomas Young)*.

Записав

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} = \frac{\sigma}{E} = \frac{F}{ES},$$

получим закон Гука для случая одностороннего растяжения (сжатия)

$$F = \frac{ES}{l} \Delta l = k \cdot \Delta l,$$

удлинение стержня при упругой деформации пропорционально действующей на стержень силе (здесь k – коэффициент упругости).

1.6. МЕХАНИКА ЖИДКОСТИ

Давление в жидкости и газе. Свойства жидкостей и газов во многом отличаются. Молекулы газа, совершая хаотическое движение, равномерно заполняют весь предоставленный им объем. В жидкостях, в отличие от газов, среднее расстояние между молекулами остаётся практически постоянным. Жидкость, сохраняя объем, принимает форму сосуда, в котором она заключена.

Однако в ряде случаев, когда жидкости и газы можно рассматривать как сплошную среду, их поведение описывается одинаковыми законами – законами *гидроаэромеханики*. Поэтому пользуются единым термином "жидкость".

В физике используется *физическая модель несжимаемой жидкости* – жидкости, плотность которой всюду одинакова и не меняется со временем.

На каждый элемент поверхности ΔS тела, помещённого в жидкость, со стороны молекул жидкости действует сила ΔF направленная перпендикулярно поверхности.

Давлением жидкости называется физическая величина, определяемая нормальной силой, действующей со стороны жидкости на единицу площади

$$p = \frac{\Delta F}{\Delta S}.$$

Единица давления – *паскаль* (Па). 1 Па равен давлению, создаваемому силой 1 Н, равномерно распределённой по нормальной к ней поверхности площадью 1 м^2 ($1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$).

Давление при равновесии жидкостей или газов подчиняется **закону Паскаля** (*Blaise Pascal*) – *давление в любом месте покоящейся жидкости одинаково по всем направлениям, причём давление одинаково передаётся по всему объёму, занятому покоящейся жидкостью*.

При равновесии жидкости давление по горизонтали всегда одинаково, поэтому свободная поверхность жидкости всегда горизонтальна вдали от стенок сосуда.

Если жидкость *несжимаема*, то её плотность не зависит от давления. Тогда при поперечном сечении S столба жидкости, его высоте h и плотности ρ вес $P = \rho gSh$, а давление на нижнее основание изменяется линейно с высотой

$$p = \frac{P}{S} = \frac{\rho gSh}{S} = \rho gh.$$

Давление ρgh называется *гидростатическим*.

Сила давления на нижние слои жидкости будет больше, чем на верхние, поэтому на тело, погруженное в жидкость, действует сила, определяемая **законом Архимеда** (*Αρχιμήδης*) – *на тело, погружённое в жидкость или газ, действует со стороны этой жидкости (газа) направленная вверх выталкивающая сила, равная весу вытесненной телом жидкости (газа)*

$$F_A = \rho gV,$$

где ρ – плотность жидкости; V – объем погруженного в жидкость тела.

Уравнение неразрывности. Движение жидкости называется *течением*, а совокупность частиц движущейся жидкости – *поток*.

Графически движение жидкостей изображается с помощью *линий тока*, которые проводятся так, что касательные к ним совпадают по направлению с вектором скорости жидкости в данный момент времени (рисунок б(а)).

Линии тока проводятся так, чтобы густота их была больше там, где больше скорость течения жидкости, и меньше там, где жидкость течёт медленнее.

Часть жидкости, ограниченная линиями тока, называется *трубкой тока*.

Течение жидкости называется *установившимся* (или *стационарным*), если форма и расположение линий тока, а также значения скоростей в каждой её точке со временем не изменяются.

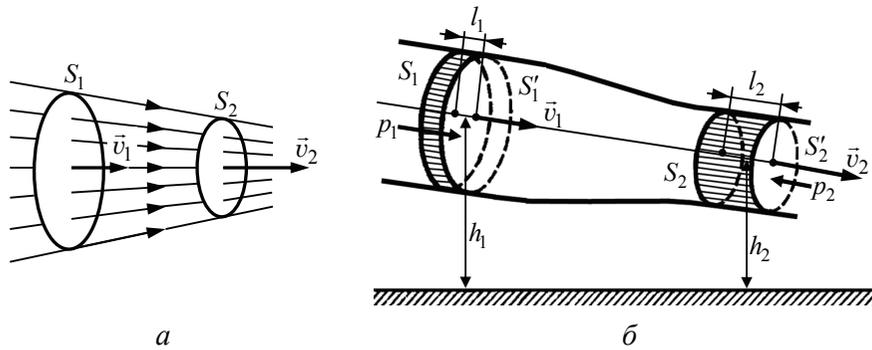


Рисунок 6 – Течение жидкости: а – линии и трубка тока; б – к выводу уравнения неразрывности

Рассмотрим трубку тока, выбрав два сечения S_1 и S_2 , перпендикулярные направлению скорости (рисунок 6(б)). За время Δt через сечение S проходит объем жидкости $Sv\Delta t$.

Если жидкость несжимаема, то через S_2 за 1 с пройдет такой же объем жидкости, что и через S_1

$$S_1 v_1 = S_2 v_2,$$

откуда получаем *уравнение неразрывности*

$$Sv = \text{const},$$

произведение скорости течения несжимаемой жидкости на поперечное сечение трубки тока есть величина постоянная для данной трубки тока.

Уравнение Бернулли (Jakob Bernoulli). Идеальной жидкостью называется воображаемая жидкость, в которой отсутствуют силы внутреннего трения. В стационарно текущей идеальной жидкости выбираем трубку тока, ограниченную сечениями S_1 и S_2 .

По закону сохранения энергии изменение полной энергии жидкости массой m в местах сечений S_1 и S_2 равно работе внешних сил по перемещению этой массы жидкости: $E_2 - E_1 = A$.

Поскольку

$$E_1 = \frac{mv_1^2}{2} + mgh_1, \quad E_2 = \frac{mv_2^2}{2} + mgh_2,$$

$$A = F_1 l_1 + F_2 l_2,$$

$$l_1 = v_1 \Delta t, \quad l_2 = v_2 \Delta t,$$

$$F_1 = p_1 S_1, \quad F_2 = -p_2 S_2,$$

то

$$\frac{mv_1^2}{2} + mgh_1 + p_1 S_1 v_1 \Delta t = \frac{mv_2^2}{2} + mgh_2 + p_2 S_2 v_2 \Delta t.$$

Согласно уравнению неразрывности, объем, занимаемый жидкостью,

$$\Delta V = S_1 v_1 \Delta t = S_2 v_2 \Delta t.$$

Используя $m = \rho \Delta V$, где ρ – плотность жидкости, получим *уравнение Бернулли*

$$\frac{\rho v^2}{2} + \rho gh + p = \text{const},$$

где p – *статическое давление* (давление жидкости на поверхности обтекаемого тела); ρgh – *гидростатическое давление*; $\frac{\rho v^2}{2}$ – *динамическое давление*.

Уравнение Бернулли – это выражение закона сохранения энергии применительно к установившемуся течению идеальной жидкости.

Из уравнения Бернулли и уравнения неразрывности следует, что при течении жидкости по трубе, имеющей различные сечения, скорость жидкости больше в местах сужения, а статическое давление больше в более широких местах.

Вязкость или внутреннее трение. *Вязкость* – это свойство реальных жидкостей оказывать сопротивление перемещению одной части жидкости относительно другой.

При перемещении одних слоёв *реальной жидкости* относительно других возникают силы внутреннего трения, направленные по касательной к поверхности слоёв.

Более быстрые слои ускоряют более медленные и наоборот, медленные слои тормозят прилегающие к ним быстрые слои.

Градиент скорости $\frac{\Delta v}{\Delta x}$ показывает, как быстро меняется скорость при переходе от слоя к слою в направлении x , перпендикулярном направлению движения слоёв.

Сила внутреннего трения пропорциональна градиенту скорости и рассматриваемой площади поверхности слоя S

$$F = \eta \left| \frac{\Delta v}{\Delta x} \right| S.$$

Коэффициент пропорциональности η , зависящий от природы жидкости, называется *динамической вязкостью* (или просто *вязкостью*).

Единица вязкости – *паскаль-секунда* – динамическая вязкость среды, в которой при ламинарном течении и градиенте скорости с модулем равным 1 м/с на 1 м, возникает сила внутреннего трения 1 Н на 1 м² поверхности касания слоёв (1 Па с = 1 Н с/м²).

Чем больше вязкость, тем сильнее жидкость отличается от идеальной, тем больше силы внутреннего трения в ней возникают. *Вязкость зависит от температуры*, причём характер этой зависимости для жидкостей и газов различен (для жидкостей η с увеличением температуры уменьшается, у газов, наоборот, увеличивается), что указывает на различие в них механизмов внутреннего трения.

Ламинарное и турбулентное течение. Течение называется *ламинарным (слоистым)*, если вдоль потока каждый выделенный тонкий слой скользит относительно соседних слоёв, не перемешиваясь с ними.

Ламинарное течение жидкости наблюдается при небольших скоростях её движения. Внешний слой жидкости, примыкающий к поверхности трубы, в которой она течёт, из-за сил молекулярного сцепления прилипает

к ней и остаётся неподвижным. Скорости последующих слоёв тем больше, чем больше их расстояние до поверхности трубы, и наибольшей скоростью обладает слой, движущийся вдоль оси трубы (рисунок 7(а)).

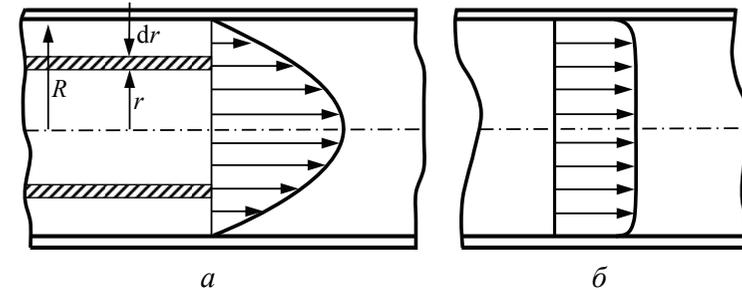


Рисунок 7 – Течение жидкости в трубе: а – в тонкой трубе; б – в широкой трубе

Течение называется *турбулентным* (вихревым), если частицы жидкости переходят из слоя в слой (имеют составляющие скоростей, перпендикулярные течению). Это сопровождается интенсивным *перемешиванием* жидкости (газа) и *вихреобразованием*.

В трубе большого диаметра скорость частиц быстро возрастает по мере удаления от поверхности трубы, затем изменяется довольно незначительно, вследствие интенсивного перемешивания (рисунок 7(б)).

Количественно переход от одного режима течения к другому характеризуется *числом Рейнольдса (Reynolds number)*

$$Re = \frac{\rho \langle v \rangle d}{\eta} = \frac{\langle v \rangle d}{\gamma}.$$

Здесь $\gamma = \frac{\eta}{\rho}$ – кинематическая вязкость; ρ – плотность жидкости;

$\langle v \rangle$ – средняя по сечению трубы скорость жидкости; d – характерный линейный размер, например, диаметр трубы.

При малых значениях числа Рейнольдса ($Re \leq 1000$) наблюдается ламинарное течение, *переход от ламинарного течения к турбулентному* происходит в области $1000 \leq Re \leq 2000$, а при $Re=2300$ (для гладких труб) течение является турбулентным.

Методы определения вязкости. 1. Метод Стокса (*George Gabriel Stokes*). Метод основан на измерении скорости медленно движущихся в жидкости небольших тел сферической формы.

На шарик, плотностью ρ и радиусом r , падающий в жидкости вязкостью η и плотностью ρ' вертикально вниз со скоростью v , действуют три силы: сила тяжести $P = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g$, сила Архимеда $F_A = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho' g$ и сила сопротивления $F = 6\pi\eta r v$. при равномерном движении $P - F_A - F = 0$, следовательно,

$$\eta = \frac{2(\rho - \rho')gr^2}{9v}.$$

2. Метод Пуазейля (*Jean Poiseuille*). Этот метод основан на ламинарном течении жидкости в тонком капилляре. Рассмотрим капилляр радиусом R и длиной l . В жидкости мысленно выделим цилиндрический слой радиусом r и толщиной dr (рисунок 7(a)). Сила внутреннего трения, действующая на боковую поверхность этого слоя

$$F = -\eta \frac{dv}{dr} dS = -\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r l.$$

При установившемся течении эта сила уравнивается силой давления, действующей на основание того же цилиндра

$$-\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r l = \Delta p \pi r^2,$$

следовательно,

$$dv = -\frac{\Delta p}{2\eta l} r dr.$$

После интегрирования с учётом того, что скорость жидкости у стенок равна нулю, получаем

$$v = \frac{\Delta p}{4\eta l} (R^2 - r^2).$$

Отсюда видно, что скорости частиц жидкости распределяются по параболическому закону (рисунок 7(a)), причём вершина параболы лежит

на оси капилляра. За время t из капилляра вытечет жидкость, объём которой равен

$$V = \int_0^R vt 2\pi r dr = \frac{2\pi\Delta p t}{4\eta l} \int_0^R r(R^2 - r^2) dr = \frac{2\pi\Delta p t}{4\eta l} \left(\frac{r^2 R^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right) = \frac{\pi R^4 \Delta p t}{8\eta l}.$$

Следовательно, вязкость равна

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta p t}{8V l}.$$

1.7. ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ПОЛЕ СИЛ

Работа потенциальных сил. *Потенциальное поле* – это поле, в котором работа, совершаемая силами при перемещении тела из одного положения в другое, не зависит от того, по какой траектории это перемещение произошло, а зависит только от начального и конечного положений.

Силы, действующие в таких полях, являются *консервативными* (например, сила тяготения). Если же работа, совершаемая силой, зависит от траектории перемещения тела из одной точки в другую, то такая сила называется *диссипативной* (например, сила трения).

Работа консервативных (потенциальных) сил при элементарном изменении конфигурации системы равна *приращению потенциальной энергии*, взятому со знаком минус, так как работа совершается за счёт убыли потенциальной энергии

$$dA = -dW.$$

Поскольку $\vec{F} d\vec{r} = -dW$, то

$$W = -\int \vec{F} d\vec{r} + \text{const},$$

отсюда получаем

$$\vec{F} = -\text{grad} W = -\nabla W,$$

где вектор

$$\text{grad}W = \frac{\partial W}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial W}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial W}{\partial z} \vec{k}$$

называется *градиентом* скаляра W и обозначается

$$\nabla W \equiv \text{grad}W.$$

Символ ∇ ("набла") обозначает символический вектор, называемый *оператором Гамильтона* или *набла-оператором*

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}.$$

Конкретный вид функции W зависит от характера силового поля. Например, в гравитационном поле потенциальная энергия тела массы m на высоте h

$$W = -\int_0^h \vec{P} d\vec{r} = \int_0^h mg dx = mgh,$$

а потенциальная энергия упруго деформированного тела

$$W = -\int_0^x F dx = \int_0^x kxFx = \frac{kx^2}{2}.$$

Поле сил тяготения. Закон всемирного тяготения – между любыми двумя материальными точками действует сила взаимного притяжения, прямо пропорциональная произведению масс этих точек и обратно пропорциональная квадрату расстояния между ними

$$F = G \frac{m_1 m_2}{r^2}.$$

Здесь $G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-2}$ – гравитационная постоянная.

Эта сила называется *гравитационной*, или *силой всемирного тяготения*. Силы тяготения всегда являются силами притяжения и направлены вдоль прямой, проходящей через взаимодействующие тела.

Гравитационное взаимодействие между телами осуществляется с помощью поля тяготения, или гравитационного поля.

На примере гравитационного поля рассмотрим понятия *напряжённости* поля и *потенциала* поля.

Напряжённость поля тяготения это физическая величина, равная отношению силы, действующей со стороны поля на помещённое в него тело (материальную точку), к массе этого тела

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{m}.$$

Напряжённость является *векторной силовой характеристикой* поля тяготения.

В гравитационном поле Земли $\vec{F} = m\vec{g}$, откуда

$$E = g = \frac{F}{m} = \frac{GM}{R^2} = \frac{GM}{(R_3 + h)^2},$$

где R_3 – радиус Земли, масса которой M ; h – расстояние от центра тяжести тела до поверхности Земли.

При перемещении тела массой m на расстояние dR поле тяготения совершает работу (рисунок 8)

$$dA = \vec{F} d\vec{R} = -G \frac{mM}{R^2} dR.$$

Знак минус здесь стоит потому, что сила и перемещение противоположно направлены.

При перемещении тела с расстояния R_1 до расстояния R_2

$$A = -\int_{R_1}^{R_2} G \frac{mM}{R^2} dR = -m \left(\frac{GM}{R_2} - \frac{GM}{R_1} \right).$$

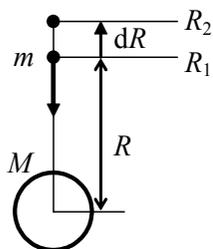


Рисунок 8 – Работа сил тяготения

Работа не зависит от траектории перемещения, а определяется только начальным и конечным положениями тела.

Следовательно, силы тяготения консервативны, а поле тяготения является потенциальным. Работа консервативных сил равна изменению потенциальной энергии системы с обратным знаком

$$A = -(W_2 - W_1).$$

Поэтому, потенциальная энергия поля сил тяготения

$$W = -G \frac{mM}{R}.$$

Потенциал поля сил тяготения. Для любого потенциального поля можно определить *скалярную энергетическую* характеристику поля – *потенциал*.

Потенциалом поля тяготения в данной точке поля называется скалярная величина, равная отношению потенциальной энергии материальной точки, помещённой в рассматриваемую точку поля, к массе материальной точки

$$\varphi = \frac{W}{m} = -G \frac{M}{R}.$$

Рассмотрим связь между потенциалом поля тяготения и его напряжённостью

$$dA = -m d\varphi, \quad dA = F dr = mg dr.$$

Следовательно,

$$g = -\frac{d\varphi}{dr}$$

или

$$\vec{g} = -\text{grad} \varphi = -\nabla \varphi.$$

В общем случае для любого потенциального поля между напряжённостью и потенциалом существует связь

$$\vec{E} = -\text{grad} \varphi = -\nabla \varphi.$$

Эта формула является следствием соотношения

$$\vec{F} = -\text{grad} W = -\nabla W.$$

Знак минус указывает на то, что вектор напряжённости направлен в сторону убывания потенциала.

Космические скорости. *Первой космической скоростью* называют такую минимальную скорость, которую надо сообщить телу, чтобы оно могло двигаться вокруг Земли по круговой орбите, т.е. превратиться в искусственный спутник Земли.

Согласно второму закону Ньютона

$$\frac{GmM}{R^2} = ma_n = m \frac{v_1^2}{R},$$

поскольку $g = \frac{P}{m} = \frac{GM}{R^2}$, где R – радиус Земли. Следовательно, у поверхности Земли (где $h \rightarrow 0$)

$$v_1 = \sqrt{gR} = 7,9 \text{ км/с}.$$

Второй космической скоростью называется наименьшая скорость, которую надо сообщить телу, чтобы оно могло преодолеть притяжение Земли и превратиться в спутник Солнца. В этом случае кинетическая энергия тела должна быть равна работе, совершаемой против сил тяготения

$$\frac{mv_2^2}{2} = \int_R^{\infty} G \frac{mM}{r^2} dr = \frac{GmM}{R}.$$

Откуда получаем

$$v_2 = \sqrt{2gR} = 11,2 \text{ км/с}.$$

Третьей космической скоростью называется скорость, которую необходимо сообщить телу на Земле, чтобы оно покинуло пределы Солнечной системы, преодолев притяжение Солнца: $v_3 = 16,7 \text{ км/с}$.

1.8. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

Преобразования Галилея (*Galilean transformation*). В классической механике, при скоростях тел значительно меньших, чем скорость света ($v \ll c$), справедлив механический принцип относительности – *принцип относительности Галилея* – *законы динамики одинаковы во всех инерциальных системах отсчёта*.

Рассмотрим две системы отсчёта: инерциальную систему K (с координатами x, y, z), которую будем считать неподвижной, и систему K' (с координатами x', y', z'), движущуюся относительно K равномерно и прямолинейно с постоянной скоростью $\vec{u} = \text{const}$ (рисунок 9).

В начальный момент времени начала координат O и O' этих систем совпадают.

В произвольный момент времени t

$$\vec{r}_0 = \vec{u}t.$$

Для произвольной точки A

$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{r}_0 = \vec{r}' + \vec{u}t.$$

Или в проекциях на оси координат

$$x = x' + u_x t, \quad y = y' + u_y t, \quad z = z' + u_z t.$$

Эти соотношения называются *преобразованиями координат Галилея*.

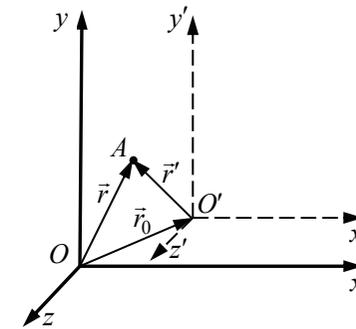


Рисунок 9 – Системы отсчёта

Продифференцировав преобразования Галилея по времени получим *правило сложения скоростей в классической механике*

$$\vec{v} = \vec{v}' + \vec{u}.$$

В классической механике предполагается, что ход времени не зависит от относительного движения систем отсчёта, поэтому к преобразованиям Галилея можно добавить ещё одно соотношение

$$t = t'.$$

Ускорение в системах отсчёта, движущихся относительно друг друга равномерно и прямолинейно, одинаково

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d(\vec{v} - \vec{u})}{dt} = \frac{d\vec{v}'}{dt} = \vec{a}'.$$

Это и служит доказательством принципа относительности Галилея.

Постулаты Эйнштейна (*Einstein postulates*):

1. *Принцип относительности*: никакие опыты, проведённые внутри данной инерциальной системы отсчёта, не дают возможность обнаружить, покоится ли эта система или движется равномерно и прямолинейно; все законы природы инвариантны по отношению к переходу от одной системы отсчёта к другой.

2. *Принцип инвариантности скорости света*: скорость света в вакууме не зависит от скорости движения источника света или наблюдателя и одинакова во всех инерциальных системах отсчёта.

Преобразования Лоренца (*Lorentz transformation*). Пусть система O' движется относительно системы O со скоростью $v = \text{const}$, причём $v \approx c$ (c – скорость света (скорость распространения электромагнитных взаимодействий) в вакууме).

Обозначим отношение скоростей v и c через $\beta = \frac{v}{c}$.

Пусть вектор скорости \vec{v} направлен вдоль оси OX .

Тогда релятивистские преобразования координат и времени будут иметь вид

$$\begin{aligned} x &= \frac{x' + vt'}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \\ y &= y', \quad z = z', \\ t &= \frac{t' + \frac{vx'}{c^2}}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \end{aligned}$$

Эти соотношения – *преобразования Лоренца* – при $v \ll c$ переходят в преобразования Галилея.

Они устанавливают взаимосвязь пространства и времени – в закон преобразования координат входит время, а в закон преобразования времени – пространственные координаты.

Следствием этого является тот факт, что если два события в системе O происходят одновременно, но в разных точках ($t_1 = t_2, x_1 \neq x_2$), то в системе O' эти события, оставаясь пространственно разобщёнными, оказываются и неодновременными.

Пусть в некоторой точке x в системе O происходит событие длительностью $\tau = t_2 - t_1$, то в системе O' длительность этого же события

$$\tau' = t'_2 - t'_1 = \frac{t_2 - \frac{vx}{c^2}}{\sqrt{1 - \beta^2}} - \frac{t_1 - \frac{vx}{c^2}}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{t_2 - t_1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{\tau}{\sqrt{1 - \beta^2}} > \tau.$$

Таким образом, длительность события, происходящего в некоторой точке, наименьшая в той инерциальной системе отсчёта, относительно которой эта точка неподвижна. Следовательно, часы, движущиеся относительно инерциальной системы отсчёта, идут медленнее покоящихся часов.

Рассмотрим стержень, расположенный вдоль оси x' и покоящийся относительно системы O' . Его длина в системе O' будет $l'_0 = x'_2 - x'_1$. Чтобы определить длину $l = x_2 - x_1$ этого стержня в системе O , относительно которой он движется со скоростью v , измерим координаты его концов x_1 и x_2 в один и тот же момент времени t .

$$l'_0 = x'_2 - x'_1 = \frac{x_2 - vt}{\sqrt{1 - \beta^2}} - \frac{x_1 - vt}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{x_2 - x_1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{l}{\sqrt{1 - \beta^2}} > l.$$

Размер тела, движущегося относительно инерциальной системы отсчёта, уменьшается в направлении движения, причём *лоренцово сокращение* длины тем больше, чем больше скорость движения. Поперечные размеры тел не зависят от скорости его движения и одинаковы во всех инерциальных системах отсчёта.

Если материальная точка движется в системе O' вдоль оси x' со скоростью v' , а сама система O' движется со скоростью u относительно системы O , то *релятивистский закон сложения скоростей будет иметь вид*

$$v = \frac{v' + u}{1 + \frac{uv'}{c^2}}.$$

В качестве величины, инвариантной по отношению к преобразованию координат в четырёхмерном пространстве Эйнштейна (не зависящей от выбора системы отсчёта) вводится интервал между событиями

$$s_{12} = \sqrt{c^2(t_2 - t_1)^2 - (x_2 - x_1)^2 - (y_2 - y_1)^2 - (z_2 - z_1)^2},$$

где $\sqrt{(x_2 - x_1)^2 - (y_2 - y_1)^2 - (z_2 - z_1)^2} = l_{12}$ – расстояние между точками обычного трёхмерного пространства. Обозначив $t_{12} = t_2 - t_1$, получим

$$s_{12} = \sqrt{c^2 t_{12}^2 - l_{12}^2}.$$

Основные соотношения релятивистской динамики. *Релятивистская масса m движущихся релятивистских частиц (тел) зависит от их скорости.* Пусть m_0 – масса покоя частицы, то есть масса, измеренная в той инерциальной системе отсчёта, в которой частица находится в покое.

Используя обозначение $\beta = \frac{v}{c}$, можем записать

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Релятивистский импульс \vec{p}

$$\vec{p} = \frac{m_0 \vec{v}}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Релятивистский импульс системы сохраняется. *Закон сохранения релятивистского импульса* – это следствие однородности пространства.

Основной закон релятивистской динамики

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{m_0 \vec{v}}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right).$$

Законы классической динамики получаются из законов релятивистской динамики в предельном случае $v \ll c$ (или $c \rightarrow \infty$). Следовательно, *классическая механика – это механика макротел, движущихся с малыми скоростями* (по сравнению со скоростью света в вакууме).

Полная энергия тела массы m

$$E = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Соотношение $E = mc^2$ носит универсальный характер, оно применимо ко всем формам энергии, то есть можно утверждать, что с энергией, какой бы формы она не была, связана масса $m = \frac{E}{c^2}$ и, наоборот, со всякой массой связана энергия.

Покоящееся тело обладает энергией

$$E_0 = m_0 c^2,$$

называемой *энергией покоя*.

Полная энергия замкнутой системы сохраняется. *Закон сохранения энергии* – это следствие однородности времени.

Кинетическая энергия записывается в виде

$$K = E - E_0 = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right).$$

Релятивистское соотношение между полной энергией и импульсом тела имеет вид

$$E^2 = m^2 c^4 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2.$$

Величина $E^2 - p^2 c^2 = E_0^2$ является *инвариантом* системы.

В случае, когда масса покоя частицы равна нулю, то

$$E^2 - c^2 p^2 = 0.$$

Следовательно, такая частица может обладать отличными от нуля энергией и импульсом только в том случае, когда она движется со скоростью света. К таким частицам относятся фотоны.

Основной вывод теории относительности – пространство и время органически взаимосвязаны и образуют единую форму существования материи – пространство-время.

Контрольные вопросы и задания

1. Запишите формулу для расчёта момента инерции полого тонкостенного цилиндра радиуса R относительно оси вращения совпадающей с осью симметрии.
2. Как изменится центростремительная сила действующая на тело, движущееся по окружности с постоянной угловой скоростью, если радиус окружности увеличить в два раза?
3. Чему равно ускорение тела, движущегося прямолинейно, если зависимость пройденного телом пути от времени задаётся уравнением $s = 2 - 3 \cdot t + 4 \cdot t^2$?
4. Диск радиусом $R = 1$ м вращается вокруг неподвижной оси так, что зависимость угла поворота радиуса диска от времени задаётся уравнением $\varphi = 1 + 1 \cdot t + 1 \cdot t^2 + 1 \cdot t^3$. Определить для точек на ободе колеса к концу 1 секунды после начала вращения: путь s , пройденный каждой точкой обода; угловую скорость ω , линейную

скорость точек обода v ; тангенциальное ускорение a_τ , нормальное ускорение a_n , полное ускорение a .

Решение.

Пройденный путь: $s(t) = R \cdot \varphi$, поэтому $s(1) = 1(1 + 1 + 1 + 1) = 4$ м.

Угловая скорость: $\omega(t) = \dot{\varphi}(t)$, значит

$$\omega(1) = 1 + 2t + 3t^2 = 1 + 2 + 3 = 6 \text{ рад/с}^2.$$

Линейная скорость: $v(t) = R \cdot \omega(t) \Rightarrow v(1) = 1 \cdot 6 = 6$ м/с.

Тангенциальное ускорение:

$$a_\tau(1) = R \cdot \dot{\omega}(t) = R \cdot \dot{\omega}(t) = 1(2 + 6t) = 8 \text{ м/с}^2.$$

Нормальное ускорение: $a_n(1) = R \cdot \omega^2 = 1 \cdot 36 = 36 \text{ м/с}^2$.

Полное ускорение: $a = \sqrt{a_n^2 + a_\tau^2} = \sqrt{36^2 + 8^2} = 36,878 \text{ м/с}^2$.

Ответ: $s(1) = 4$ м; $\omega(1) = 6$ рад/с²; $v(1) = 6$ м/с;

$$a_\tau(1) = 8 \text{ м/с}^2; a_n(1) = 36 \text{ м/с}^2; a = 36,878 \text{ м/с}^2.$$

5. Уравнение $s = 4 + 1 \cdot t + 3 \cdot t^2 + 2 \cdot t^3$ задаёт движение материальной точки. Найти : 1) мгновенные скорости ($v_1 = ?$, $v_2 = ?$) и ускорения ($a_1 = ?$, $a_2 = ?$) в конце второй и третьей секунд; 2) среднюю скорость и ускорение за третью секунду ($\langle v \rangle = ?$, $\langle a \rangle = ?$).

Решение.

Мгновенная скорость $v(t) = \dot{s}(t) = 1 + 6t + 6t^2$, поэтому

$$v_1(2) = 1 + 12 + 24 = 37 \text{ м/с} \text{ и } v_2(3) = 1 + 18 + 54 = 73 \text{ м/с}.$$

Мгновенное ускорение $a(t) = \dot{v}(t) = 6 + 12t$, значит

$$a_1(2) = 6 + 24 = 30 \text{ м/с}^2 \text{ и } a_2(3) = 6 + 36 = 42 \text{ м/с}^2.$$

Средние скорость и ускорение за третью секунду

$$\langle v \rangle = \frac{s(3) - s(2)}{t_2 - t_1} = \frac{88 - 34}{3 - 2} = 54 \text{ м/с},$$

$$\langle a \rangle = \frac{v(3) - v(2)}{t_2 - t_1} = \frac{73 - 37}{3 - 2} = 36 \text{ м/с}^2.$$

Ответ: $v_1 = 37$ м/с; $v_2 = 73$ м/с; $a_1 = 30$ м/с²; $a_2 = 42$ м/с²;

$$\langle v \rangle = 54 \text{ м/с}^2; \langle a \rangle = 36 \text{ м/с}^2.$$

6. К ободу однородного сплошного диска радиусом $R = 150$ см приложена постоянная касательная сила $F = 78$ Н. При вращении диска на него действует момент сил трения $M_t = 9$ Н·м. Определить угловое ускорение β диска, если известно, что его масса $m = 8$ кг.

Решение.

Уравнение динамики вращательного движения твёрдого тела

$$M = J\beta.$$

Момент силы: $M = FR - M_t$.

Момент инерции однородного сплошного диска относительно

оси диска $J = \frac{m \cdot R^2}{2}$. Следовательно: $F \cdot R - M_t = \frac{1}{2} \cdot R^2 \cdot m \cdot \beta$.

$$\beta = 2 \cdot \frac{F \cdot R - M_t}{R^2 \cdot m} = 2 \cdot \frac{78 \cdot 1,5 - 9}{1,5^2 \cdot 8} = 12 \text{ рад/с.}$$

Ответ: угловое ускорение $\beta = 12$ рад/с.

7. Найти кинетическую энергию K обруча массой $m = 1$ кг, катящегося со скоростью $v = 1$ м/с без проскальзывания.

Решение.

Кинетическая энергия поступательного движения: $K_1 = \frac{mv^2}{2}$.

Кинетическая энергия вращательного движения: $K_2 = \frac{J\omega^2}{2}$.

Момент инерции обруча: $J = mR^2$. Угловая скорость: $\omega = \frac{v}{R}$.

Кинетическая энергия:

$$K = K_1 + K_2 = \frac{mv^2}{2} + \frac{mR^2}{2} \left(\frac{v}{R} \right)^2 = \frac{mv^2}{2} + \frac{mv^2}{2} = mv^2 = 1 \text{ Дж}$$

Ответ: $K = 1$ Дж.

8. Под действием силы $F = 10$ Н тело движется прямолинейно так, что зависимость пройденного телом пути от времени даётся уравнением $s = A - Bt + Ct^2$, где $C = 1$ м/с². Найти массу m тела.

9. Какую работу A надо совершить, чтобы заставить движущееся тело массой $m = 2$ кг: а) увеличить скорость от $v_1 = 2$ м/с до $v_2 = 5$ м/с; б) остановиться при начальной скорости $v_0 = 8$ м/с?
10. Мяч, летящий со скоростью $v_1 = 15$ м/с, отбрасывается ударом ракетки в противоположном направлении со скоростью $v_2 = 20$ м/с. Найти изменение импульса $m\Delta v$ мяча, если известно, что изменение его кинетической энергии $\Delta W = 8,75$ Дж.
11. Как называется константа, входящая в закон всемирного тяготения?
12. Чему равна кинетическая энергия сплошного диска массой 2 кг и радиуса 2 м вращающегося с угловой скоростью 2 рад/с вокруг оси симметрии?
13. Как изменится сила притяжения двух тел, если расстояние между ними увеличить в два раза?
14. К ободу однородного диска радиусом $R = 0,2$ м приложена касательная сила $F = 98,1$ Н. При вращении на диск действует момент сил трения $M_{тр} = 4,9$ Н·м. Найти массу m диска, если известно, что диск вращается с угловым ускорением $\beta = 100$ рад/с².
15. На столе стоит сосуд с водой, в боковой поверхности которого имеется малое отверстие, расположенное на расстоянии h_1 от дна сосуда и на расстоянии h_2 от уровня воды. Уровень воды в сосуде поддерживается постоянным. На каком расстоянии l от сосуда (по горизонтали) струя воды падает на стол в случае, если: а) $h_1 = 25$ см, $h_2 = 16$ см; б) $h_1 = 16$ см, $h_2 = 25$ см?
16. В сосуд льётся вода, причём за единицу времени наливается объём воды $V_t = 0,2$ л/с. Каким должен быть диаметр d отверстия в дне сосуда, чтобы вода в нем держалась на постоянном уровне $h = 8,3$ см?
17. Шарик всплывает с постоянной скоростью v в жидкости, плотность ρ_1 которой в 4 раза больше плотности материала шарика. Во сколько раз сила трения $F_{тр}$, действующая на всплывающий шарик, больше силы тяжести mg , действующей на этот шарик?

Глава 2

ЭЛЕМЕНТЫ БИОМЕХАНИКИ

2.1. ВЯЗКОУПРУГИЕ МАТЕРИАЛЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Реологией (от греческих $\rho\acute{\epsilon}\omicron\varsigma$ – "течение, поток" и $\lambda\acute{o}\gamma\omicron\varsigma$ – "логос" – учение) называют науку о деформациях и течении сплошных сред. В ней рассматривают вопросы, связанные с необратимыми остаточными деформациями и течением вязких, пластических и вязкоупругих веществ.

Биореология исследует деформации и текучесть мышц, костей и кровеносных сосудов. Поскольку механические свойства реальных объектов в биологии очень сложны, то для их исследования принято рассматривать модели, которые позволяют придавать определённую наглядность происходящим в биологических тканях процессам.

Практически все вещества, как кристаллические, так и аморфные, при любых деформациях в той или иной степени обладают *ползучестью*. Так называют медленную непрерывную пластическую деформацию под действием постоянного длительного напряжения.

Ползучесть проявляется при любых температурах, но, естественно, повышается при нагревании. Особенно ярко проявляется ползучесть в полимерах, так как она обусловлена распрямлением скрученных в клубки макромолекул.

Кривая ползучести полимеров – график зависимости деформации от времени при постоянном напряжении – показан на рисунке 10.

Явление ползучести сходно с течением вязкой жидкости. Поскольку у полимеров имеет место сочетание высокой эластичности со значительной ползучестью, то полимеры называют *вязкоупругими* веществами.

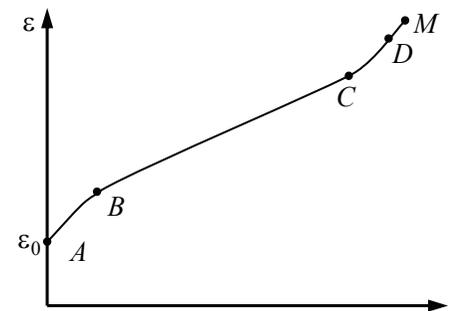


Рисунок 10 – Кривая ползучести полимеров: ε_0 – относительная деформация в момент приложения напряжения; AB – участок нелинейной, неустановившейся ползучести; BC – участок установившейся ползучести идущей с постоянной скоростью; CD – участок ускоренной ползучести; M – точка разрыва

Рассмотрим, какими моделями можно представить свойства упругих твёрдых тел, вязких жидкостей и вязкоупругих материалов. Пусть к телу приложено нормальное напряжение σ , которое в момент времени t_1 мгновенно (точнее, за ничтожно малый промежуток времени) возрастает, а в момент времени t_2 , также практически мгновенно убывает (рисунок 11(а)). Моделью *упругого* тела служит пружина, которая при малых деформациях подчиняется закону Гука (рисунок 11(а)).

Моделью *вязкого* тела служит система, состоящая из цилиндра, заполненного вязкой жидкостью, внутри которого перемещается поршень (рисунок 11(б)). Движение поршня возможно только в том случае, если между ним и стенками цилиндра имеется небольшой зазор, позволяющий жидкости перетекать вправо или влево. Какая бы сила ни была приложена к поршню, она не может сообщить ему значительное ускорение, так как сопротивление при движении тела в жидкости увеличивается с возрастанием скорости тела. С другой стороны, даже очень малые усилия вызывают медленное перемещение поршня (например, ребёнок может оттолкнуть стоящую у берега тяжёлую лодку). Деформация в этом случае пропорциональна времени, и по окончании действия силы тело остаётся в растянутом положении.

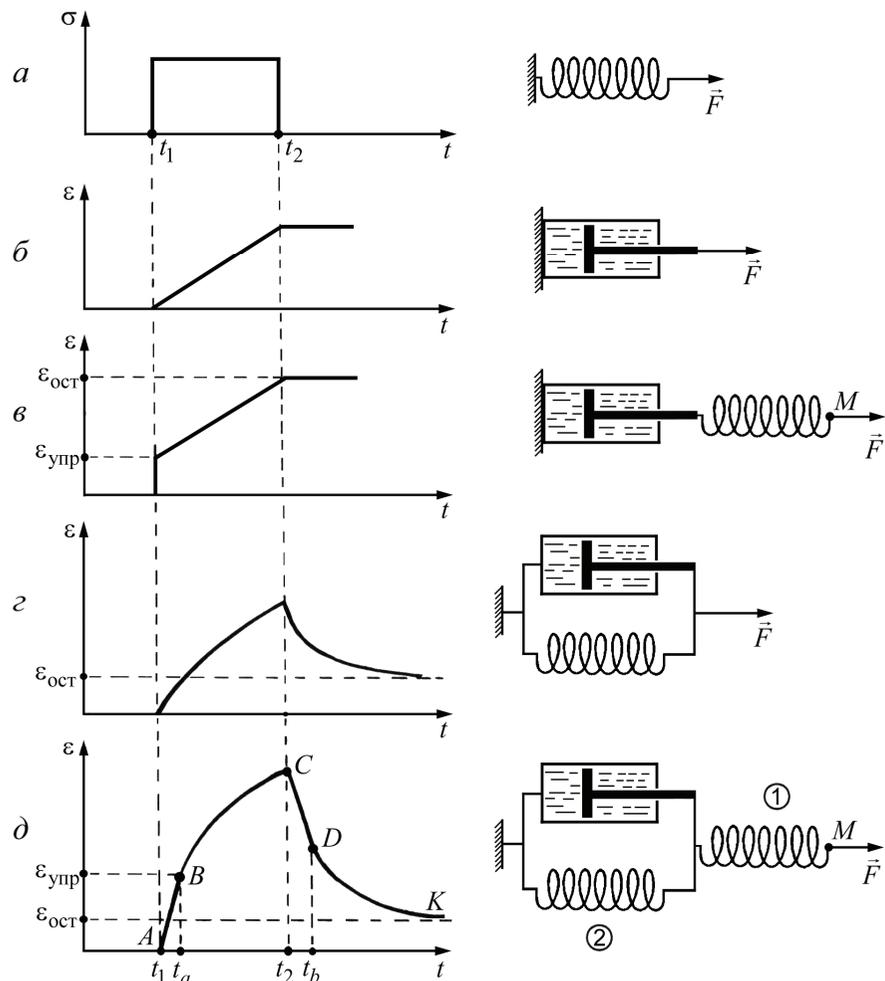


Рисунок 11 – Моделирование вязкоупругих свойств материалов

Вязкоупругие свойства высокоэластичных материалов можно моделировать, комбинируя в различных сочетаниях модели упругого и вязкого тел. Систему, состоящую из последовательно соединённых пружины и поршня в вязкой жидкости, называют *моделью Максвелла* (*James Clerk Maxwell*) (рисунок 11(в)). Если пружину в момент времени t_1

мгновенно растянуть и её свободный конец закрепить в точке M , то деформация системы будет сначала определяться только растяжением пружины ($\epsilon_{\text{упр}}$), тогда как поршень сразу с места не сдвинется. Затем пружина начнёт сокращаться и перемещать поршень, напряжение в пружине будет уменьшаться. Можно показать, что деформация в этом случае пропорциональна времени. Когда пружина полностью сожмётся (в момент времени t_2), дальнейшее перемещение поршня прекратится, и он в исходное состояние не вернётся, далее если конец пружины в точке M освободить. Таким образом, в системе сохраняется остаточная деформация $\epsilon_{\text{ост}}$. Это явление аналогично ползучести материала.

В модели Максвелла при растяжении пружины происходит мгновенная деформация на величину $\epsilon_{\text{упр}}$, тогда как в полимерах внешняя сила сразу вызывает появление вязкоупругой деформации.

Поэтому для полимеров больше подходит *модель Фойгта* (*Woldemar Voigt*), в которой поршень и пружина соединены параллельно, подобно амортизатору в автомашине (рисунок 11(г)). В такой системе $\sigma = \sigma_{\text{упр}} + \sigma_{\text{вязк}}$. Мгновенное удлинение в ней невозможно. Внешняя сила растягивает пружину и вытягивает поршень. Расчёт показывает, что при этом деформация возрастает со временем нелинейно, а после снятия внешней нагрузки пружина сжимается, вытягивает обратно поршень, и деформация убывает также нелинейно. Однако полностью система в исходное состояние не возвращается, так как часть энергии растянутой пружины рассеивается, расходуется на нагревание жидкости.

Процесс установления равновесия в сложной системе называют *релаксацией* (лат. *relaxatio* – ослабление), а время, в течение которого величина, характерная для данной системы (в данном случае ϵ), изменится в e раз, называют *временем релаксации* τ .

Объединяет эти две модели *модель Кельвина* (*William Thomson, 1st Baron Kelvin*), которая позволяет значительно лучше описывать свойства многих биологических тканей (рисунок 11(д)). Под действием внешней силы (за время $t_a - t_1$, участок AB) пружина 1 быстро растягивается в соответствии с законом Гука. Затем пружину 1 закрепляют в точке M .

Она, сокращаясь за время $t_2 - t_a$, вытягивает поршень и растягивает пружину 2 (участок BC) до тех пор, пока напряжения в обеих пружинах не сравняются. Таким образом, напряжение в этой системе никогда не опускается до нуля.

Растяжение системы растёт и соответствует ползучести. Если конец пружины 1 в точке M освободить, то она быстро, за время $t_b - t_2$ сокращается по закону Гука (участок CD), а пружина – постепенно втягивает поршень (участок DE). Даже через значительное время в системе будут сохраняться остаточная деформация и остаточное напряжение.

Однако если систему деформировать на очень короткое время ($t < t_a - t_1$), а затем снять нагрузку, то вязкой деформации практически ещё не будет, и система может вернуться в исходное состояние. В качестве примера можно привести кусочек вара. Если уронить его на пол, то он подпрыгнет, как упругий камешек, но если его положить на стол на длительное время, то он постепенно расплывается.

Модули упругости систем, обладающих ползучестью, не будут постоянными. Так, для модели Максвелла

$$E(t) = E_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где τ – время релаксации.

2.2. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ

Биологические ткани отличаются от материалов, применяемых в технике, неоднородностью структуры. Они не изотропны и обычно состоят из нескольких материалов, связанных между собой сложным образом. Их механические свойства разделяют на активные и пассивные.

Активные свойства связаны с кинематикой и динамикой; к ним относят сокращение мышц, деление клеток и т. д. Пассивные свойства, которые рассмотрены ниже, связаны с воздействием внешних сил, с деформациями тканей, которые носят неупругий характер.

Костная ткань. Кости составляют основу опорно-двигательного аппарата животных, и они больше всех остальных тканей сходны с твёрдыми техническими материалами. Кость представляет собой композиционный материал, основу которого (около 70 % по массе) составляет минеральное вещество – гидроксилapatит – $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Остальная часть представлена коллагеном. Компактная часть кости состоит из пяти структурных уровней:

- 1) микрокристаллы гидроксилapatита и биополимерные молекулы тропоколлагена;
- 2) микрофибриллы, каждая из которых образована пятью молекулами коллагена;
- 3) волокна, состоящие из большого количества микрофибрилл;
- 4) ламеллы – изогнутые пластинки, образованные коллагеновыми волокнами и микрокристаллами, объединёнными вязущим веществом;
- 5) остеоны, состоящие из концентрически расположенных ламелл и представляющие собой конструкционные элементы кости.

Плотность компактного вещества скелетных элементов конечностей домашних животных составляет в среднем $(1,8-2) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; средняя плотность костей в целом, с учётом их губчатого вещества, несколько меньше: $(1,2-1,6) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Соотношение между органической и неорганической частями костной ткани, а, следовательно, и механические свойства кости зависят от возраста, породы животного, части скелета. Помимо этих факторов свойства кости зависят от условий содержания животного. Например, при гиподинамии значительно уменьшается процентное содержание её неорганической части и изменяются свойства коллагена. Более того, деформация коллагена вызывает кристаллизацию минерального вещества, что влияет на структуру ламелл и остеонов, их плотность и другие механические свойства.

Наличие в кости минеральных и высокоэластичных элементов придаёт ей свойства, необходимые в аппарате движения: упругость,

прочность и твёрдость. Зависимость между напряжением и относительной деформацией кости похожа на такую же зависимость для хрупких материалов, но для кости прямолинейный участок, соответствующий закону Гука, выполняется лишь при малых напряжениях. Модуль Юнга для компактной части трубчатых костей равен 15–20 ГПа, что сходно со значениями модуля Юнга для неорганических материалов. Интересно, что модуль Юнга губчатого вещества кости в 4–6 раз больше, чем для компактного вещества. Это можно объяснить слоистой пространственной структурой губчатого вещества.

Прочность кости очень велика, что связано с её пятиуровневой структурой. Однородные технические материалы, обладающие такой же прочностью, как кость, обычно очень хрупки, так как при нагрузках в них распространяются трещины. В кости же распространению трещин препятствует высокоэластичный коллаген. Предел прочности кости при растяжении не превышает 170 МПа, а при сжатии доходит до ~200 МПа. Однако величины модуля упругости E и предела прочности $\sigma_{пр}$ сильно зависят от породы, возраста и части скелета, что видно из таблиц 3 и 4.

Результаты измерения параметров костной ткани сильно зависят от того, является ли кость свежей или консервированной, из какого участка вырезан образец и т. д. Поэтому у разных исследователей можно встретить довольно различные результаты.

Таблица 3 – Модуль упругости некоторых костей лошади

| Тип кости | E , ГПа |
|----------------|-----------|
| Плечевая | 22–22,9 |
| Лучевая | 22,4–25,1 |
| Пястная | 20,5–22,6 |
| Бедренная | 22,8 |
| Большеберцовая | 21,5–23,0 |

Ползучесть костной ткани можно хорошо описать моделью Кельвина (рисунок 11(д)). Характерно, что даже за длительное время, прошед-

шее после снятия нагрузки, кость не полностью восстанавливает первоначальные размеры, то есть сохраняется некоторая остаточная деформация.

Таблица 4 – Видовые различия предела прочности при сжатии компактного вещества трубчатых костей тазовых конечностей некоторых млекопитающих

| Млекопитающее | Предел прочности $\sigma_{пр}$, МПа | | |
|---------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------|
| | Бедренная кость | Большая берцовая кость | Плюсневая кость |
| Бык домашний | 169 | 198 | 216 |
| Коза | 163 | 162 | 189 |
| Кошка | 117 | 142 | 186 |
| Лошадь | 115 | 197 | 212 |
| Собака | 156 | 180 | 198 |
| Человек | 168 | 166 | 185 |

Постоянными механическими параметрами обладают лишь изолированные кости, в то время как в живом организме эти параметры меняются в довольно широких пределах, в особенности у молодых животных, когда происходит рост костей. Исследования последних лет показывают, что особенно интенсивно костная ткань растёт там, где действуют внешние силы, а там, где нагрузка отсутствует, кость рассасывается. Известно, что в первых космических полётах в условиях невесомости, то есть при отсутствии механических нагрузок космонавты теряли ежедневно до 3 г кальция и при возвращении на Землю не могли ходить, так как кости их становились гибкими. Сходные явления происходят при привязном содержании крупного рогатого скота. Для борьбы с декальцинацией костей у космонавтов для них были разработаны специальные рационы с повышенным содержанием кальция и главное, без чего кальций не усваивался, система упражнений на тренажёрах, создающих переменную нагрузку на кости скелета.

Значительную роль в процессе саморегуляции костной ткани играет образующееся в ней электрическое поле. Сравнительно недавно было

обнаружено, что в костной ткани имеет место пьезоэлектрический эффект. Если кость подвергнуть деформации изгиба, то на её выпуклой поверхности появляются положительные заряды, а на вогнутой – отрицательные. В пределах упругой деформации разность потенциалов между выпуклой и вогнутой поверхностями кости пропорциональна механическому напряжению. Напряжённость электрического поля при обычных нагрузках не превышает 50 В/м. Оно стимулирует рост или рассасывание костной ткани в зависимости от знака электрического заряда. В области отрицательного заряда кость растёт, в области положительного заряда – рассасывается.

Таким образом, если кость изогнута постоянно действующей силой, то с течением времени она выпрямляется. Оказалось также, что если приложить к кости разность потенциалов от внешнего источника тока, то при длительном пропускании тока в области отрицательного заряда костная ткань растёт. Это явление стали использовать при лечении сложных переломов. Пропускание тока в 10–20 мкА приводит к относительно быстрому срастанию кости в месте перелома.

Объяснение действия электрического поля на костную ткань заключается в том, что оно ускоряет ориентацию коллагеновых волокон, которые располагаются перпендикулярно силовым линиям поля вблизи отрицательного электрода. Ориентированные волокна слипаются и затем образуют слой минерального вещества, что и приводит к росту ткани. Поэтому упругие деформации вызывают пьезоэлектрический эффект и являются жизненной необходимостью, обуславливающей рост и обновление костей скелета.

Кожный покров. Кожа (или шкура животного) имеет сложное строение и состоит из нескольких слоёв. В межклеточном веществе кожи преобладают фибриллярные белки – коллагеновые и эластиновые волокна, погруженные в основное ("межуточное") вещество. Из всех белковых веществ в коже больше всего коллагена. Если абсолютно сухая кожа содержит 98,5 % белков, то на долю коллагена в ней приходится 95,4 %.

Основной слой кожи – дерма – образован аморфным междуточным веществом, клеточными и волокнистыми элементами. Волокнистые элементы дермы представляют собой густую сеть беспорядочно и плотно переплетённых волокон коллагена и эластина, соотношение между которыми зависит от вида животного. Волокна коллагена в зависимости от возраста животного имеют диаметр от 0,5 до 2 мкм. Сильно ветвящиеся эластиновые волокна образуют упругий каркас, который скрепляет сеть коллагеновых волокон. Предел прочности дермы при растяжении составляет 150–750 МПа, и разрыв происходит при относительном удлинении 20–45 %.

Волокнистые образования дермы имеют очень сложное строение; до настоящего времени не удалось без искусственного нарушения этого строения найти в них свободный природный конец коллагенового волокна.

Механические свойства кожи, такие как высокая прочность, упругость, растяжимость обусловлены как разной толщиной волокон дермы, так и сложностью их переплетения.

Мышцы. Мышцы подразделяют на гладкие и поперечнополосатые, несколько различные по строению. Гладкие мышцы формируют стенки кровеносных сосудов и оболочки внутренних органов, мочеточники, и пр., а поперечнополосатые (скелетные) мышцы входят в состав опорно-двигательного аппарата.

Характерным для гладких мышц является обилие в них эластиновых волокон, которые образуют плотные сетки вокруг каждой мышечной клетки, сообщая мышце вязкоупругие свойства. Растяжение гладких мышц можно описать моделью Максвелла (рисунок 11(в)), то есть эти мышцы могут сильно растягиваться без приложения к ним значительного напряжения, причём начальное напряжение, обусловленное упругим элементом (в модели – пружиной, а в мышце – эластином), постепенно уменьшается из-за необратимой деформации в вязком элементе. Это свойство гладких мышц используется при увеличении объёма полых внутренних органов, например, мочевого пузыря.

Механические свойства скелетных мышц ближе подходят к модели Кельвина (рисунок 11(д)). При быстром растяжении скелетной мышцы напряжение в ней резко возрастает, а затем уменьшается до некоторого остаточного значения. Зависимость между напряжением и деформацией нелинейна. Причина этого в том, что сначала молекулы коллагена расправляются, а при значительных деформациях происходит увеличение расстояния между волокнами.

При снятии нагрузки остаётся некоторая остаточная деформация. Поскольку зависимость $\sigma(\varepsilon)$ нелинейна, то модуль Юнга меняется при изменении напряжения. Диапазоны значений модуля Юнга и разрывного напряжения для мышц приведены в таблице 5, однако следует иметь в виду, что измерения этих величин проводят на изолированных тканях, а поэтому значения их для тканей в живом организме практически неизвестны.

Таблица 5 – Значения модуля Юнга и предела прочности при растяжении некоторых биоматериалов

| Материал | E , ГПа | $\sigma_{пр}$, МПа |
|--------------------|--------------|---------------------|
| Коллаген | 0,01–1 | 50–100 |
| Эластин | 0,0001–0,001 | 5 |
| Кости | 15–25 | 80–200 |
| Сухожилия | 1–1,5 | 50–70 |
| Нервы | 0,008–0,12 | 12–15 |
| Кровеносные сосуды | 0,004–0,005 | 1,5–2 |
| Мышцы | 0,0008–0,001 | 0,5–1 |

Помимо пассивных свойств: модуля упругости и т. д., мышцы обладают и активными свойствами. Они могут сокращаться под действием электрических импульсов, поступающих из центральной нервной системы. При сокращении в них возникают силы, которые в местах прикрепления передаются костям скелета, образуя систему рычагов (то есть силы совершают работу по перемещению конечностей). Такое

сокращение мышцы называют *изотоническим* (происходящим при постоянной силе).

Возможен и другой тип сокращения, происходящий при постоянной длине мышечных волокон (изометрическое). При таком сокращении мышца не совершает работы по перемещению внешних тел, однако она находится в напряжённом состоянии, удерживая конечности в определённом положении.

Для поддержания мышцы в напряжённом состоянии требуется энергия, которую она получает от молекул АТФ. Эта энергия, в конечном счёте, переходит в теплоту, нагревая мышцы.

Интересно, что при пассивном растяжении внешней силой мышца тоже нагревается. Причина этого в том, что при растяжении в ней происходит локальная кристаллизация, то есть упорядочение макромолекулярной белковой структуры, и при этом высвобождается кристаллизационное тепло. Активные свойства мышц рассматривают в специальных курсах.

Ткани кровеносных сосудов. Стенки кровеносных сосудов неодинаковы по строению; аорта и крупные артерии имеют эластичные стенки, в состав которых концентрическими слоями входят коллаген, эластин и гладкие мышцы. Мышечные волокна, сокращаясь под действием нервных импульсов, могут изменять диаметр сосудов. Таким образом регулируется кровяное русло. С уменьшением диаметра сосудов доля эластичных тканей в них уменьшается.

Например, в крупных артериях собаки на долю мышечной ткани приходится около 50 % сухой массы, а соотношение между эластином и коллагеном в грудной аорте равно 3:2, тогда как в бедренной артерии это отношение уменьшается до 1:2. В периферических кровеносных сосудах по мере их удаления от сердца доля гладких мышечных волокон возрастает, и артериолы уже на 60–70 % состоят из мышечной ткани, растяжимость которой очень мала. Стенки капилляров построены всего лишь из нескольких слоёв клеток, не покрытых ни эластичной, ни мышечной тканью. Прочности стенки артерии и соответствующей ей вены различны.

Так же, как для мышц, зависимость $\sigma(\varepsilon)$ для кровеносных сосудов нелинейна, и с увеличением растяжения величина модуля Юнга

возрастает. Так, для поллой вены собаки при давлении крови 5 мм рт. ст. (~650 Па) модуль Юнга равен 0,07 МПа, а при увеличении давления крови в 3 раза до 15 мм рт. ст. модуль Юнга возрастает в 7 раз до 0,35 МПа.

Это приводит к явлению, похожему на надувание резинового мяча, оплетённого верёвочной сеткой. Сначала мяч надувается легко, но когда сетка натягивается, надувать становится труднее, и, в конце концов, достигается какой-то предельный объем.

Такое поведение кровеносных сосудов имеет большой биологический смысл, так как препятствует раздуванию их сверх определённых пределов. Причина этого в том, что вначале большая часть волокон коллагена ненапряжена, и все напряжение создаётся волокнами эластина. С увеличением деформации волокна коллагена распрямляются и во все большей мере участвуют в создании напряжения. Так как модуль Юнга для коллагена больше, чем для эластина (таблица 5), то сетка становится более жёсткой.

Модели вязкоупругих тел, приведённые на рисунке 11, позволяют качественно представлять свойства биологических тканей и даже давать их приближенное математическое описание. Однако более строгие расчёты приводят к громоздким формулам, которые мало применимы на практике. Трудности математического описания биологических свойств тканей тем более велики, что эти ткани находятся под действием не постоянных, а переменных нагрузок.

2.3. БИОМЕХАНИКА КРОВООБРАЩЕНИЯ

Реологические свойства крови. *Ньютоновскими* называют жидкости, вязкость которых зависит от их внутренней природы и температуры. *Неньютоновскими* называют жидкости, вязкость которых зависит и от других факторов.

Кровь – это неньютоновская жидкость: коэффициент её вязкости зависит от многих факторов и меняется при переходе от одного типа сосудов к другому. В наибольшей степени это связано с тем, что она

обладает внутренней структурой, представляя собой суспензию форменных элементов в растворе – плазме.

Поскольку 93 % форменных элементов составляют эритроциты, кровь может рассматриваться как суспензия эритроцитов в изотоническом растворе натрия хлорида. Эритроциты имеют тенденцию к образованию агрегатов (если нанести мазок крови на предметное стекло, то через световой микроскоп можно увидеть, как эритроциты склеиваются друг с другом, образуя агрегаты – "монетные столбики").

Условия образования агрегатов различны в крупных и мелких сосудах. Это связано в первую очередь с соотношением размеров сосуда, агрегата и эритроцита. В крупных сосудах большого диаметра агрегация эритроцитов достаточно высока, в мелких артериях и артериолах агрегаты распадаются на субагрегаты и отдельные эритроциты, и вязкость системы немного уменьшается. Существенно меняется картина движения эритроцитов в капиллярах: поскольку диаметр эритроцита больше диаметра капилляра, они сильно деформируются, становясь похожими на купол. Выталкиваемая к стенкам мелких сосудов плазма обеспечивает продвижение эритроцитов в капиллярах, хотя, естественно, оно очень затруднено.

Таким образом, внутренняя структура жидкости в разных сосудах различна, поэтому применение к крови закона Пуазейля весьма приблизительно. Оно должно включать усреднённые значения вязкости в тех отделах кровеносной системы, для которых это уравнение записывают в каждом конкретном случае.

Пульсовая волна. Артерии бывают трёх типов: эластического, мышечного и смешанного (или мышечно-эластического). Классификация основывается на соотношении количества мышечных клеток и эластических волокон в средней оболочке артерий.

Под пульсовой волной понимают процесс распространения увеличения объёма крупного эластического сосуда в результате выброса (при каждом сердечном сокращении) ударного объёма крови из левого желудочка в аорту. Профиль пульсовой волны в два следующих друг за другом момента времени $t_2 > t_1$ показан на рисунке 12(а).

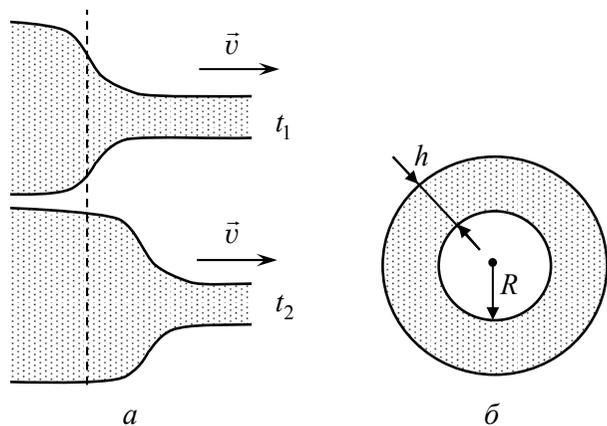


Рисунок 12 – Реология крови: *a* – распространение пульсовой волны по сосудам эластического типа; *б* – поперечное сечение кровеносного сосуда

Скорость распространения пульсовой волны (*pulse wave velocity*, PWV) можно найти по формуле Моенса-Кортевега (*Moens-Korteweg equation*)

$$v_{п.в.} = \sqrt{\frac{Eh}{2\rho R}},$$

где E – модуль упругости стенки сосуда; R – радиус просвета сосуда (рисунок 12(б)); h – толщина стенки сосуда; ρ – плотность крови. При подстановке в эту формулу значений всех величин получим скорость пульсовой волны около 6–8 м/с (это во много раз больше скорости движения частиц крови: она примерно равняется 0,2 м/с в аорте).

Ещё одна интересная особенность распространения пульсовой волны заключается в том, что за *время систолы* (оно равно примерно $\tau \approx 0,3$ с) пульсовая волна успевает пройти расстояние, примерно равное $l \approx v_{п.в.} \cdot \tau = 1,8 - 2,4$ м. Оно очень велико и означает, что пульсовая волна (увеличение объёма) охватывает все сосуды эластического типа и держит эту систему некоторое время в расширенном состоянии. Лишь спустя какой-то период времени начинается спад давления в аорте.

Систола – это одно из состояний сердечной мышцы при сердцебиении, а именно сокращение левого и правого желудочков и выброс крови в аорту из левого желудочка и в лёгочный ствол из правого желудочка. При этом открытыми остаются лёгочный и аортальный клапаны, а закрытыми митральный и трёхстворчатый клапаны.

Полное математическое описание пульсовой волны весьма затруднительно и требует громоздких математических выкладок. Мы представим лишь одну весьма несложную математическую модель – *модель Франка*. Эта модель позволяет приближённо рассчитать зависимость давления от времени в некоторой точке крупного сосуда эластического типа.

Рассмотрим фазу изгнания крови из крупных эластических сосудов в мелкие после того, как аортальный клапан закрыт (кровь из левого желудочка в аорту в рассматриваемый интервал времени не поступает). Примем ряд упрощающих допущений.

1. Все крупные сосуды объединены в один резервуар с эластичными стенками, объем которого V пропорционален давлению p

$$V = V_0 + Cp,$$

где C – эластичность сосуда; V_0 – начальный объем сосуда, когда давление внутри сосуда равно атмосферному ($p_0 = 0$). Гидравлическим сопротивлением крупных сосудов пренебрегаем, что позволяет (по закону Пуазейля) считать давление в любой точке одинаковым.

2. Система микрососудов представлена в данной модели как жёсткая трубка. Гидравлическое сопротивление жёсткой трубы считают неизменным; эластичностью мелких сосудов пренебрегаем. Это позволяет записать закон Пуазейля для кровотока в мелких сосудах в виде

$$Q = \frac{\Delta p}{w},$$

где $Q = \pi R^2 v$ – объёмная скорость вытекания крови из крупных сосудов в мелкие; $w = \frac{8\eta l}{\pi R^4}$ – гидравлическое сопротивление; Δp – разность давлений

между крупным сосудом (то есть между входом в мелкие сосуды) и выходом из системы мелких сосудов. Можно считать, что эта разность давлений примерно равна давлению в крупном сосуде, тем самым пренебрегая давлением на выходе из системы мелких сосудов.

3. Существует внешний механизм закрытия и открытия аортального клапана, определяемый активной деятельностью сердца.

Поскольку объёмная скорость вытекания крови равна скорости уменьшения объёма крупного сосуда $Q = -\frac{dV}{dt}$, и из формулы $V = V_0 + Cp$

следует $\frac{dV}{dt} = C \frac{dp}{dt}$, то мы получаем соотношение

$$Q = -C \frac{dp}{dt}.$$

Учитывая $Q = \frac{\Delta p}{w}$ получим

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{wC}.$$

Разделим переменные и, интегрируя обе части этого уравнения

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{1}{wC} \int_0^t dt,$$

получим решение

$$p(t) = p_0 \exp\left(-\frac{t}{wC}\right).$$

Следует помнить, что это выражение получено для периода изгнания крови из крупного сосуда. Оно будет, очевидно, справедливым до тех пор, пока давление в этом сосуде не уменьшится до давления в левом желудочке, и аортальный клапан вновь откроется, дав возможность следующему ударному объёму крови войти в аорту.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие материалы называются вязкоупругими?
2. Какими моделями можно представить свойства упругих тел, вязких жидкостей и вязкоупругих тел?
3. Какими механическими свойствами обладают биологические ткани?
4. Какую роль играет коллаген и эластин в биологических тканях?
5. Определить толщину стенки локтевой кости, если её разрыв произошёл при осевой нагрузке $F = 1295$ Н. Внешний диаметр кости в месте разрыва $d = 13$ мм, предел прочности на разрыв $P_p = 16,2$ Мпа.
6. Мышца длины 75 мм и площади поперечного сечения 80 мм² при нагрузке 9,5 Н удлиняется на 15 мм. Определить модуль упругости для этой мышцы и вычислить для неё объёмную плотность энергии.
7. Во сколько раз гидравлическое сопротивление участка артерии больше гидравлического сопротивления такого же по длине участка аорты, если её радиус в 10 раз больше радиуса артерии, а вязкость крови в артерии составляет 0,8 вязкости крови в аорте?
8. Сердце человека, находящееся в покое, за 1 мин нагнетает в аорту 5 л крови против среднего давления 90 мм. рт. ст, а при физической нагрузке – 25 л против среднего давления 140 мм. рт. ст. Определить, во сколько раз возрастает работа, совершаемая сердцем при нагрузке.
9. Какой объём крови протекает через кровеносный сосуд длины 50 мм и диаметра 3 мм за минуту, если на его концах поддерживается разность давлений 2 мм рт. ст.?
10. Какие компоненты в формуле Рейнольдса определяют переход от ламинарного к турбулентному движению при атеросклеротическом уменьшении диаметра кровеносных сосудов?
11. Определить линейную скорость кровотока в аорте радиуса 1,5 см, если при длительности систолы 0,25 с через аорту протекает 60 мл крови. Во сколько раз эта скорость меньше критической? Критическое число Рейнольдса 2300.

Глава 3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

3.1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

Ричард Фейнман (*Richard Phillips Feynman*) писал: «Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это – *атомная гипотеза* (можете называть её не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет): *все тела состоят из атомов – маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому*. В одной этой фразе, как вы увидите, содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения».

Молекулярная физика и термодинамика – разделы физики, в которых изучаются зависимости свойств тел от их строения, взаимодействия между частицами, из которых состоят тела, и характера движения частиц.

Для исследования физических свойств макроскопических систем, связанных с огромным числом содержащихся в них атомов и молекул, применяют два качественно *различных* и *взаимно дополняющих* друг друга метода: *статистический* (или *молекулярно-кинетический*) и *термодинамический*.

Статистический метод – это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий *статистическими* закономерностями и *средними* (усреднёнными) значениями физических величин, характеризующих всю систему.

Этот метод лежит в основе *молекулярной физики* – раздела физики, изучающего строение и свойства вещества исходя из *молекулярно-*

кинетических представлений, основывающихся на том, что все тела состоят из атомов, молекул или ионов находящихся в непрерывном хаотическом движении.

В дальнейшем мы будем использовать термин "*молекула*" имея ввиду мельчайшую структурную единицу (элемент) данного вещества.

Термодинамический метод – это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий величинами, характеризующими систему в целом (*например, давление, объем, температура*) при различных превращениях энергии, происходящих в системе, не учитывая при этом внутреннего строения изучаемых тел и характера движения отдельных частиц.

Этот метод лежит в основе *термодинамики* – раздела физики, изучающего общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями.

Термодинамика имеет дело с *термодинамической системой* – совокупностью макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией, как между собой, так и с другими телами (внешней средой).

Изолированной системой называется система, в которой нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом. *Открытой* системой называется система, в которой существует обмен и энергией и веществом с окружающей средой. *Закрытой* (или замкнутой) системой называется система, в которой существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом.

Основа термодинамического метода – определение состояния термодинамической системы. Состояние системы задаётся *термодинамическими параметрами* (параметрами состояния) – совокупностью физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы. Обычно в качестве параметров состояния выбирают температуру, давление и объем.

Параметры состояния системы могут изменяться. Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из

её термодинамических параметров, называется *термодинамическим процессом*. Если для данной системы внешние условия не изменяются и состояние системы с течением времени не меняется, то эта система находится в *термодинамическом равновесии*.

Температура – это одно из основных понятий, играющих важнейшую роль в физике в целом. Температура – физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы и определяющая направление теплообмена между телами. В настоящее время используют две температурные шкалы.

Международная практическая шкала (шкала Цельсия (*Anders Celsius*)), градуированная в *градусах Цельсия* ($^{\circ}\text{C}$) по двум реперным точкам – температурам замерзания и кипения воды при давлении 101325 Па, которые принимаются соответственно 0°C и 100°C .

Термодинамическая температурная шкала (шкала Кельвина (*Kelvin scale*)), градуированная в *градусах Кельвина* (К) определяется по одной реперной точке – тройной точке воды – температуре, при которой лёд, вода и насыщенный пар при давлении 609 Па находятся в термодинамическом равновесии. Температура этой точки по данной шкале равна 273,16 К. Температура $T = 0 \text{ K}$ называется нулём Кельвина.

Термодинамическая температура T и температура t по Международной практической шкале связаны соотношением

$$T = 273,15 + t.$$

Нормальными условиями называются $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^{\circ}\text{C}$, $p_0 = 101325 \text{ Па}$.

3.2. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Идеальным газом называется физическая модель, согласно которой:

- собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объёмом сосуда;
- между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;

- столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Исходя из этого, идеальный газ можно рассматривать как совокупность беспорядочно движущихся молекул-шариков, имеющих пренебрежимо малый собственный объем и не взаимодействующих друг с другом на расстоянии.

Поведение идеальных газов описывается законами Бойля-Мариотта, Авогадро, Дальтона, Гей-Люссака.

Закон Бойля-Мариотта (*Robert Boyle, Edme Mariotte*) – для данной массы газа m при постоянной температуре T произведение давления p на объем V есть величина постоянная $pV = \text{const}$.

Кривая, изображающая зависимость между p и V , характеризующая свойства вещества при постоянной температуре, называется *изотермой* (рисунок 13(а)). Изотермы – это гиперболы, расположенные на графике тем выше, чем выше температура происходящего процесса.

Количество вещества ν – это физическая величина, определяемая числом специфических структурных элементов – молекул, атомов или ионов, из которых состоит вещество.

Единица количества вещества – *моль* – количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C . В одном моле различных веществ содержится одно и то же число молекул N_A , называемое *числом Авогадро*

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Закон Авогадро (*Amedeo Avogadro*) – моли любых газов при одинаковой температуре и давлении занимают одинаковые объёмы. При нормальных условиях ($T = T_0$, $p = p_0$) этот объем V_{μ} (молярный объем) равен

$$V_{\mu} = 22,41 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

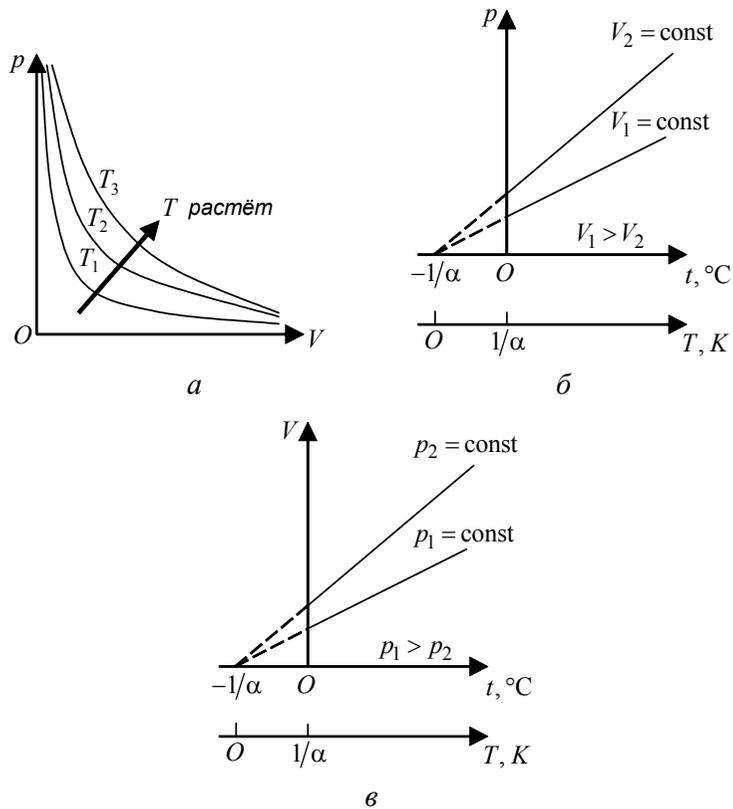


Рисунок 13 – Изолинии идеального газа: а – изотермы; б – изохоры; в – изобары

Молярной массой называется масса одного моля вещества

$$\mu = \frac{m}{\nu},$$

следовательно,

$$\nu = \frac{m}{\mu}.$$

Единица молярной массы – килограмм на моль (кг/моль).

Парциальное давление – это давление, которое производил бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объёму смеси при той же температуре.

Закон Дальтона (John Dalton) – давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений p_1, p_2, \dots, p_n входящих в неё газов

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

или

$$p = \sum_n p_n.$$

Закон Гей-Люссака (Joseph Louis Gay-Lussac) – давление p данной массы m газа при постоянном объёме изменяется линейно с температурой t

$$p = p_0(1 + \alpha t) \quad \text{при } V = \text{const}, m = \text{const}.$$

Объем V данной массы m газа при постоянном давлении изменяется линейно с температурой t

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad \text{при } p = \text{const}; m = \text{const}.$$

В данном случае $\alpha = \frac{1}{273} \text{ K}^{-1}$; V_0 и p_0 – объем и давление при $t = 0^\circ \text{C}$.

Процесс, протекающий при постоянном объёме, называется *изохорным*. На диаграмме в координатах (p, t) он изображается прямой, называемой *изохорой* (рисунок 13(б)).

Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется *изобарным*. На диаграмме в координатах (V, t) этот процесс изображается прямой, называемой *изобарой* (рисунок 13(в)). Изобары и изохоры пересекают ось температуры в точке $t = -\frac{1}{\alpha} = -273^\circ \text{C}$. Если начало отсчёта сместить в эту точку, то получим шкалу Кельвина (термодинамическую температуру): $T = t + \frac{1}{\alpha}$.

В термодинамической шкале температур

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \alpha T, \quad p = p_0(1 + \alpha t) = p_0 \alpha T,$$

следовательно

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{V}{T} = \text{const} \quad \text{при} \quad p = \text{const}, m = \text{const},$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{p}{T} = \text{const} \quad \text{при} \quad V = \text{const}, m = \text{const},$$

где индексы 1 и 2 относятся к произвольным состояниям, лежащим на одной изобаре или изохоре.

Уравнение состояния идеального газа. Уравнением состояния термодинамической системы называется уравнение, которое связывает давление p , объем V и температуру T термодинамической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия

$$f(p, V, T) = 0,$$

где каждая из переменных является функцией двух других.

Пусть некоторая масса газа занимает объем V_1 , имеет давление p_1 и находится при температуре T_1 . Эта же масса газа в другом произвольном состоянии характеризуется параметрами p_2, V_2, T_2 . Переход из состояния 1 в состояние 2 осуществляется последовательно изотермическим (1-1') и изохорным (1'-2) процессами (рисунок 14).

По законам Бойля-Мариотта и Гей-Люссака

$$p_1 V_1 = p_1' V_2, \quad \frac{p_1'}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Исключая p_1' , получим уравнение состояния идеального газа

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{pV}{T} = \text{const}.$$

По закону Авогадро, при одинаковых p и T моли всех газов занимают одинаковый молярный объем V_μ .

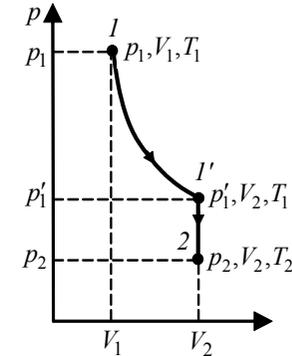


Рисунок 14 – К выводу уравнения состояния идеального газа

Уравнение состояния для моля идеального газа: $pV_\mu = RT$, где константа $R = 8,31$ Дж/(моль·К) называется *универсальной газовой постоянной*.

Объем газа массы m равен $V = \nu V_\mu = \frac{mV_\mu}{\mu}$. Отсюда следует **урав-**

ние Менделеева-Клапейрона (*Дмитрий Менделеев, Émile Clapeyron*)

$$pV = \frac{m}{\mu} pV_\mu = \frac{m}{\mu} RT = \nu RT.$$

Уравнение Менделеева-Клапейрона – это уравнение состояния для массы m идеального газа

$$pV = \frac{m}{\mu} RT.$$

Если использовать *постоянную Больцмана* (*Ludwig Eduard Boltzmann*)

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}},$$

то уравнение состояния примет вид

$$p = \frac{RT}{V_\mu} = \frac{kN_A T}{V_\mu} = nkT,$$

где $n = \frac{N}{V} = \frac{N_A}{V_\mu}$ – концентрация молекул – число молекул в единице объёма.

Таким образом, давление идеального газа при данной температуре прямо пропорционально концентрации его молекул, и при одинаковых температуре и давлении все газы содержат в единице объёма одинаковое число молекул.

Число молекул, содержащихся в 1 м^3 газа при нормальных условиях, называется числом Лошмидта (*Johann Josef Loschmidt*)

$$N_L = \frac{p_0}{kT_0} = 2,68 \cdot 10^{25} \frac{1}{\text{м}^3}.$$

3.3. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Пусть в сосуде объёмом V находится идеальный газ массой m , состоящий из N молекул массой m_0 , движущихся со скоростями v .

Концентрация молекул в газе по определению $n = \frac{N}{V}$.

Если при соударениях со стенками за время Δt элементарной площадке ΔS стенки сосуда передаётся импульс ΔP , то давление газа, оказываемое им на стенку сосуда

$$p = \frac{\Delta P}{\Delta t \cdot \Delta S}.$$

При каждом соударении молекула, движущаяся перпендикулярно стенке, передаёт ей импульс $2m_0v$. В среднем по направлению к стенке

движется $\frac{1}{6}$ часть всех молекул. (Если рассмотреть три взаимно перпендикулярные оси, то в среднем только $\frac{1}{3}$ молекул движется вдоль одной из осей и только половина из них $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{3} \right)$ вдоль данного направления.)

Поэтому, за время Δt площадки ΔS достигнут $\frac{1}{6} n \Delta S v \Delta t$ молекул и передадут ей импульс

$$\Delta P = \frac{1}{3} nm_0 v^2 \Delta S \Delta t.$$

Давление, оказываемое газом на стенку сосуда

$$p = \frac{1}{3} nm_0 v^2.$$

Если газ в объёме V содержит N молекул, движущихся со скоростями v_1, v_2, \dots, v_N , то целесообразно рассматривать среднюю квадратичную скорость, которая определяется как

$$\langle v_{кв} \rangle^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{N} \int_0^{v_{\max}} v^2 dN_v.$$

и характеризует всю совокупность молекул газа.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов имеет вид

$$p = \frac{1}{3} nm_0 \langle v_{кв} \rangle^2.$$

Другие варианты записи этого уравнения с учётом соотношений $n = \frac{N}{V}$ и $m = Nm_0$

$$pV = \frac{1}{3} Nm_0 \langle v_{кв} \rangle^2,$$

$$pV = \frac{1}{3} N 2 \frac{m_0 \langle v_{кв} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} E,$$

$$pV = \frac{1}{3} m \langle v_{кв} \rangle^2,$$

$$pV_{\mu} = \frac{1}{3} \mu \langle v_{кв} \rangle^2.$$

Средняя квадратичная скорость молекул идеального газа (с учётом соотношений $\mu = m_0 N_A$ и $k = \frac{R}{N_A}$) имеет вид

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}.$$

Средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{E}{N} = \frac{m_0 \langle v_{кв} \rangle^2}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

При $T = 0 \text{ K}$ $\langle \varepsilon_0 \rangle = 0$ – прекращается движение молекул газа. Отсюда следует *молекулярно-кинетическое толкование температуры* – термодинамическая температура есть мера средней кинетической энергии поступательного движения молекул газа.

Распределения Максвелла. В газе, находящемся в состоянии равновесия при данной температуре, устанавливается некоторое стационарное, не меняющееся со временем распределение молекул по скоростям.

Это распределение описывается функцией $f(v)$, называемой *функцией распределения молекул по скоростям*, которая определяет относительное число молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v) dv.$$

Закон Максвелла о распределении молекул идеального газа по скоростям (рисунок 15) имеет вид

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right).$$

Функция $f(v)$ удовлетворяет условию нормировки: $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$.

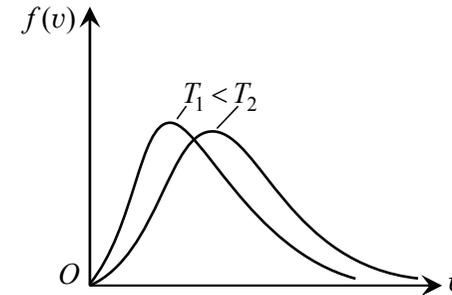


Рисунок 15 – Распределение Максвелла

Наиболее вероятная скорость молекул идеального газа – это скорость, при которой функция распределения молекул идеального газа по скоростям максимальна, называется наиболее вероятной скоростью v_B .

Приравняв $\frac{df(v)}{dv}$ нулю, получаем: $v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$. С повышением температуры v_B растёт.

Средняя скорость молекулы газа (средняя арифметическая скорость)

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN(v) = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}.$$

Барометрическая формула. В однородном поле тяготения Земли тепловое движение молекул приводит к некоторому стационарному состоянию газа, при котором давление газа с высотой убывает. Давление

на высоте h газа с молярной массой μ относительно уровня моря (где давление p_0 считается нормальным) равно

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right).$$

Распределение Больцмана. Используя соотношения $p = nkT$, $\mu = m_0 N_A$, $R = kN_A$, получаем

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 gh}{kT}\right).$$

Так как $m_0 gh = W$ – потенциальная энергия молекулы в поле тяготения, следовательно,

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right),$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{W_1 - W_2}{kT}\right).$$

Такое распределение называют *распределением Больцмана* (распределение частиц по значениям потенциальной энергии) для внешнего потенциального поля. Из него следует, что при постоянной температуре плотность газа больше там, где меньше потенциальная энергия его молекул. Если частицы имеют одинаковую массу и находятся в состоянии хаотического теплового движения, то распределение Больцмана справедливо в любом внешнем потенциальном поле, а не только в поле сил тяжести.

Путь, который в среднем проходят молекулы между двумя последовательными столкновениями называется *средней длиной свободного пробега* молекул.

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется *эффективным диаметром* молекулы d .

Так как за 1 с молекула проходит путь, равный средней арифметической скорости $\langle v \rangle$, и если $\langle z \rangle$ – среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой газа за 1 с, то средняя длина свободного пробега

$$\langle l \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle}.$$

Можно показать, что: $\langle z \rangle = \sqrt{2}\pi d^2 n \langle v \rangle$, откуда следует

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}.$$

Броуновское движение. Любые частицы малых размеров, взвешенные в газе или жидкости, совершают сложное зигзагообразное движение. Броуновское движение взвешенных частиц вызывается ударами молекул среды, в которой частицы взвешены. Это является подтверждением гипотезы о хаотическом тепловом движении молекул.

Опыт Штерна (Otto Stern). Два коаксиальных цилиндра синхронно вращаются в вакууме (рисунок 16(a)). Атомы серебра, испаряясь с проволоки, расположенной вдоль оси внутреннего цилиндра, вылетают через щель и оседают на внутренней стенке наружного цилиндра. Исследуя толщину осаждённого слоя, можно оценить *распределение молекул по скоростям*, которое соответствует *максвелловскому* распределению.

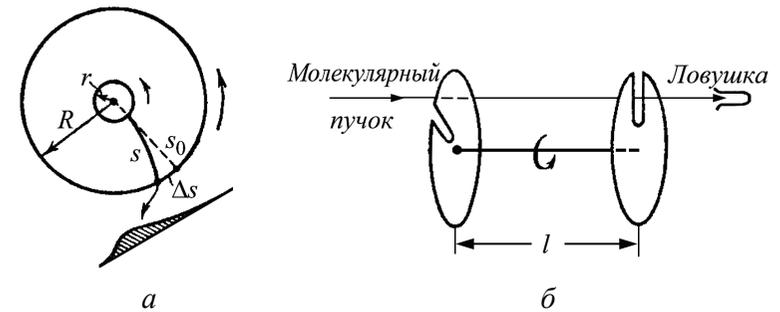


Рисунок 16 – Экспериментальное подтверждение молекулярно-кинетической теории: а – опыт Штерна; б – опыт Ламмерта

Опыт Ламмерта (*Berthold Lammert*). Между источником молекулярного пучка и приёмником синхронно вращаются два диска с радиальными щелями (рисунок 16(б)). Из числа молекул, пролетевших через первую щель, пролетят через второй диск только те, которые подлетят к нему в тот момент, когда на пути пучка встанет прорезь во втором диске. Изменяя угловую скорость вращения, можно исследовать *распределение молекул по скоростям*.

3.4. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Явлениями переноса называются необратимые процессы в термодинамически неравновесных системах, в которых происходит пространственный перенос энергии (теплопроводность), массы (диффузия), импульса (внутреннее трение).

Для простоты ограничимся одномерными случаями, выбрав ось x так, чтобы она была направлена в направлении переноса. Будем рассматривать потоки энергии, вещества и импульса упорядоченного движения частиц через единичную площадку ($S = 1$), перпендикулярную оси x , для идеального газа плотностью ρ , у которого $\langle v \rangle$ – средняя скорость теплового движения молекул, $\langle l \rangle$ – средняя длина свободного пробега.

Теплопроводность. Если в одной области газа средняя кинетическая энергия молекул больше, чем в другой, то с течением времени вследствие постоянных столкновений молекул происходит процесс выравнивания средних кинетических энергий молекул – выравнивание температур. Перенос энергии (в форме теплоты) описывается **законом Фурье** (*Jean Baptiste Joseph Fourier*)

$$j_E = -\lambda \frac{dT}{dx}.$$

Здесь j_E – плотность теплового потока – тепловая энергия, переносимая в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси x ; λ – коэффициент теплопроводности

$$\lambda = \frac{1}{3} c_V \rho \langle v \rangle \langle l \rangle,$$

$\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры – скорость изменения температуры на единицу длины x в направлении нормали к этой площадке; c_V – удельная теплоёмкость газа при постоянном объёме (количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг газа на 1 К).

Диффузия. Явление диффузии заключается в том, что происходит самопроизвольное проникновение и перемешивание частиц двух соприкасающихся газов, жидкостей и даже твёрдых тел; диффузия сводится к обмену частицами (перенос масс) между этими телами, возникает и продолжается, пока существует градиент плотности.

Перенос массы (диффузия) для химически однородного газа подчиняется **закону Фика** (*Adolf Eugen Fick*)

$$j_m = -D_\rho \frac{d\rho}{dx}.$$

Здесь j_m – плотность потока массы – масса вещества, диффундирующего в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси x ; D_ρ – коэффициент диффузии

$$D_\rho = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle,$$

$\frac{d\rho}{dx}$ – градиент плотности, равный скорости изменения плотности на единицу длины x в направлении нормали к этой площадке.

Поскольку $\rho = cm_0$, где c – концентрация частиц; m_0 – масса одной частицы, то часто закон Фика записывают в виде

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

с соответствующим коэффициентом диффузии $D = \frac{1}{3} m_0 \langle v \rangle \langle l \rangle$.

Внутреннее трение (вязкость). Вследствие хаотического теплового движения молекул происходит обмен молекулами между слоями газа движущимися с различными скоростями, в результате чего импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, а движущегося медленнее – увеличивается (происходит перенос импульса от одного слоя к другому). Это приводит к торможению слоя, движущегося быстрее, и ускорению слоя, движущегося медленнее.

Внутреннее трение описывается **законом Ньютона** (*Isaac Newton*)

$$j_p = -\eta \frac{dv}{dx}.$$

Здесь j_p – плотность потока импульса – полный импульс, переносимый в единицу времени в положительном направлении оси x через единичную площадку, перпендикулярную оси x ; η – динамическая вязкость

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle,$$

$\frac{dv}{dx}$ – градиент скорости, показывающий быстроту изменения скорости в направлении x , перпендикулярном направлению движения слоёв газа.

Внешнее сходство математических выражений, описывающих явления переноса, обусловлено общностью лежащего в основе явлений теплопроводности, диффузии и внутреннего трения *молекулярного механизма* перемешивания молекул в процессе их хаотического движения.

Формулы для коэффициентов λ , D_p и η связывают коэффициенты переноса и характеристики теплового движения молекул. Зависимости между λ , D_p и η имеют вид

$$\eta = \rho D_p,$$

$$\frac{\lambda}{\eta c_V} = 1.$$

3.5. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Биохимические процессы, протекающие в клетке, сопровождаются *переносом энергии и вещества через биомембраны*. Термодинамика анализирует энергетический баланс и направление протекания химических реакций. Если рассматривать некоторую *изолированную* часть живой клетки как *равновесную* химическую систему, то с использованием *равновесной термодинамики* могут быть найдены ответы на следующие вопросы.

1. Будет ли данная реакция протекать самопроизвольно?
2. Может ли она совершать биологически полезную работу?
3. Как изменение внешних условий влияет на выход и направление реакции?
4. Какое количество энергии выделяется или поглощается в биохимической реакции?

Однако не все свойства биосистем могут быть описаны таким образом. Жизнь есть *принципиально неравновесный* динамический процесс, и для феноменологического описания, в частности, трансмембранных процессов необходимо использовать аппарат неравновесной термодинамики.

Неравновесная термодинамика естественным образом *продолжает* равновесную, включая в себя последнюю как часть, как предельный случай (подобно тому, как релятивистская механика в пределе скоростей намного меньших скорости света переходит в классическую механику).

Внутренняя энергия и степени свободы. *Внутренняя энергия* U – это энергия хаотического (теплового) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.) и энергия взаимодействия этих частиц.

К внутренней энергии не относятся кинетическая энергия движения системы как целого и потенциальная энергия системы во внешних полях.

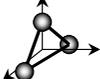
Внутренняя энергия – однозначная функция термодинамического состояния системы – в каждом состоянии система обладает вполне определённой внутренней энергией.

Поэтому, внутренняя энергия не зависит от того, каким образом система пришла в данное состояние.

При переходе системы из одного состояния в другое изменение внутренней энергии определяется только разностью значений внутренней энергии этих состояний и не зависит от пути перехода.

Число степеней свободы – это *число независимых переменных*, полностью определяющих положение системы в пространстве (таблица 6).

Таблица 6 – Число степеней свободы для идеального газа жёстких молекул.

| Число степеней свободы | Одноатомный газ | Двухатомный газ | Многоатомный газ |
|------------------------|---|---|---|
| |  |  |  |
| Поступательных | 3 | 3 | 3 |
| Вращательных | – | 2 | 3 |
| Всего | 3 | 5 | 6 |

В *реальных* молекулах нет жёсткой связи между атомами в молекуле, поэтому необходимо учитывать также степени свободы колебательного движения атомов внутри молекулы.

Независимо от общего числа степеней свободы молекулы, три степени свободы всегда поступательные. На каждую из них приходится треть кинетической энергии поступательного движения молекулы $\langle \varepsilon_0 \rangle$

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \frac{\langle \varepsilon_0 \rangle}{3} = \frac{\frac{3}{2}kT}{3} = \frac{1}{2}kT.$$

Закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы (**закон равнораспределения**) – для системы,

находящейся в состоянии термодинамического равновесия на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная $\frac{kT}{2}$, а на каждую колебательную степень свободы – в среднем энергия, равная kT .

Энергия колебательных степеней свободы вдвое больше, поскольку колебательная система обладает равными по величине средними значениями как кинетической, так и потенциальной энергии.

Таким образом, *средняя энергия молекулы*

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2}kT,$$

где i – сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2 \cdot i_{\text{колеб}}.$$

В классической теории рассматривают молекулы с *жёсткой* связью между атомами; для них i совпадает с числом степеней свободы молекулы.

В идеальном газе молекулы между собой не взаимодействуют и их потенциальная энергия равна нулю. Поэтому внутренняя энергия *одного моля* идеального газа U_μ и *произвольной массы* m газа U будут соответственно

$$U_\mu = \langle \varepsilon \rangle N_A = \frac{i}{2}kTN_A = \frac{i}{2}RT \quad \text{и} \quad U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2}RT = \nu \frac{i}{2}RT.$$

Начала термодинамики. В основе термодинамики лежат несколько эмпирических постулатов, которые называют началами термодинамики. Понятие температуры как свойства, присущего любой термодинамической системе определяет **нулевое начало термодинамики** – *если два тела A и B независимо друг от друга находятся в тепловом равновесии с третьим телом C, то они также находятся в тепловом равновесии друг с другом*; иными словами, тепловое равновесие характеризуется равенством температур во всех точках системы.

На этом основана вся термометрия – тепловой контакт термометра с исследуемой системой в конце концов приводит к тепловому равновесию термометра и системы, в котором температура термометра равна температуре системы.

Первое начало термодинамики – это закон сохранения и превращения энергии в термодинамических процессах.

Изменить внутреннюю энергию системы можно двумя способами: совершая над системой работу (например, сжимая газ в цилиндре с помощью поршня) или сообщая системе теплоту (например, нагревая газ в герметичном сосуде).

Рассмотрим замкнутую, макроскопически неподвижную систему, не находящуюся во внешних силовых полях и проанализируем с энергетической точки зрения равновесный процесс перехода системы из какого-либо начального состояния 1 в другое состояние 2.

Изменение внутренней энергии системы $\Delta U = U_2 - U_1$ в таком процессе равно разности между количеством теплоты Q , полученным системой, и работой A , совершенной системой против внешних сил

$$\Delta U = Q - A \quad \text{или} \quad Q = \Delta U + A.$$

Первое начало термодинамики утверждает, что *теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение её внутренней энергии и на совершение ею работы против внешних сил.*

В дифференциальной форме первое начало термодинамики имеет вид

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

где dU (полный дифференциал) – бесконечно малое изменение внутренней энергии системы, δA – элементарная работа, δQ – бесконечно малое количество теплоты. δA и δQ не являются полными дифференциалами.

Дело в том, что *внутренняя энергия системы является однозначной функцией состояния системы.* Отсюда следует, что при совершении системой произвольного процесса, в результате которого она вновь

возвращается в исходное состояние, полное изменение внутренней энергии системы равно нулю ($\oint dU = 0$).

Ни работа, ни теплота не являются функциями состояния системы, они являются *формами передачи энергии*, они зависят от пути процесса, и, поэтому, являются функциями процесса.

Все величины входящие в первое начало термодинамики могут быть как *положительными*, так и *отрицательными*.

Если к системе *подводится теплота*, то $\delta Q > 0$; если от системы *отводится теплота*, то $\delta Q < 0$.

Если *система* совершает работу над *внешними телами*, то $\delta A > 0$, если же *над системой* внешние силы совершают работу, то $\delta A < 0$.

Другая формулировка первого начала термодинамики связана с тем, что если система периодически возвращается в первоначальное состояние, и следовательно $\Delta U = 0$, то $A = Q$, то есть *вечный двигатель первого рода – периодически действующий двигатель, который совершал бы большую работу, чем сообщённая ему извне энергия, – невозможен.*

Работа газа при его расширении. Если находящийся под поршнем в цилиндрическом сосуде, газ, расширяясь, передвигает поршень на расстояние dl , то производит над ним *работу* $\delta A = F dl = pS dl = p dV$, где S – площадь поршня (рисунок 17(а)).

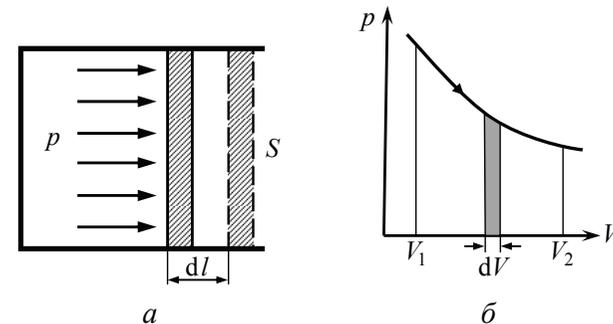


Рисунок 17 – Работа газа: *а* – расширение газа; *б* – геометрическое определение работы

Полная работа A , совершаемая газом при изменении его объёма от V_1 до V_2

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Равновесные процессы – это процессы, состоящие из последовательности равновесных состояний. Они протекают так, что изменение термодинамических параметров за конечный промежуток времени бесконечно мало. *Все реальные процессы неравновесны*, но в ряде случаев (достаточно медленные процессы) неравновесностью реальных процессов можно пренебречь.

Равновесные процессы можно изображать *графически* в координатах (p, V) . Так работа $\delta A = p dV$ определяется площадью заштрихованной полоски, а полная работа – площадью под кривой между V_1 и V_2 (рисунок 17(б)).

При *неравновесных* процессах значения параметров в разных частях системы различны и не существует (p, V) -точек, характеризующих состояние всей системы. Поэтому графическое изображение неравновесного процесса невозможно.

3.6. ТЕПЛОЁМКОСТЬ

Удельная теплоёмкость вещества c – это величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}.$$

Единица удельной теплоёмкости – Дж/(кг·К)

Молярная теплоёмкость C_μ – величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моль вещества на 1 К.

$$C_\mu = \frac{\delta Q}{\nu dT}.$$

Единица молярной теплоёмкости – Дж/(моль·К).

Связь между C_μ и c

$$C_\mu = c\mu.$$

Различают *теплоёмкости* (удельную и молярную) *при постоянном объёме* (c_V и C_V) и *при постоянном давлении* (c_p и C_p), если в процессе нагревания вещества его объём или давление поддерживаются постоянными.

Молярная теплоёмкость при постоянном объёме. Из первого начала термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$, с учётом $\delta A = p dV$ и $C_\mu = \frac{\delta Q}{\nu dT}$, для 1 моль газа получим

$$C_\mu dT = dU_\mu + p dV_\mu.$$

При $V = \text{const}$ работа внешних сил δA равна нулю и сообщаемая газу извне теплота идёт только на увеличение его внутренней энергии

$$C_V = \frac{dU_\mu}{dT}.$$

C_V равна изменению внутренней энергии 1 моль газа при повышении его температуры на 1 К.

Поскольку $dU_\mu = \frac{i}{2} R dT$, то

$$C_V = \frac{i}{2} R.$$

Молярная теплоёмкость при постоянном давлении. Если газ нагревается при $p = \text{const}$, то

$$C_p = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{dU + p dV}{\nu dT} = \frac{dU_\mu}{dT} + \frac{p dV_\mu}{dT}.$$

Величина $\frac{dU_\mu}{dT}$ не зависит от вида процесса (внутренняя энергия идеального газа не зависит ни от p , ни от V , а определяется только T) и всегда равна C_V . Тогда дифференцируя уравнение Клапейрона-Менделеева $pV_\mu = RT$ по T при $p = \text{const}$, получим **уравнение Майера** (*Julius Robert von Mayer*)

$$C_p = C_V + R.$$

Следовательно, C_p всегда больше C_V на величину универсальной газовой постоянной.

Это объясняется тем, что при нагревании газа *при постоянном давлении* требуется ещё дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объёма газа

$$C_p = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R.$$

При рассмотрении термодинамических процессов важную роль играет величина отношения теплоёмкости при постоянном давлении к теплоёмкости при постоянном объёме

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i},$$

которую называют показателем адиабаты или *коэффициентом Пуассона* (*heat capacity ratio*, или *adiabatic index*, или *ratio of specific heats*).

3.7. ИЗОПРОЦЕССЫ

Рассмотрим равновесные процессы, происходящие с термодинамическими системами, при которых один из основных параметров состояния сохраняется постоянным.

Изохорный процесс ($V = \text{const}$). Диаграмма этого процесса – *изохора* – в координатах (p, V) изображается прямой, параллельной оси ординат (ось p) (рисунок 18(а)). Процесс 2–1 – изохорный нагрев, процесс 2–3 – изохорное охлаждение.

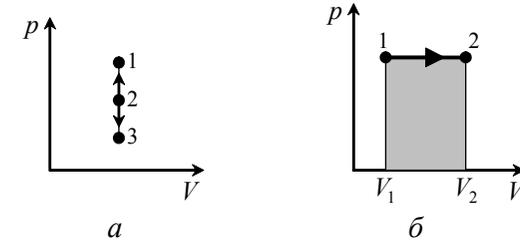


Рисунок 18 – Графики изопроцессов: а – изохорный процесс; б – изобарный процесс

При изохорном процессе газ не совершает работу над внешними телами ($\delta A = p dV = 0$) и вся теплота, сообщаемая газу, идёт на увеличение его внутренней энергии ($\delta Q = dU$). Поскольку $dU_\mu = C_V dT$, то для произвольной массы газа

$$\delta Q = \frac{m}{\mu} C_V dT.$$

Изобарный процесс ($p = \text{const}$). Диаграмма этого процесса – *изобара* – в координатах (p, V) изображается прямой параллельной оси абсцисс (ось V) (рисунок 18(б)). При изобарном процессе работа газа при увеличении объёма от V_1 до V_2 равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1),$$

и определяется площадью заштрихованного прямоугольника. Используя уравнение Клапейрона $pV = \frac{m}{\mu}RT$, получаем $V_2 - V_1 = \frac{mR}{p\mu}(T_2 - T_1)$.

Следовательно,

$$A = \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1).$$

Физический смысл универсальной газовой постоянной: R численно равна работе изобарного расширения 1 моля идеального газа при нагревании его на 1 К.

Изотермический процесс ($T = \text{const}$). Диаграмма этого процесса – *изотерма* – в координатах (p, V) представляет собой гиперболу (рисунок 19(a)). Изотермический процесс описывается законом Бойля-Мариотта ($pV = \text{const}$).

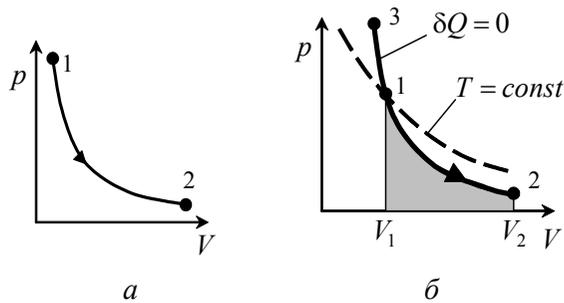


Рисунок 19 – Графики изопроцессов: *a* – изотермический процесс; *б* – адиабатический процесс

Работа изотермического расширения газа

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Так как при $T = \text{const}$ внутренняя энергия идеального газа не изменяется, то из первого начала термодинамики следует, что $\delta Q = \delta A$, то есть всё количество теплоты, сообщаемое газу, расходуется на совершение им работы против внешних сил.

Поэтому, для того, чтобы при расширении газа *температура не понижалась*, к газу в течение изотермического процесса *необходимо подводить количество теплоты*, эквивалентное внешней работе расширения.

Адиабатический процесс ($\delta Q = 0$). *Адиабатическим* называется процесс, при котором *отсутствует теплообмен* между системой и окружающей средой ($\delta Q = 0$).

К адиабатическим процессам можно отнести все быстропотекающие процессы (теплообмен не успевает совершиться), например, распространение звука в среде, циклы расширения и сжатия в двигателях внутреннего сгорания, в холодильных установках и т. д.

Из первого начала термодинамики следует, что при адиабатическом процессе $\delta A = -dU$. Используя $\delta A = p dV$ и $dU = \frac{m}{\mu} C_V dT$, получим

$$p dV = -\frac{m}{\mu} C_V dT.$$

С другой стороны, из $pV = \frac{m}{\mu} RT$ следует

$$p dV + V dp = \frac{m}{\mu} R dT.$$

Разделив $p dV + V dp = \frac{m}{\mu} R dT$ на $p dV = -\frac{m}{\mu} C_V dT$ получим

$$\frac{p dV + V dp}{p dV} = -\frac{R}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V}$$

или

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V},$$

где $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ – коэффициент Пуассона.

Интегрирование этого уравнения даёт $\ln V^\gamma + \ln p = \ln(\text{const})$, откуда следует **уравнение Пуассона** – уравнение адиабатического процесса

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

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона $pV = \frac{m}{\mu}RT$, получаем

$$TV^{\gamma-1} = \text{const},$$

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

Диаграмма адиабатического процесса – *адиабата* – в координатах (p, V) изображается гиперболой (рисунок 19(б)). Адиабата $(pV^\gamma = \text{const})$ более крута, чем изотерма $(pV = \text{const})$. Это объясняется тем, что при адиабатическом сжатии 1–3 увеличение давления газа обусловлено не только уменьшением его объёма, но и повышением температуры.

Работа газа в адиабатическом процессе. В адиабатическом процессе $\delta A = -dU$, поэтому $\delta A = -\frac{m}{\mu}C_V dT$. Если газ адиабатически расширяется от объёма V_1 до V_2 , то его температура уменьшается от T_1 до T_2 и работа расширения идеального газа

$$A = -\frac{m}{\mu}C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{\mu}C_V(T_1 - T_2).$$

Откуда, используя уравнение Менделеева-Клапейрона $pV = \frac{m}{\mu}RT$, получаем

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

Работа адиабатического расширения 1–2 (заштрихованная площадь на рисунке 19(б)) меньше, чем при изотермическом процессе. Это объясняется тем, что при адиабатическом расширении происходит охлаждение газа, тогда как при изотермическом расширении температура поддерживается постоянной за счёт притока извне эквивалентного количества теплоты.

Политропические процессы ($C = \text{const}$). Процесс, в котором теплоёмкость остаётся постоянной называется *политропическим*.

Рассмотренные выше изохорный, изотермический, изобарный и адиабатический процессы – это частные случаи политропного процесса.

Уравнение политропы

$$pV^n = \text{const},$$

где коэффициент $n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$ называется *показателем политропы*.

Значения теплоёмкости и показателя политропы для разных процессов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Значения теплоёмкости и показателя политропы для разных изопроцессов

| Процесс | C | n |
|----------------|--------------|-----------------|
| Адиабатический | $C = 0$ | $n = \gamma$ |
| Изотермический | $C = \infty$ | $n = 1$ |
| Изобарический | $C = C_p$ | $n = 0$ |
| Изохорный | $C = C_V$ | $n = \pm\infty$ |

Теплоёмкость при изотермическом процессе бесконечно велика, поскольку $dT = 0$, в то время как $\delta Q \neq 0$.

Теплоёмкость при адиабатическом процессе равна нулю, поскольку $\delta Q = 0$, в то время как $dT \neq 0$.

Круговые процессы. *Круговым процессом* (или *циклом*) называется процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное состояние. На pV -диаграмме цикл изображается замкнутой кривой, где участок 1–2 соответствует расширению, а 2–1 – сжатию газа (рисунок 20).

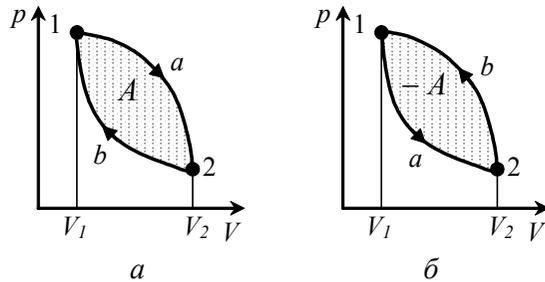


Рисунок 20 – Циклы: a – прямой; b – обратный

Работа расширения A_1 (площадь фигуры $1a2V_2V_11$) положительна

$$A_1 > 0.$$

Работа сжатия A_2 (площадь фигуры $2b1V_1V_22$) отрицательна

$$A_2 < 0.$$

Работа за цикл A определяется площадью, охватываемой замкнутой кривой

$$A = A_1 + A_2.$$

Таким образом, работа – это функция не только состояния термодинамической системы, но и вида процесса, который происходит. Поэтому работа не является однозначной функцией состояния (такой, как внутренняя энергия). Из первого начала термодинамики следует, что теплота Q , так же как и работа A , является функцией процесса, который происходит с системой.

Цикл называется *прямым*, если за цикл совершается положительная работа $A = \oint p dV > 0$ (цикл идёт по часовой стрелке) (рисунок 20(a)).

Цикл называется *обратным*, если за цикл совершается отрицательная работа $A = \oint p dV < 0$ (цикл идёт против часовой стрелки) (рисунок 20(б)).

Прямой цикл используется в *тепловых двигателях* (совершают работу за счёт полученной извне теплоты). Обратный цикл используется в *холодильных машинах* (за счёт работы внешних сил теплота переносится к телу с более высокой температурой).

В результате кругового процесса система возвращается в исходное состояние, следовательно, полное изменение внутренней энергии равно нулю. Поэтому $Q = \Delta U + A = A$, то есть работа, совершаемая за цикл, равна количеству полученной извне теплоты. Если в ходе кругового процесса система не только получает количество теплоты Q_1 , но и теряет (отдаёт) количество теплоты Q_2 , то $Q = Q_1 - Q_2$.

Термический коэффициент полезного действия (КПД) для кругового процесса – это величина, равная отношению работы, совершенной системой, к количеству теплоты, полученному в этом цикле системой

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

3.8. ЭНТРОПИЯ

На примере *простейшей модельной* термодинамической системы, представляющей собой газ под поршнем в цилиндре, очевидно, что внутренняя энергия газа зависит от температуры, давления и числа молей (количества вещества) $U = U(T, p, n)$. Увеличивая эти параметры системы, мы увеличиваем её внутреннюю энергию, а тем самым и количество работы, которую может совершить данная система.

Даже если пренебречь диссипативными процессами (в частности, трением), то есть *в идеальном приближении*, при сообщении некоторого количества теплоты газу под поршнем не происходит полного

превращения теплоты в работу. Часть энергии перейдет в форму внутренней энергии газа.

В идеальном приближении можно оперировать понятием *обратимый процесс*. Процесс называется *обратимым*, если в любой момент времени под воздействием бесконечно малого изменения условий окружающей среды он может менять своё направление на противоположное.

Обратимые процессы – это физическая модель – это идеализация реальных процессов.

Реальные природные процессы *необратимы*, они зачастую протекают *самопроизвольно*, причём в каком-либо *преимущественном* направлении. Так открытый флакон духов будет необратимо испаряться в пространство, чашка горячего кофе остынет до комнатной температуры, а стакан со льдом, наоборот, будет нагреваться до комнатной температуры. Причём самопроизвольный возврат к исходному состоянию невозможен без воздействия на систему другим процессом, ход которого протекает в направлении обратном направлению первоначального процесса. Исходя только из первого начала термодинамики (сохранение постоянства энергии) не ясно, что же мешает ароматическим молекулам духов в изолированной комнате снова вернуться во флакон, теплу из окружающего воздуха снова нагреть чашку кофе и т. д.

Для предсказания *направления* развития *реальных* процессов необходимо установление *нового закона*, опирающегося на *новое свойство* систем. Таким свойством системы является *энтропия*, а новым законом – **второе начало термодинамики** – *энтропия изолированной системы возрастает до тех пор, пока не достигнет максимального значения.*

Количество тепла δQ , которое должно быть доставлено системе или отнято у неё при переходе от одного состояния в другое, не определяется однозначно начальным и конечным состояниями, но существенно зависит от способа осуществления этого перехода (δQ не является функцией состояния системы).

Однако, приведённое количество теплоты – отношение теплоты δQ к температуре T системы при бесконечно малых изменениях состояния

системы – есть функция состояния системы. В любом обратимом круговом процессе

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Следовательно, подинтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние.

Энтропией S называется функция состояния системы, дифференциалом которой является $\frac{\delta Q}{T}$

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

Поэтому первое начало термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ можно записать в виде $T dS = dU + \delta A$, откуда

$$\delta A = T dS - dU = d(TS) - S dT - dU = -d(U - TS) - S dT = -dF - S dT.$$

Функция $F = U - TS$ является функцией состояния системы и называется *энергией Гельмгольца* или *свободной энергией*.

Бесконечно малое количество теплоты δQ является величиной *положительной*, если теплота *поглощается* системой, и *отрицательной* в противоположном случае.

Рассмотрим обратимый переход из состояния A в состояние B и обратно (рисунок 21).

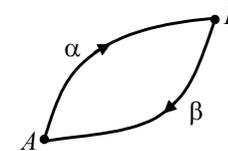


Рисунок 21 – Обратимый переход

Поскольку

$$\int_{A \rightarrow B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} + \int_{B \rightarrow A} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} = 0,$$

то справедливо следующее равенство

$$\int_{A \rightarrow B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} = - \int_{B \rightarrow A} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}.$$

Таким образом, энтропия действительно *не зависит от выбора* пути, а является *функцией состояния* и её изменение в ходе процесса может быть записано как разность двух её значений в конце (B) и в начале (A) процесса

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{обр}}.$$

Для необратимых переходов

$$S_B - S_A > \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}.$$

Бесконечно малое изменение энтропии в обратимых процессах равно $dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}$, а в необратимых процессах равно

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} + d_i S.$$

Здесь $\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}$ – *поток энтропии*, обусловленный взаимодействием с окружающей средой; $d_i S$ – *прирост энтропии*, который возник вслед-

ствие необратимости в результате протекания необратимых процессов в системе.

В изолированных системах никакого притока энтропии не происходит, поэтому справедливо **неравенство Клаузиуса** (*Rudolf Julius Emanuel Clausius*)

$$dS \geq 0 \begin{cases} > 0 & \text{для необратимых процессов,} \\ = 0 & \text{для обратимых процессов.} \end{cases}$$

Энтропия в необратимых процессах возрастает, а в обратимых остаётся постоянной.

Энтропия является *функцией параметров состояния* $S = S(T, V, n)$ и является *экстенсивной* величиной (энтропия системы является суммой энтропий её отдельных частей).

Изоэнтروпийным называется процесс, протекающий при постоянной энтропии ($S = \text{const}$).

В обратимом адиабатическом процессе $\delta Q = T dS = 0$, так что $dS = 0$ и $S = \text{const}$, поэтому адиабатический процесс является *изоэнтропийным*.

Рассмотрим для примера идеальный газ, который совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2. Изменение его энтропии

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}.$$

Используя соотношения $dU = \frac{m}{\mu} C_V dT$; $\delta A = p dV = \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}$;

$R = C_p - C_V$ и $\frac{T_2 V_1}{T_1 V_2} = \frac{p_2}{p_1}$, получаем

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{m}{\mu} C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{m}{\mu} \left(C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \right).$$

Изменение энтропии в изопроцессах идеального газа приведено в таблице 8.

Таблица 8 – Изменение энтропии в процессах идеального газа

| Изохорный ($V = \text{const}$) | Изобарический ($p = \text{const}$) | Изотермический ($T = \text{const}$) | Адиабатический ($S = \text{const}$) |
|--|--|--|--|
| $\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$ | $\Delta S = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$ | $\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$ | $\Delta S = 0$ |

Статистическое определение энтропии основано на идее о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью (формула Больцмана)

$$S = k \ln w,$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана ($k = R/N_A$), w – так называемая *термодинамическая вероятность* – число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы.

Логарифмическая форма этого уравнения становится понятной, если вспомнить, что для получения конечного состояния события энтропии отдельных событий нужно сложить, а их вероятности перемножить.

Наблюдаемое состояние термодинамической системы называют макроскопическим состоянием или *макросостоянием*.

На примере идеального газа очевидно, что данное макросостояние (описываемое характерным для данного макросостояния набором термодинамических параметров $T, p, V, S \dots$) может быть реализовано различными наборами положений молекул в пространстве при различных величинах энергии каждой конкретной молекулы, то есть оно реализуется различными *микросостояниями*. При этом, чем больше частиц входит в систему, тем меньше термодинамические свойства системы зависят от свойств каждой частицы.

Локальное отклонение свойств системы в данной точке называется *флуктуацией*.

Например, вследствие хаотического движения молекул газа имеется временное увеличение концентрации молекул в одних участках объёма и уменьшение в других.

Такие флуктуации радикально изменяют свойства системы состоящей из нескольких десятков частиц, но статистически усредняются для систем, состоящих из большого числа частиц (например, моль газа).

Одно и то же макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний. Вероятность каждого макросостояния пропорциональна числу микросостояний w – термодинамической вероятности, – которыми оно может быть реализовано.

В статистической физике термодинамическую вероятность используют как меру вероятности состояния. Она *всегда больше единицы или равна ей*.

Для нахождения термодинамической вероятности данного состояния надо подсчитать *число комбинаций*, с помощью которых можно осуществить данное распределение молекул (данное макросостояние).

При этом каждую молекулу характеризуют её тремя координатами и тремя проекциями её импульса на координатные оси (x, y, z, p_x, p_y, p_z).

Таким образом, состояние каждой молекулы изображается точкой в шестимерном пространстве, которое называется *фазовым пространством*.

Далее это пространство можно разбить на ячейки объёмом $dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$.

Каждому данному распределению молекул по ячейкам отвечает определённое микросостояние. Перестановка частиц в пределах ячейки нового микросостояния не даёт.

Для нахождения термодинамической вероятности данного состояния надо подсчитать *число комбинаций*, с помощью которых можно осуществить данное распределение молекул по ячейкам.

Если N молекул распределены по i ячейкам таким образом, что в первой ячейке находится N_1 молекул, во второй N_2 молекул, и т. д., то

термодинамическая вероятность рассчитывается по формуле, полученной в комбинаторной алгебре

$$w = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_i!}$$

Здесь $N = \sum_i N_i$, $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$, $(0! = 1)$.

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчёта, которая задаётся **постулатом Планка** (*Max Planck*) или **третьим началом термодинамики** – при абсолютном нуле ($T = 0$ К) все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

При стремлении температуры к абсолютному нулю не только энтропия стремится к нулю, но и её производные по всем термодинамическим параметрам стремятся к нулю

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T \rightarrow 0} = 0, \quad (x = p, V).$$

Это означает, что (**теорема Нернста** (*Walther Nernst*)) *вблизи абсолютного нуля все термодинамические процессы протекают без изменения энтропии.*

Абсолютной энтропией называется энтропия, отсчитанная от нулевого значения при $T = 0$ К.

Постулат Планка позволяет ввести понятие абсолютной энтропии вещества, то есть энтропии отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$.

Теплоёмкости C_V и C_p при $T = 0$ К равны нулю, поскольку

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad C = \frac{dQ}{dT},$$

$$S(p = \text{const}, T) = \int_0^T \frac{C_p(T) dT}{T},$$

$$S(V = \text{const}, T) = \int_0^T \frac{C_V(T) dT}{T}.$$

3.9. ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ

Тепловой двигатель – это периодически действующий двигатель, совершающий работу за счёт полученной извне теплоты.

Термостатом называется термодинамическая система, которая может обмениваться теплотой с телами практически без изменения собственной температуры.

Рабочее тело – это тело, совершающее круговой процесс и обменивающееся энергией с другими телами.

Принцип работы теплового двигателя: от термостата с более высокой температурой T_1 , называемого *нагревателем*, за цикл *отнимается* количество теплоты Q_1 , а термостату с более низкой температурой T_2 , называемому *холодильником*, за цикл *передается* количество теплоты Q_2 , при этом *совершается работа* $A = Q_1 - Q_2$ (рисунок 22).

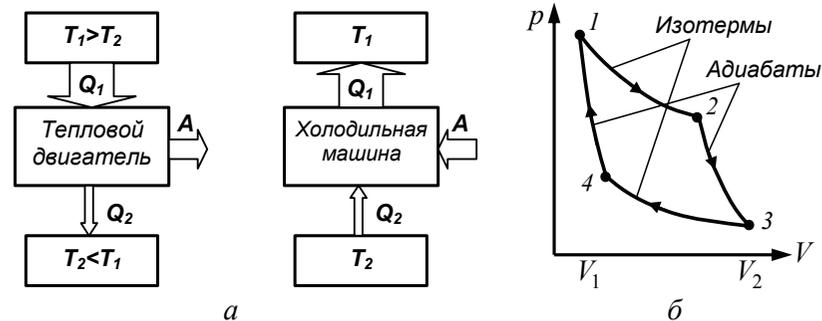


Рисунок 22 – Тепловые машины: а – схемы работы теплового двигателя и холодильной машины; б – цикл Карно

Термический КПД двигателя

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Чтобы КПД был равен 1, необходимо, чтобы $Q_2 = 0$, а это запрещено вторым началом термодинамики.

Процесс, обратный происходящему в тепловом двигателе, *используется в холодильной машине*: от термостата с более низкой температурой T_2 за цикл отнимается количество теплоты Q_2 и отдаётся термостату с более высокой температурой $T_1 > T_2$. При этом $Q = Q_1 - Q_2 = A$ или $Q_1 = Q_2 + A$.

Количество теплоты Q_1 , отданное системой термостату T_1 , больше количества теплоты Q_2 , полученного от термостата T_2 на величину работы, совершенной над системой.

Эффективность холодильной машины характеризует *холодильный коэффициент* η' – отношение отнятой от термостата с более низкой температурой количества теплоты Q_2 к работе A , которая затрачивается на приведение холодильной машины в действие

$$\eta' = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}.$$

Теорема Карно (*Nicolas Léonard Sadi Carnot*). Из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей T_1 и холодильников T_2 , наибольшим КПД обладают обратимые машины. При этом *КПД обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей и холодильников, равны друг другу и не зависят от природы рабочего тела, а определяются только температурами нагревателя и холодильника*.

Циклом Карно называется наиболее экономичный обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (рисунок 22(б)).

Рассмотрим *прямой цикл Карно*, в котором в качестве рабочего тела используется идеальный газ, заключённый в сосуд с подвижным поршнем.

В цикле Карно последовательно осуществляются термодинамические процессы: 1-изотерма-2-адиабата-3-изотерма-4-адиабата-1. Рассмотрим работу на каждом этапе.

Изотермическое расширение 1→2 при $T = \text{const}$; $V_2 > V_1$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1.$$

Адиабатическое расширение 2→3 при $\delta Q = 0$; $T_2 < T_1$

$$A_{23} = -\frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1).$$

Изотермическое сжатие 3→4 при $T = \text{const}$; $V_4 < V_3$

$$A_{34} = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2.$$

Адиабатическое сжатие 4→1 при $\delta Q = 0$; $T_1 > T_2$

$$A_{41} = -\frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}.$$

Суммарная работа, совершаемая в результате кругового процесса

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + A_{23} - Q_2 + A_{23} = Q_1 - Q_2.$$

Для адиабат 2–3 и 4–1 уравнения Пуассона

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{и} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1},$$

откуда следует $\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_3}{V_4}$.

Используя этот факт, *термический КПД цикла Карно*

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

действительно определяется только температурами нагревателя и холодильника.

Контрольные вопросы и задания

1. Какую температуру t имеет масса $m=2$ г азота, занимающего объём $V=820$ см³ при давлении $p=0,2$ МПа?
2. Найти массу m воздуха, заполняющего аудиторию высотой $h=5$ м и площадью пола $S=200$ м². Давление воздуха $p=100$ кПа, температура помещения $t=17^\circ\text{C}$. Молярная масса воздуха $\mu=0,029$ кг/моль.
3. Молекула азота летит со скоростью $v=430$ м/с. Найти импульс этой молекулы.
4. Найти удельную теплоёмкость c кислорода для: а) $V = \text{const}$; б) $p = \text{const}$.
5. При какой температуре T средняя квадратичная скорость молекул азота больше их наиболее вероятной скорости на $\Delta v = 50$ м/с?
6. В баллоне объёмом $V=10$ л находится гелий под давлением $p_1=1$ МПа и при температуре $T_1=300$ К. После того, как из баллона взяли $m=10$ г гелия температура в баллоне понизилась до $T_2=290$ К. Определить давление p_2 гелия, оставшегося в баллоне.

Решение.

Уравнения Менделеева-Клапейрона для первого и второго

$$\text{состояний: } p_2V = \frac{m_2}{\mu}RT_2; \quad p_1V = \frac{m_1}{\mu}RT_1 \Rightarrow m_1 = \frac{\mu p_1 V}{RT_1}.$$

По условию задачи: $m_2 = m - m_1$. Подставляем

$$p_2V = \frac{m_1 - m}{\mu}RT_2 = \frac{\frac{\mu p_1 V}{RT_1} - m}{\mu}RT_2 = \left(\frac{p_1 V}{RT_1} - \frac{m}{\mu} \right) RT_2,$$

$$p_2 = \left(\frac{p_1 V}{RT_1} - \frac{m}{\mu} \right) \frac{RT_2}{V} = \frac{p_1 T_2}{T_1} - \frac{m RT_2}{\mu V}.$$

$$p_2 = \frac{10^6 \cdot 290}{300} - \frac{10^{-2} \cdot 8,31 \cdot 290}{4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}} = 3,64 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,364 \text{ МПа}.$$

Ответ: $p_2 = 0,364$ МПа.

7. Вычислить удельные теплоёмкости при постоянном объёме c_V и при постоянном давлении c_p неона и водорода, принимая эти газы за идеальные. $\mu_{\text{Ne}} = 20 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $\mu_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Решение.

Удельные теплоёмкости идеальных газов:

$$c_V = \frac{C_V}{\mu} = \frac{i R}{2 \mu}, \quad c_p = \frac{C_p}{\mu} = \frac{i + 2 R}{2 \mu}.$$

Для водорода (двухатомный газ) $i = 5$. Для неона (одноатомный газ) $i = 3$, следовательно,

$$c_p^{\text{Ne}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{8,31}{20 \cdot 10^{-3}} = 6,24 \cdot 10^2 \text{ Дж/К}\cdot\text{кг}$$

$$c_V^{\text{Ne}} = \frac{3 + 2}{2} \cdot \frac{8,31}{20 \cdot 10^{-3}} = 1,04 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}\cdot\text{кг}$$

$$c_V^{\text{H}_2} = \frac{5}{2} \cdot \frac{8,31}{2 \cdot 10^{-3}} = 1,04 \cdot 10^4 \text{ Дж/К}\cdot\text{кг}$$

$$c_p^{\text{H}_2} = \frac{5 + 2}{2} \cdot \frac{8,31}{2 \cdot 10^{-3}} = 1,46 \cdot 10^4 \text{ Дж/К}\cdot\text{кг}$$

Ответ: $c_p^{\text{Ne}} = 6,24 \cdot 10^2$ Дж/К·кг; $c_V^{\text{Ne}} = 1,04 \cdot 10^3$ Дж/К·кг;

$c_V^{\text{H}_2} = 1,04 \cdot 10^4$ Дж/К·кг; $c_p^{\text{H}_2} = 1,46 \cdot 10^4$ Дж/К·кг.

8. Как изменится энтропия 2 г водорода, занимающего объём 40 л, если при постоянной температуре вдвое увеличить его объём?

Решение.

Изменение энтропии определяется формулой $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$.

Из первого начала термодинамики определим количество подведённой теплоты при $T = \text{const}$

$$\delta Q = dU + dA = \frac{m}{\mu} C_V dT + p dV = p dV.$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона выразим p : $p = \frac{mRT}{\mu V}$.

Следовательно, $\delta Q = \frac{mRT}{\mu V} dV$.

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} = 8,31 \cdot \ln 2 = 5,76 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Ответ: $\Delta S = 5,76 \text{ Дж/К}$

9. Определить среднюю длину свободного пробега молекул кислорода, если его коэффициент внутреннего трения $\eta = 2 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}\cdot\text{с}$, и при температуре $T = 280 \text{ К}$ он имеет давление $p = 2 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Решение.

Коэффициент внутреннего трения $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \langle v \rangle$, где ρ – плотность газа, $\bar{\lambda}$ – средняя длина свободного пробега молекул газа; $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ – средняя арифметическая скорость молекул газа.

Плотность газа определим из уравнения Менделеева-Клапейрона $pV = \frac{m}{\mu} RT$, $p = \frac{m}{V} \frac{RT}{\mu} = \rho \frac{RT}{\mu}$, $\rho = \frac{p\mu}{RT}$.

Средняя длина свободного пробега

$$\bar{\lambda} = \frac{3\eta}{\rho \langle v \rangle} = \frac{3\eta RT}{p\mu \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}} = \frac{3\eta}{p} \sqrt{\frac{\pi RT}{8\mu}} = \frac{3 \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^5} \sqrt{\frac{\pi \cdot 8,31 \cdot 280}{8 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Ответ: $\bar{\lambda} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

10. Как изменится концентрация молекул газа, имеющего начальную температуру 300 К и начальное давление 10^5 Па , если газ изобарически нагреть до 327°C ?

Глава 4

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

4.1. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Уравнение Ван-дер-Ваальса (*Johannes Diderik van der Waals*). При рассмотрении реальных газов необходимо учитывать собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия.

Силы межмолекулярного взаимодействия – короткодействующие – они проявляются на расстояниях менее 10^{-9} м . Сила взаимодействия молекул – это равнодействующая сил притяжения F_{Π} (они преобладают на больших расстояниях) и сил отталкивания F_{O} (они доминируют на малых расстояниях) (рисунок 23(a)).

На расстоянии $r = r_0$ эти силы уравновешивают друг друга и $F = 0$. Таким образом, расстояние r_0 – это *равновесное расстояние* между молекулами, на котором бы они находились в отсутствие теплового движения.

Потенциальная энергия взаимодействия молекул U минимальна в состоянии устойчивого равновесия при $r = r_0$.

Соотношение между U_{\min} и kT является критерием различных агрегатных состояний.

U_{\min} определяет работу, которую нужно совершить против сил притяжения, чтобы разъединить молекулы, находящиеся в равновесии ($r = r_0$).

kT определяет удвоенную среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы теплового движения молекул.

При $U_{\min} \ll kT$ вещество находится в газообразном состоянии, поскольку тепловое движение молекул препятствует соединению (конденсации) молекул.

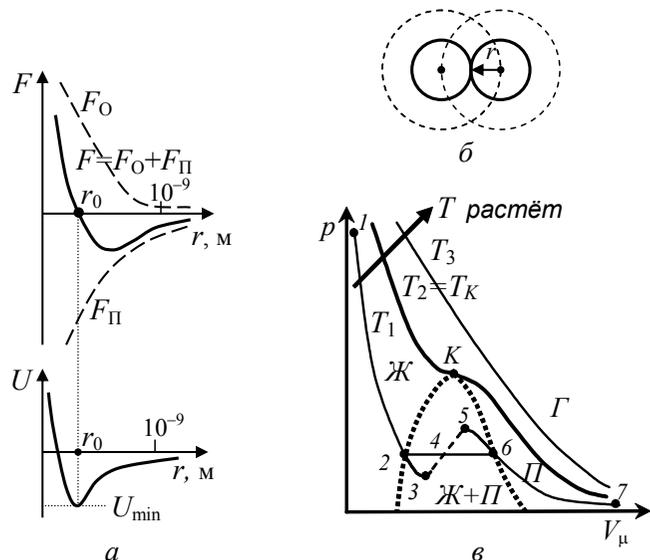


Рисунок 23 – Межмолекулярные силы: *a* – потенциальные кривые; *b* – ван-дер-ваальсовы радиусы, *v* – изотермы реального газа

При $U_{\min} \gg kT$ вещество находится в твёрдом состоянии, поскольку тепловой энергии недостаточно, чтобы "оторвать" молекулы друг от друга.

При $U_{\min} \approx kT$ вещество находится в жидком состоянии, поскольку в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но, не расходясь на расстояния, превышающие r_0 .

Внесём в уравнение состояния идеального газа $pV_\mu = RT$ поправки, учитывающие собственный объём молекул и силы межмолекулярного взаимодействия.

Фактический объём реального газа будет $V_\mu - b$, где b – объём, занимаемый самими молекулами. Две молекулы радиуса r не могут сблизиться на расстояние меньше $2r$ (рисунок 23 (б)), следовательно, для центров двух молекул недоступен сферический объём радиуса $2r$. Этот

объём b в восемь раз больше объёма одной молекулы и в расчёте на одну молекулу равен учетверённому объёму молекулы.

Учёт сил межмолекулярного притяжения осуществляется введением дополнительного давления p' на газ, называемого *внутренним давлением*, $p' = \frac{a}{V_\mu^2}$, где a – постоянная Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, **уравнение Ван-дер-Ваальса** для моля газа (уравнение состояния реальных газов) записывается в виде

$$\left(p + \frac{a}{V_\mu^2} \right) (V_\mu - b) = RT.$$

Для произвольной массы газа

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) \cdot (V - vb) = vRT,$$

где $v = \frac{m}{\mu}$; $V = vV_\mu$.

Реальные газы. *Изотерма реального газа* представляет собой зависимость молярного объёма газа от давления при постоянной температуре (рисунок 23(в)).

При высоких температурах ($T > T_k$) изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением формы.

При некоторой температуре T_k – *критической температуре* – на изотерме появляется точка перегиба K – *критическая точка*.

Соответствующие этой точке объём V_k и давление p_k называются критическими.

Изотерма при T_k называется *критической изотермой*.

При $T < T_k$ уравнению Ван-дер-Ваальса соответствует кривая 1-2-3-4-5-6-7 на рисунке 23(в). Однако на участке 5–3 сжатие вещества

сопровождается уменьшением давления, следовательно, в этой области вещество распадается на две фазы – жидкость и пар.

Фаза – это совокупность всех частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и находящихся в одинаковом термодинамическом состоянии

Истинные докритические изотермы реального газа имеют вид 1–2–6–7 и являются кривыми непрерывного перехода вещества из газообразного состояния (*Г*) (участок 6–7) в жидкое (*Ж*) (участок 2–1). Участок 6–2 соответствует равновесному сосуществованию жидкости и газа.

Вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической называется *паром* (*П*), а пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным* (*Ж + П*). Пар при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения. Газ при температурах $T > T_k$ не может быть превращён в жидкость ни при каком давлении (*Г*).

При некоторых условиях могут быть реализованы *метастабильные* состояния 5–6 и 2–3. Участок 2–3 изображает *перегретую жидкость*, 5–6 – *пересыщенный пар*.

Внутренняя энергия реального газа складывается из кинетической энергии теплового движения молекул ($C_V T$) и потенциальной энергии

$$\text{межмолекулярного взаимодействия} \left(-\frac{a}{V_\mu} \right)$$

$$U_\mu = C_V T - \frac{a}{V_\mu}.$$

Если газ расширяется без теплообмена с окружающей средой (адиабатически, то есть $\delta Q = 0$) и не совершает работы (так называемое расширение газа в вакуум, то есть $\delta A = 0$), из первого начала термодинамики ($\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A$) следует, что $U_1 = U_2$.

Таким образом, при адиабатическом расширении без совершения внешней работы внутренняя энергия газа не меняется.

Для *идеального* газа это означает $T_1 = T_2$ (температура не изменяется).

Для *реального* газа $U = C_V T - \frac{a}{V}$, поэтому

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Реальный газ при *адиабатическом* расширении в вакуум *охлаждается*.

4.2. ЖИДКОСТИ И ИХ ОПИСАНИЕ

Жидкость является агрегатным состоянием вещества, *промежуточным* между газообразным и твёрдым. В газах нет закономерности во взаимном расположении молекул (хаотическое расположение). В твёрдых телах наблюдается дальний порядок – молекулы образуют кристаллическую решётку. В жидкостях дальний порядок отсутствует, а имеет место ближний порядок в расположении *молекул* – их упорядоченное расположение повторяется на расстояниях, сравнимых с межатомными.

Тепловое движение молекулы в жидкости это её колебание около определённого положения равновесия в течение некоторого времени, после чего молекула скачком переходит в новое положение, отстоящее от исходного на расстояние порядка межатомного.

Радиус r молекулярного действия – расстояние (порядка 10^{-9} м), при котором можно пренебречь силами притяжения между молекулами жидкости. Сфера радиусом r называется *сферой молекулярного действия*.

Силы, действующие на молекулу *A* внутри объёма жидкости со стороны окружающих молекул, в среднем скомпенсированы (рисунок 24(а)). Для молекулы *B*, расположенной на поверхности, равнодействующая сил \vec{R} направлена внутрь жидкости. Результирующие силы всех молекул поверхностного слоя оказывают на жидкость *молекулярное (внутреннее) давление*.

Молекулы поверхностного слоя жидкости обладают большей потенциальной энергией, чем молекулы внутри жидкости. Эта дополнительная энергия, называемая *поверхностной энергией*, пропорцио-

нальна площади поверхности $\Delta E = \sigma \Delta S$, где σ – *поверхностное натяжение* (рисунок 24(б)).

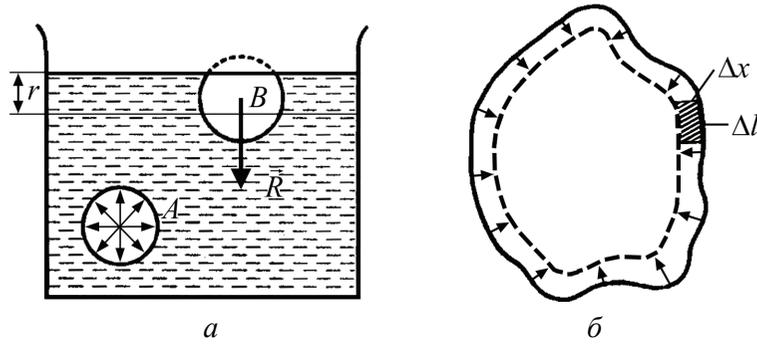


Рисунок 24 – Силы в жидкости: а – молекулярное давление; б – поверхностное натяжение

Так как равновесное состояние характеризуется минимумом потенциальной энергии, то жидкость при отсутствии внешних сил будет принимать такую форму, чтобы при заданном объёме она имела минимальную поверхность, то есть форму шара.

Поверхностный слой жидкости аналогичен растянутой упругой плёнке, в которой действуют силы натяжения.

Пусть под действием сил поверхностного натяжения поверхность жидкости стянулась (рисунок 24(б)), при этом силы, действующие на элемент Δl контура, совершают работу $\Delta A = f \Delta l \Delta x$, где f – сила поверхностного натяжения, действующая на единицу длины контура поверхности жидкости.

Поскольку эта работа совершается за счёт уменьшения поверхностной энергии $\Delta A = \Delta E$, то $\sigma = f$, то есть *поверхностное натяжение* σ равно силе поверхностного натяжения приходящейся на единицу длины контура, ограничивающего поверхность.

Единица поверхностного натяжения – *ньютон на метр* (Н/м) или *джоуль на квадратный метр* (Дж/м²).

Капиллярные явления. *Смачиванием* называется явление искривления *свободной поверхности* жидкости при соприкосновении жидкости с поверхностью твёрдого тела.

Поверхность жидкости, искривлённая на границе с твёрдым телом, называется *мениском*.

Линия, по которой мениск пересекается с твёрдым телом, называется *периметром смачивания*.

Явление смачивания характеризуется *краевым углом* ϑ между поверхностью твёрдого тела и мениском в точках их пересечения (в точках периметра смачивания).

Жидкость называется *смачивающей* твёрдое тело, если *краевой угол* острый $0 \leq \vartheta < \frac{\pi}{2}$ (рисунок 25(а)) и *несмачивающей*, если $\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi$ (рисунок 25(б)).

Если $\vartheta = 0$, смачивание считается *идеальным (полным)*. Случай $\vartheta = \pi$ – это *идеальное (полное) несмачивание*.

Если силы *притяжения между молекулами твёрдого тела и жидкости* больше, чем силы притяжения молекул жидкости друг к другу, то жидкость будет смачивающей.

Если *молекулярное притяжение в жидкости* превышает силы притяжения молекул жидкости к молекулам твёрдого тела, то жидкость не смачивает твёрдое тело.

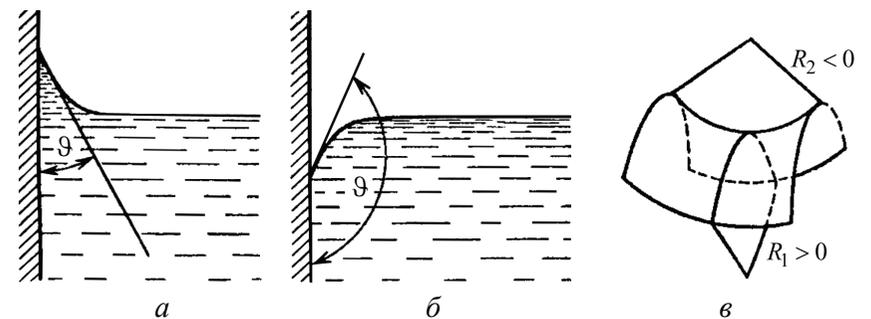


Рисунок 25 – Кривизна поверхности жидкости: а – смачивание; б – несмачивание; в – радиусы кривизны

Сферическая *выпуклая* поверхность производит на жидкость дополнительное давление, вызванное силами внутреннего натяжения, направленными внутрь жидкости,

$$\Delta p = 2 \frac{\sigma}{R},$$

где R – радиус сферы. Если поверхность жидкости *вогнутая*, то результирующая сила поверхностного натяжения направлена из жидкости и давление внутри жидкости

$$\Delta p = -2 \frac{\sigma}{R}.$$

Избыточное давление внутри мыльного пузыря радиуса R вызывается действием обоих поверхностных слоёв тонкой сферической мыльной плёнки

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{R}.$$

В общем случае избыточное давление для произвольной поверхности жидкости описывается **формулой Лапласа** (*Pierre-Simon Laplace*)

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

где R_1 и R_2 – радиусы кривизны двух любых взаимно перпендикулярных сечений поверхности жидкости в данной точке (рисунок 25(в)).

Радиус кривизны положителен, если центр кривизны соответствующего сечения находится *внутри* жидкости, и отрицателен, если центр кривизны находится *вне* жидкости.

Капиллярами называются узкие цилиндрические трубки с диаметром менее миллиметра.

Капиллярностью называется явление изменения уровня жидкости в капиллярах (рисунок 26).

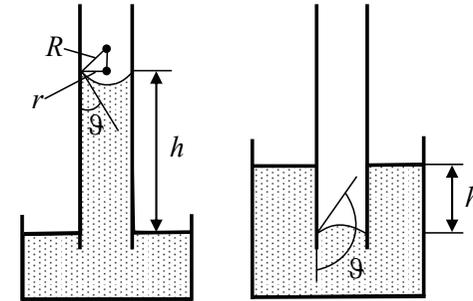


Рисунок 26 – Капиллярные явления

Жидкость в капилляре поднимается или опускается на такую высоту h , при которой давление столба жидкости (*гидростатическое давление*) ρgh уравнивается избыточным давлением Δp

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho gh.$$

Высота поднятия (глубина опускания) жидкости в капилляре:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma}{\rho g r} \cos \vartheta,$$

где ρ – плотность жидкости; r – радиус капилляра; R – радиус кривизны мениска; g – ускорение свободного падения.

Высота поднятия (опускания) жидкости в капилляре обратно пропорциональна его радиусу.

4.3. ТВЁРДЫЕ ТЕЛА

Твёрдым телом называется агрегатное состояние вещества, характеризующееся постоянством формы и объёма, причём тепловые движения частиц в них представляют собой хаотические колебания частиц относительно положений равновесия.

Твёрдые тела подразделяются на кристаллические и аморфные.

Кристаллические тела – это твёрдые тела, имеющие упорядоченное, периодически повторяющееся расположение частиц.

Структура, для которой характерно регулярное расположение частиц с периодической повторяемостью в трёх измерениях, называется *кристаллической решёткой* (рисунок 27(а)).

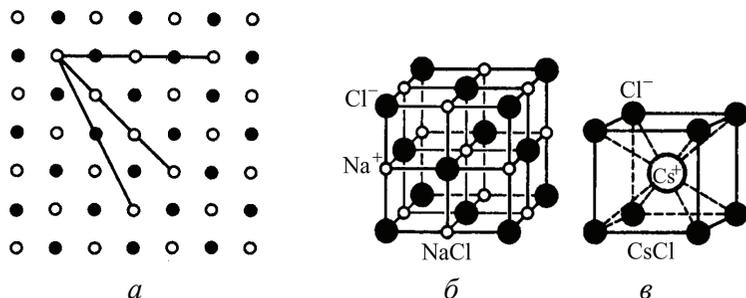


Рисунок 27 – Кристаллическая решётка: а – схема; б – решётка кристалла NaCl; в – решётка кристалла CsCl

Точки, в которых расположены частицы, а точнее – средние равновесные положения, около которых частицы совершают колебания, называются узлами *кристаллической решётки*.

Характерной особенностью кристаллов является их анизотропность – зависимость физических свойств (упругих, механических, тепловых, электрических, магнитных, оптических) от направления. Анизотропия кристаллов объясняется тем, что плотность расположения частиц по разным направлениям не одинакова (рисунок 27(а)).

Если кристаллическое тело состоит из единственного кристалла, оно называется *монокристаллом*. Если твёрдое тело состоит из множества беспорядочно ориентированных кристаллических зёрен, оно называется *поликристаллом*. В поликристаллах анизотропия наблюдается только для отдельных мелких кристалликов.

Твёрдые тела, физические свойства которых одинаковы по всем направлениям (изотропны), называются аморфными. Для аморфных тел, как и для жидкостей, характерен *ближний порядок* в расположении

частиц, но, в отличие от жидкостей, *подвижность* частиц в них довольно мала.

Органические аморфные тела, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых длинных молекулярных цепочек, соединённых химическими связями, называются *полимерами* (например, каучук, полиэтилен, резина).

Типы кристаллов. В зависимости от рода частиц, расположенных в узлах кристаллической решётки, и характера сил взаимодействия между ними кристаллы подразделяются на *четыре типа*: ионные, атомные, металлические, молекулярные.

Ионные кристаллы. В узлах кристаллической решётки располагаются поочерёдно ионы противоположного знака. Структуры решёток двух наиболее характерных ионных кристаллов представлены на рисунке 27. Решётка NaCl представляет собой две одинаковые *гранецентрированные* кубические решётки, вложенные друг в друга; в узлах одной из этих решёток находятся ионы Na^+ , в узлах другой – ионы Cl^- (рисунок 27(б)). Решётка CsCl представляет собой кубическую *объёмно-центрированную* решётку – в центре каждой элементарной ячейки находится ион (рисунок 27(в)).

Связь, обусловленная кулоновскими силами притяжения между разноимённо заряженными ионами, называется *ионной*.

Атомные кристаллы. В узлах кристаллической решётки располагаются нейтральные атомы, удерживаемые в узлах решётки *ковалентными связями* квантово-механического происхождения (у соседних атомов обобществляются валентные электроны, наименее связанные с атомом).

Пример атомных кристаллов – алмаз и графит (рисунок 28).

В алмазе каждый атом углерода связан с четырьмя такими же атомами, которые располагаются на одинаковых расстояниях от него в вершинах тетраэдра. В графите атомы углерода упакованы в плоские слои, связанные между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Если отделить одну такую атомную плоскость, то такая аллотропная модифи-

кация углерода, обладающая уникальными механическими, электронными и оптическими свойствами, называется *графен* (рисунок 28(в)).

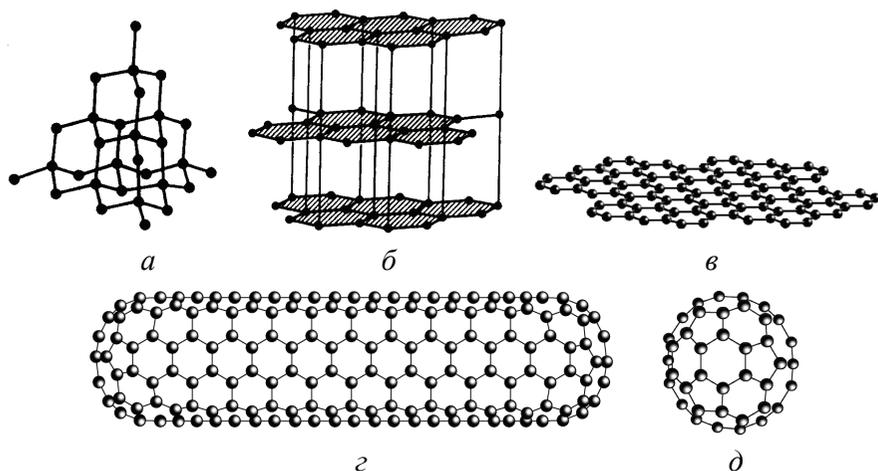


Рисунок 28 – Аллотропные модификации углерода: *a* – алмаз; *б* – графит; *в* – графен; *г* – углеродная нанотрубка; *д* – фуллерен

Если свернуть графеновую плоскость в трубку, то получится *углеродная нанотрубка* (*carbon nanotube*, CNT), с диаметром порядка 1 нм (рисунок 28(г)). Ещё один уникальный углеродный наноматериал – это молекулы C_{60} , которые называются *фуллеренами* (в честь американского архитектора и дизайнера Ричарда Фуллера (*Richard Buckminster Fuller*)) (рисунок 28(д)).

Металлические кристаллы. В узлах кристаллической решётки располагаются положительные ионы металла. При образовании кристаллической решётки *валентные электроны*, слабо связанные с атомами, отделяются от атомов и *коллективизируются* – они уже принадлежат не одному атому, как в случае ионной связи, и не паре соседних атомов, как в случае ковалентной связи, а всему кристаллу в целом.

Молекулярные кристаллы. В узлах кристаллической решётки располагаются нейтральные молекулы вещества, силы взаимодействия между которыми обусловлены незначительным взаимным смещением электронов в электронных оболочках атомов. Эти силы называются *ван-дер-ваальсовыми*, так как они имеют ту же природу, что и силы притяжения между молекулами, приводящими к отклонению газов от идеальности. Примеры молекулярных кристаллов – органические соединения (например, парафин), инертные газы (Ne, Ar, Kr, Xe) и атмосферные газы CO_2 , O_2 , N_2 в твёрдом состоянии, лёд, и т. д. Молекулярный кристалл, в узлах решётки которого находятся молекулы фуллерена, называется *фуллеритом*.

Дефекты в кристаллах. Дефектами кристаллической решётки называются отклонения от упорядоченного расположения частиц в узлах решётки. Дефекты делятся на *макроскопические*, возникающие в процессе образования и роста кристаллов (например, трещины, поры, инородные макроскопические включения), и *микроскопические*, обусловленные микроскопическими отклонениями от периодичности.

Микродефекты делятся на *точечные* и *линейные*. Точечные дефекты бывают трёх типов:

- 1) *вакансия* – отсутствие атома в узле кристаллической решётки (рисунок 29(а));
- 2) *междоузельный атом* – атом, внедрившийся в междоузельное пространство (рисунок 29(б));
- 3) *примесный атом* – атом примеси, либо замещающий атом основного вещества в кристаллической решётке (*примесь замещения* (рисунок 29(в)), либо внедрившийся в междоузельное пространство (*примесь внедрения*). Точечные дефекты *нарушают* только *ближний порядок* в кристаллах.

Линейные дефекты *нарушают дальний порядок*. Особое место среди линейных дефектов занимают дислокации – линейные дефекты, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей. Различают

краевые дислокации (край атомной плоскости, обрывающейся в кристалле) (рисунок 29(г)) и винтовые дислокации (атомные плоскости образуют винтовую поверхность) (рисунок 29(д)).

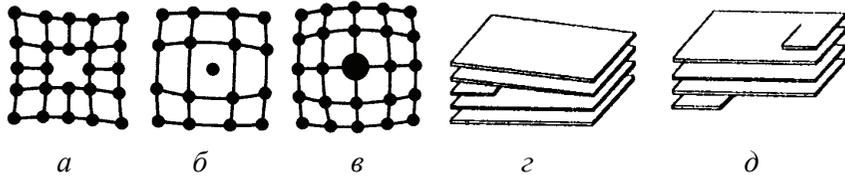


Рисунок 29 – Дефекты в кристалле: *a* – вакансия; *б* – междоузельный атом; *в* – примесь замещения; *г* – краевая дислокация; *д* – винтовая дислокация

Теплоёмкость твёрдых тел. Рассмотрим идеальную кристаллическую решётку, в узлах которой частицы, принимаемые за материальные точки, колеблются вблизи положений равновесия в трёх взаимно перпендикулярных направлениях (три колебательные степени свободы, каждая из которых обладает энергией kT).

Внутренняя энергия моля твёрдого тела

$$U_{\mu} = 3N_A kT = 3RT,$$

где N_A – число Авогадро; R – молярная газовая постоянная.

В 1819 году французские физики Пьер Дюлонг (*Pierre Louis Dulong*) и Алексис Пти (*Alexis Thérèse Petit*) сформулировали закон (**закон Дюлонга-Пти**): *молярная теплоёмкость химически простых тел в кристаллическом состоянии*

$$C_V = \frac{dU_{\mu}}{dT} = 3R = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

одинакова (равна $3R$) и не зависит от температуры.

Если твёрдое тело является химическим соединением (например, NaCl), то число частиц в моле равно nN_A , где n – число атомов в

молекуле (для NaCl число частиц в моле равно $2N_A$, поскольку в одном моле NaCl содержится N_A атомов Na и N_A атомов Cl).

Молярная теплоёмкость *твёрдых химических соединений*

$$C_V = 3nR = 25 \cdot n \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

то есть равна сумме атомных теплоёмкостей элементов, составляющих это соединения.

Отклонения от закона Дюлонга и Пти (особенно при низких температурах) объясняются исходя из квантовых представлений.

Изменение агрегатного состояния. И в жидкостях и в твёрдых телах всегда есть некоторое число молекул, энергия которых достаточна для преодоления притяжения к другим молекулам, и которые способны покинуть поверхность жидкости или твёрдого тела. Такой процесс для жидкости называется *испарением* (или *парообразованием*), для твёрдых тел – *сублимацией* (или *возгонкой*) (рисунок 30(а)).

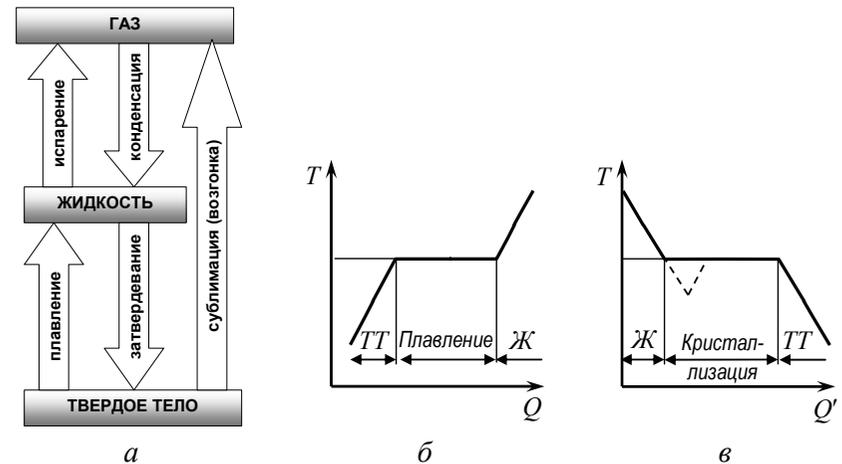


Рисунок 30 – Изменение агрегатного состояния: *a* – процессы; *б* – плавление; *в* – кристаллизация

Конденсацией называется переход вещества вследствие его охлаждения или сжатия из газообразного состояния в жидкое.

Если число молекул, покидающих жидкость за единицу времени через единичную поверхность, равно числу молекул, переходящих из пара в жидкость, то наступает динамическое равновесие между процессами испарения и конденсации. *Пар*, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным*.

Плавлением называется переход вещества из кристаллического (твёрдого) состояния в жидкое. Плавление происходит при определённой, возрастающей с увеличением внешнего давления, *температуре плавления* $T_{пл}$.

В процессе плавления теплота Q , сообщаемая веществу, идёт на совершение работы по разрушению кристаллической решётки, и поэтому $T_{пл} = \text{const}$ (рисунок 30(б)) до расплавления всего кристалла.

Количество теплоты L , необходимое для расплавления 1 кг вещества, называется *удельной теплотой плавления*.

Если жидкость охлаждать, то процесс пойдёт в обратном направлении (рисунок 30(б)), Q' – количество теплоты, отдаваемое телом при кристаллизации) – сначала температура жидкости понижается, затем при постоянной температуре, равной $T_{пл}$, начинается *кристаллизация*.

Для кристаллизации вещества необходимо наличие *центров кристаллизации* – кристаллических зародышей, которыми могут быть как кристаллики образующегося вещества, так и любые инородные включения. Если в чистой жидкости нет центров кристаллизации, то она может быть охлаждена до температуры, меньшей температуры кристаллизации, образуя при этом *переохлаждённую жидкость* (рисунок 30(в) – пунктир).

Аморфные тела являются переохлаждёнными жидкостями.

Фазовые переходы. *Фазой* называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества.

Переход вещества из одной фазы в другую – *фазовый переход* – всегда связан с качественными изменениями свойств веществ.

Фазовый переход первого рода – это переход, сопровождающийся поглощением или выделением теплоты (например, плавление, кристаллизация). Он характеризуется постоянством температуры, изменениями энтропии и объёма.

Фазовый переход второго рода – это переход не связанный с поглощением или выделением теплоты и изменением объёма. Он характеризуется постоянством объёма и энтропии, но скачкообразным изменением теплоёмкости.

Фазовые переходы второго рода связаны с *изменением симметрии* – выше точки перехода система обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода.

Примеры фазовых переходов второго рода: переход ферромагнитных веществ при определённых давлениях и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и сплавов при низких температурах в сверхпроводящее состояние; превращение обыкновенного жидкого гелия в сверхтекучий.

Диаграмма состояния. Если система является *однокомпонентной*, то есть состоящей из химически однородного вещества или его соединения, то *понятие фазы совпадает с понятием агрегатного состояния*.

Для наглядного изображения фазовых превращений используется *диаграмма состояния*, на которой в координатах (p, T) задаётся зависимость между температурой фазового перехода и давлением в виде *кривых испарения (КИ), плавления (КП) и сублимации (КС)*, разделяющих поле диаграммы на три области, соответствующие условиям существования твёрдой ($ТТ$), жидкой ($Ж$) и газообразной ($Г$) фаз (рисунок 31(а)).

Кривые на диаграмме называются *кривыми фазового равновесия*, каждая точка на них соответствует условиям равновесия двух сосуществующих фаз.

Тройной точкой называется точка, в которой пересекаются кривые фазового равновесия и которая, следовательно, определяет условия (температуру $T_{тр}$ и давление $p_{тр}$) *одновременного равновесного сосуществования трёх фаз вещества*.

Тройная точка *воды* соответствует температуре 273,16 К (или 0,01°C по шкале Цельсия) и является *основной реперной точкой* для построения термодинамической температурной шкалы.

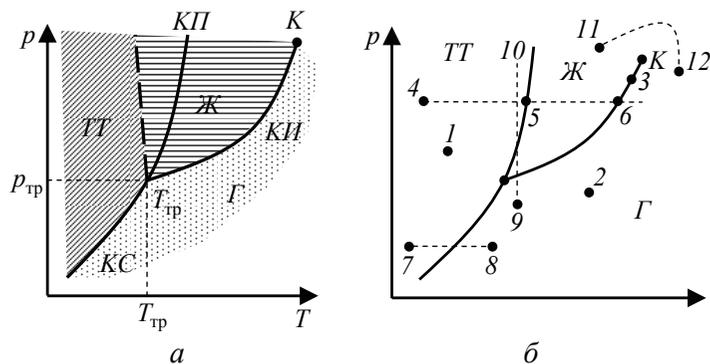


Рисунок 31 – Фазовые диаграммы: *а* – диаграмма состояния; *б* – фазовые переходы

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса (*Clausius–Clapeyron relation*)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

позволяет определить наклоны кривых равновесия.

Здесь L – теплота фазового перехода (например, в случае плавления – удельная теплота плавления), $(V_2 - V_1)$ – изменение объёма вещества при переходе его из первой фазы во вторую, T – температура перехода (например, в случае плавления – температура плавления $T_{пл}$).

Поскольку L и T всегда положительны, то наклон кривой равновесия определяется знаком $(V_2 - V_1)$. Так при испарении и сублимации объём всегда возрастает, поэтому $\frac{dp}{dT} > 0$. При плавлении у большинства веществ объём возрастает, следовательно $\frac{dp}{dT} > 0$, то есть увеличение

давления приводит к повышению температуры плавления (сплошная линия КП на рисунке 31(а)).

Для некоторых веществ (вода, Ge, чугун) объём жидкой фазы меньше объёма твёрдой фазы, то есть $\frac{dp}{dT} < 0$; следовательно, увеличение

давления сопровождается понижением температуры плавления (штриховая линия на рисунке 31(а)).

Анализ диаграммы состояния. Диаграмма состояния, позволяет судить, в каком состоянии находится данное вещество при определённых p и T , а также какие фазовые переходы будут происходить в том или ином процессе (рисунок 31(б)).

Например, при условиях, обозначенных на рисунке 31(б): точкой 1 вещество – в твёрдом состоянии ($ТТ$), точкой 2 – в газообразном ($Г$), точкой 3 – одновременно в жидком ($Ж$) и газообразном.

При изобарном нагреве 4–5–6 в точке 5 начинается плавление, а в 6 – кипение.

При изобарном нагреве 7–8 твёрдое тело превращается в газ, минуя жидкую фазу.

При изотермическом сжатии 9–10 вещество пройдёт три состояния: газ–жидкость–кристалл.

Кривая испарения заканчивается *критической точкой* (K). Поэтому возможен непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное и обратно в обход критической точки, без пересечения кривой испарения (переход 11–12), то есть такой *переход, который не сопровождается фазовыми превращениями*. Это возможно потому, что различие между газом и жидкостью является чисто количественным (оба эти состояния, например, являются изотропными).

Переход же кристаллического состояния в жидкое или газообразное может быть *только скачкообразным* (в результате фазового перехода), поэтому кривые плавления и сублимации *не могут обрываться*, как это имеет место для кривой испарения в критической точке.

Кривая плавления уходит в бесконечность, а кривая сублимации идёт в точку, где $p = 0$ и $T = 0$.

Контрольные вопросы и задания

1. Запишите и проанализируйте уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа; для произвольного количества вещества.
2. Чем отличаются реальные газы от идеальных?
3. Объясните смысл поправок при выводе уравнения Ван-дер-Ваальса.
4. Почему у всех веществ поверхностное натяжение уменьшается с температурой?
5. От чего зависит высота поднятия смачивающей жидкости в капилляре?
6. Что такое узлы кристаллической решётки?
7. В чём заключается анизотропность монокристаллов?
8. Чем отличаются монокристаллы от поликристаллов?
9. Что такое ионная связь?
10. Как получить закон Дюлонга-Пти из классической теории теплоёмкости?
11. Что такое насыщенный пар?
12. Что такое тройная точка?
13. Что такое фаза?
14. Что такое фазовый переход?
15. Чем отличается фазовый переход первого рода от фазового перехода второго рода?
16. Какую работу против сил поверхностного натяжения надо совершить, чтобы увеличить вдвое объём мыльного пузыря радиусом 1 см? Коэффициент поверхностного натяжения мыльного раствора принять равным $43 \cdot 10^{-3}$ Н/м.
17. В широкий сосуд с водой опущен капилляр так, что верхний его конец находится выше уровня воды в сосуде на $h = 2$ см. Внутренний радиус капилляра равен $r = 0,5$ мм. Найти радиус кривизны R мениска в капилляре. Смачивание считать полным.

Глава 5 ТЕРМОДИНАМИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

5.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В термодинамике вводятся *особые* функции состояния системы, *убыль* которых в обратимом процессе, протекающем при постоянстве *определённой пары* термодинамических параметров, равна *максимальной полезной работе*.

По аналогии с механикой, где *работа* постоянно действующих потенциальных сил определяется не зависящей от пути разностью потенциалов этих сил в начальном и конечном состояниях системы, в термодинамике эти функции называются *термодинамическими потенциалами*. Они являются частным случаем так называемых характеристических функций.

Характеристической функцией называется функция состояния, посредством которой (и её частных производных разных порядков по соответствующим переменным), могут быть наиболее просто и притом в явном виде выражены все термодинамические свойства системы (p, V, T, S, \dots) .

Естественными переменными называются термодинамические параметры, при *постоянстве пары* которых *убыль* термодинамического потенциала в обратимом процессе равна *максимальной работе*.

В зависимости от условий протекания процесса различают *четыре* термодинамических потенциала:

- 1) изохорно-изотермический потенциал – свободная энергия Гельмгольца (*Hermann von Helmholtz*) A ;

- 2) изобарно-изотермический потенциал – свободная энергия Гиббса (*Josiah Willard Gibbs*) G ;
- 3) изохорно-изоэнтروпийный потенциал – внутренняя энергия U ;
- 4) изобарно-изоэнтروпийный потенциал – энтальпия H .

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается *основным уравнением термодинамики*, которое объединяет первое и второе начала. Это уравнение можно записать в четырёх эквивалентных формах

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV, \\ dH &= T dS + V d p, \\ dA &= -p dV - S dT, \\ dG &= V d p - S dT \end{aligned}$$

(только для *закрытых систем*, в которых совершается *только механическая работа расширения*).

Связь между термодинамическими потенциалами

$$G = U - TS + pV = H - TS = A + pV$$

наглядно представлена на рисунке 32.

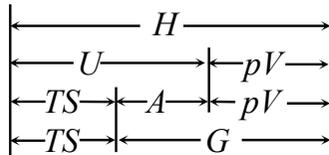


Рисунок 32 – Схема соотношений между термодинамическими потенциалами

Химический потенциал. Для систем переменного состава число молей компонентов системы также является параметром состояния.

Химическим потенциалом компонента μ_i называется производная от термодинамического потенциала по числу молей этого i -го компонента.

Химический потенциал является *парциальным мольным значением термодинамического потенциала*

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} \quad (j \neq i),$$

где n_j – постоянное количество всех компонентов, кроме одного – того компонента, изменение которого рассматривается ($j \neq i$).

Величина μ_i в отличие от U, H, A, G точно отвечает понятию потенциала, так как по своему смыслу потенциал не зависит от количества вещества, в то время как U, H, A, G являются экстенсивными свойствами.

Используя химический потенциал, можно переписать основное уравнение термодинамики в виде

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV + \sum_i \mu_i d n_i, \\ dH &= T dS + V d p + \sum_i \mu_i d n_i, \\ dA &= -p dV - S dT + \sum_i \mu_i d n_i, \\ dG &= V d p - S dT + \sum_i \mu_i d n_i. \end{aligned}$$

В клетке химические превращения и перенос веществ проходят при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Поэтому уравнение $dG = V d p - S dT + \sum_i \mu_i d n_i$ принимает вид

$$dG = \sum_i \mu_i d n_i.$$

При одном обороте реакции количество молекул исходных веществ и продуктов пропорционально соответствующим стехиометрическим коэффициентам ν так, что изменение числа молей $\Delta n_i = \nu_i$. Это справедливо, когда в результате одного оборота реакции число превращённых молекул существенно меньше общего числа молекул реагентов в смеси. Тогда выражение $dG = \sum_i \mu_i dn_i$ запишется как

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i.$$

По правилу знаков $\nu_i < 0$ для исходных веществ и $\nu_i > 0$ для продуктов реакции.

Рассмотрим процесс переноса вещества через проницаемую мембрану из фазы A в фазу B , если фазы отличаются химическими потенциалами μ_A и μ_B . В этом случае

$$\Delta G = \mu_A \nu_A + \mu_B \nu_B.$$

Поскольку $\nu_A = -\nu_B = \nu$, то

$$\Delta G = \nu_A (\mu_A - \mu_B) = \nu \Delta \mu.$$

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, следовательно

$$\Delta \mu = \mu_A - \mu_B = 0$$

или

$$\mu_A = \mu_B.$$

Электрохимический потенциал. В более общем случае между двумя фазами, разделёнными мембраной, могут происходить два типа процессов: перенос незаряженных частиц благодаря разности концентраций c_A и c_B (осмотическая работа) и перенос заряженных частиц

(электрическая работа). В таком случае изменение свободной энергии будет определяться разностью электрохимических потенциалов

$$\Delta G = \nu \Delta \tilde{\mu}.$$

Электрохимический потенциал $\tilde{\mu}$ – это полный потенциал, учитывающий химический потенциал μ системы и электрическую работу по переносу заряженных частиц

$$\tilde{\mu} = \mu + W_e.$$

При постоянных температуре и составе системы изменение энергии Гиббса в процессе, который переводит систему из состояния A в состояние B равно

$$\Delta G = \int_A^B V dp = \int_A^B \frac{nRT}{p} dp = nRT (\ln p_B - \ln p_A).$$

Для газа однородного состава химический потенциал $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$

равен изменению энергии Гиббса при добавлении одного моля газа к бесконечно большому количеству этого же газа. Поэтому

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p,$$

где μ^0 – стандартный химический потенциал при давлении 1 атмосфера.

Аналогично можно записать химический потенциал компонента i смеси газов с учётом связи давления p с концентрацией $p = cRT$. Пусть μ_i^0 – стандартный химический потенциал компонента i в случае, когда его концентрация равна единице. Тогда химический потенциал компонента i смеси газов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i.$$

Электрическая работа равна

$$W_e = zF\varphi,$$

где z – валентность иона; $F = 96500$ Кл – число Фарадея (заряд одного моля одновалентных ионов); φ – электрический потенциал на границе раздела фаза – окружающая среда.

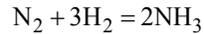
Для случая переноса через мембрану из фазы A в фазу B нейтральных веществ и ионов изменение электрохимического потенциала имеет вид

$$\Delta\tilde{\mu} = \Delta\mu + W_e = \mu_B^0 - \mu_A^0 + RT \ln \frac{c_B}{c_A} + zF\Delta\varphi.$$

Условием равновесия является $\Delta G = 0$. Тогда в общем случае, когда имеется перенос нейтральных и заряженных частиц, равновесие будет определяться соотношением $\Delta\tilde{\mu} = 0$ или равенством электрохимических потенциалов

$$\tilde{\mu}_A = \tilde{\mu}_B.$$

Сродство химической реакции. В ходе химической реакции синхронно расходуются молекулы исходных веществ и образуются молекулы продуктов реакции. Например, в реакции синтеза аммиака



при образовании двух молей аммиака расходуется один моль азота и три моля водорода. Поэтому сохраняется постоянной величина, называемая *степенью полноты реакции*

$$d\zeta = \frac{dn_i}{\nu_i},$$

где dn_i – изменение количества i -го компонента системы в ходе реакции; ν_i – соответствующий стехиометрический коэффициент с учётом правила

знаков (в данном примере $\nu_{\text{N}_2} = -1$, $\nu_{\text{H}_2} = -3$, $\nu_{\text{NH}_3} = +2$). Изменение энергии Гиббса в этой реакции

$$\begin{aligned} dG_{T,p} &= \sum_i \mu_i dn_i = \mu_{\text{NH}_3} dn_{\text{NH}_3} + \mu_{\text{N}_2} dn_{\text{N}_2} + \mu_{\text{H}_2} dn_{\text{H}_2} = \\ &= \nu_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} \frac{dn_{\text{NH}_3}}{\nu_{\text{NH}_3}} + \nu_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} \frac{dn_{\text{N}_2}}{\nu_{\text{N}_2}} + \nu_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} \frac{dn_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} = \\ &= (\nu_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + \nu_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} + \nu_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2}) d\zeta = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\zeta. \end{aligned}$$

Сродством химической реакции, A , называется сумма

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i.$$

Поэтому

$$dG_{T,p} = -A d\zeta.$$

При термодинамическом равновесии $dG = 0$, а, следовательно, и $A = 0$.

Для рассматриваемой нами реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ условие

$$3\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{N}_2} - 2\mu_{\text{NH}_3} = 0,$$

или, иначе,

$$3\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{N}_2} = 2\mu_{\text{NH}_3}$$

является *условием равновесия* химической реакции.

Перед достижением равновесия $dG < 0$, следовательно,

$$dG = -A d\zeta < 0.$$

Изменение во времени энергии Гиббса можно записать в виде

$$\frac{dG}{dt} = -A \frac{d\zeta}{dt} = -A \frac{d}{dt} \left(\frac{dn_i}{\nu_i} \right) = -A \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = -A\nu < 0,$$

где $\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = v$ – скорость химической реакции.

Условие

$$-A \cdot v < 0$$

может быть *только в случае*, когда A и v имеют один и тот же знак.

В рассматриваемом примере перед достижением равновесия молекулы аммиака образуются, поэтому скорость реакции положительна, следовательно, сродство A для синтеза аммиака тоже величина положительная $3\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{N}_2} - 2\mu_{\text{NH}_3} > 0$. Реакция самопроизвольно идёт слева направо до тех пор, пока сродство положительно. Если, например, в равновесную смесь добавить некоторое количество аммиака (сохраняя неизменным реакционный объём), то *сродство для синтеза аммиака* становится величиной *отрицательной*, но в то же самое время *сродство для образования водорода и азота* из распавшихся молекул аммиака будет величиной *положительной*, и реакция будет протекать *в обратном направлении*.

В состоянии равновесия

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i = 0,$$

$$\sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln c_i) = 0,$$

или

$$RT \sum_i \nu_i \ln c_i = -\sum_i \nu_i \mu_i^0.$$

Правая часть равенства представляет собой *стандартное сродство* химической реакции при данной температуре – стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции

$$A^0 = -\sum_i \nu_i \mu_i^0.$$

Поэтому

$$RT \sum_i \nu_i \ln c_i = A^0,$$

откуда следует

$$\sum_i \nu_i \ln c_i = \frac{A^0}{RT}.$$

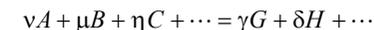
Для рассматриваемой реакции

$$\nu_{\text{NH}_3} \ln c_{\text{NH}_3} - \nu_{\text{H}_2} \ln c_{\text{H}_2} - \nu_{\text{N}_2} \ln c_{\text{N}_2} = \frac{A^0}{RT},$$

откуда следует, что константа равновесия имеет вид

$$\frac{(c_{\text{NH}_3})^{\nu_{\text{NH}_3}}}{(c_{\text{H}_2})^{\nu_{\text{H}_2}} (c_{\text{N}_2})^{\nu_{\text{N}_2}}} = \exp\left(\frac{A^0}{RT}\right) = K \text{ – константа равновесия.}$$

Следовательно, для произвольной реакции



можно записать

$$\frac{[G]^\gamma [H]^\delta \dots}{[A]^\nu [B]^\mu [C]^\eta \dots} = \exp\left(\frac{A^0}{RT}\right).$$

Таким образом, зная стехиометрическое уравнение реакции, с помощью табличных значений химического сродства можно рассчитать константу равновесия и предсказать возможность протекания реакции.

Перейдём теперь от рассмотрения закрытых систем, к *открытым системам*, в которых происходят постоянные *притоки и оттоки вещества*. В этом случае изменение термодинамического потенциала в зависимости от состава системы происходит *не только* за счёт протекания химических реакций, *но и за счёт притока вещества* из внешней среды –

существуют *потоки вещества через границу системы*. Роль химического потенциала как "источника" сил, формирующих эти потоки вещества можно проиллюстрировать следующим примером.

Если в ведро с водой капнуть каплю синих чернил, то они будут постепенно диффундировать из области высокой концентрации до тех пор, пока концентрация чернил не выровняется по всему объёму ведра, вода при этом приобретёт равномерную бледно-голубую окраску. Значение химического потенциала в концентрированном растворе выше, чем в разбавленном, и разность химических потенциалов играет ту же роль в установлении потоков вещества, что и температурный градиент при теплопереносе.

Если в открытой системе проходят необратимые процессы, тогда изменение энтропии можно представить как

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} + d_i S = d_e S + d_i S,$$

где $d_e S$ – изменение энтропии за счёт обмена с внешней средой; $d_i S$ – производство (прирост) энтропии в самой системе вследствие необратимых процессов таких, как теплопроводность, диффузия, химические реакции. Так как вследствие химической реакции, изменение массы i -го компонента при химическом преобразовании имеет вид $dm_i = \nu_i M_i d\zeta$, то

$$dn_i = \frac{dm_i}{M_i} = \nu_i d\zeta,$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент; n_i – число молей вещества; M_i – молярная масса; ζ – степень полноты реакции.

Энтропия является полным дифференциалом, и изменение энтропии $S(n_1, n_2, \dots, n_i)$ запишется как

$$d_i S = \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right) dn_i.$$

Поскольку $\mu_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)$, то $d_i S = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i$, следовательно,

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i \nu_i d\zeta,$$

или

$$d_i S = \frac{A}{T} d\zeta.$$

Общее изменение энтропии в открытой системе с учётом обмена с внешней средой имеет вид

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{A}{T} d\zeta.$$

5.2. ЭЛЕМЕНТЫ ЛИНЕЙНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Многие биологические процессы реализуются только в *неравновесном* состоянии, поскольку протекают под действием *неравновесных сил*, образующих, в свою очередь, *потоки* различного рода. Целенаправленное создание и поддержание определённых неравновесных условий протекания биотехнологических процессов зачастую является ключевым фактором повышения эффективности частных биотехнологий.

Биологическая система, находящаяся в равновесном состоянии, "мертва", для неё не существует времени и истории. В это состояние она перешла из неравновесного состояния, когда система была ещё "живой" и обладала "силами", которые производили различные изменения, которые и привели систему в состояние равновесия, то есть к "смерти". Этого можно избежать, если искусственно поддерживать биосистему в состоянии далёком от термодинамического равновесия.

В неравновесной термодинамике термины "сила" или "обобщённые силы" приписываются всем воздействиям или изменениям, включая обычные механические силы. Так, например, в длительном неравновесном состоянии систему может поддерживать постоянный приток и отток вещества и энергии. Поэтому в данном контексте свойства необратимости процесса и неравновесности представляют собой *две стороны одного и того же явления* физического мира.

В неравновесной системе могут возникать силы, например, за счёт протекания химических реакций, температурных и концентрационных градиентов, являющихся разностью соответствующих величин в различных участках данной системы.

Силы образуют течения, или *потоки*, которые, в конце концов, истощают силы, их породившие. Все градиенты постепенно исчезают, и система достигает окончательного состояния равновесия.

Например, температурный градиент между двумя точками предмета является источником движущей силы и порождает *поток теплоты* – перенос из горячей в холодную часть тела некоторого количества теплоты через единичную площадь в единицу времени. Этот поток теплоты увеличивает температуру холодного участка за счёт горячего и постепенно приводит систему к состоянию теплового равновесия.

Наличие сил и потоков в неравновесной системе означает, что эта система *неоднородна*, и что в ней происходят химические процессы.

Стандартным приёмом при описании неоднородных систем является разбиение системы на бесконечно малые объёмы, в каждом из которых систему можно считать однородной, при этом можно строго определить *локальные переменные* и интегральные свойства всей системы получать, суммируя по всему объёму системы.

Так, для γ -го компонента системы вводится ρ_γ – парциальная масса единицы объёма (*парциальная плотность*), при этом плотность определяется как

$$\rho = \sum_{\gamma} \rho_{\gamma}.$$

Для системы из n молей используем молярные величины:

$$s = \frac{S}{n} \text{ – молярная энтропия;}$$

$$v = \frac{V}{n} \text{ – молярный объём;}$$

$$g = \frac{G}{n} = \mu \text{ – молярная энергия Гиббса; и т. д.}$$

Тогда можно ввести локальные величины:

$$\tilde{s} = \rho s \text{ – энтропия единицы объёма (локальная энтропия);}$$

$$\tilde{u} = \rho u \text{ – внутренняя энергия единицы объёма (локальная энергия).}$$

Объём больше не является независимой переменной, поскольку

$$\rho v = 1.$$

Локальная энтропия является функцией локальной энергии и парциальных плотностей $\tilde{s} = \tilde{s}(\tilde{u}, \rho_1, \dots, \rho_\gamma)$, и эта функциональная зависимость описывается *локальным уравнением Гиббса*

$$T d\tilde{s} = d\tilde{u} - \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} d\rho_{\gamma},$$

которое является частным случаем уравнения Гиббса для молярных величин

$$du = T ds - p dv + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} dN_{\gamma},$$

где N_{γ} – масса данного компонента в одном моле вещества системы.

Общая энтропия системы может быть получена интегрированием локальной энтропии по всему объёму системы

$$S = \int_V \tilde{s}(\tilde{u}, \rho_1, \dots, \rho_\gamma) dV.$$

Свойства необратимости и неравновесности состояния выражаются термодинамически через "производство" энтропии (изменение энтропии со временем), и наша задача – связать изменение локальной энтропии во времени с силами (градиентами, сродством) и потоками, которые обеспечивают неравновесность системы.

Запишем производную по времени локальной энтропии $\tilde{s} = \tilde{s}(\tilde{u}, \rho_1, \dots, \rho_\gamma)$, как функции нескольких переменных

$$\frac{d\tilde{s}}{dt} = \left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial \tilde{u}} \right)_{\rho_1, \dots, \rho_\gamma} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} + \sum_{\gamma} \left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial \rho_\gamma} \right)_{\tilde{u}, \rho'_\gamma} \frac{\partial \rho_\gamma}{\partial t},$$

где $\rho'_\gamma \neq \rho_\gamma$ и ρ_γ – все независимые переменные, сумма которых $\sum_{\gamma} \rho_\gamma$, в отличие от закрытых систем, может не быть постоянной.

Перепишем локальное уравнение Гиббса $T d\tilde{s} = d\tilde{u} - \sum_{\gamma} \mu_\gamma d\rho_\gamma$ в

виде

$$d\tilde{s} = \frac{1}{T} d\tilde{u} - \sum_{\gamma} \frac{\mu_\gamma}{T} d\rho_\gamma.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial \rho_\gamma} \right)_{\tilde{u}, \rho'_\gamma} = \frac{\mu_\gamma}{T},$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial \tilde{u}} \right)_{\rho_1, \dots, \rho_\gamma} = \frac{1}{T}.$$

Далее, чтобы определить потоки воспользуемся соотношениями теории поля (см. п. 1.2), основанными на законе сохранения массы.

Закон сохранения массы требует, чтобы изменение во времени массы вещества в некоторой области системы (если взять единичный объём, то, фактически, это будет изменение плотности вещества)

обуславливалось только потоками вещества через границу этой области. При этом неоднородность системы, как и прежде, учитывается введением локальных переменных, использованием плотности, вместо массы, устремлением объёма V , рассматриваемой области к нулю, то есть переходом от интегральных параметров к локальным (в данной точке системы).

В этом случае закон сохранения массы связывает производную парциальной плотности данного компонента γ по времени в данной точке пространства со скалярным потоком векторного поля \vec{J}_d^γ – диффузионным потоком вещества наружу через поверхность, окружающую данную точку.

Для обеспечения локальности мы устремляем объём области под поверхностью к нулю, и получаем выражение (см. п. 1.2)

$$\frac{\partial \rho_\gamma}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_d^\gamma.$$

Таким образом, это соотношение является математической записью закона сохранения массы – в данной точке плотность вещества может уменьшиться только за счёт положительного потока вещества наружу через поверхность, замыкающую бесконечно малый объём вокруг данной точки.

Кроме потока вещества изменение плотности вещества в данной точке может происходить за счёт химических реакций, из которых образуется данный компонент (которые являются источниками данного компонента).

В этом случае необходимо добавить соответствующее слагаемое в правую часть уравнения

$$\frac{\partial \rho_\gamma}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_d^\gamma + \sum_r v_{r\gamma} v_r,$$

где v_r – скорость; $v_{r\gamma}$ – стехиометрический коэффициент γ -го компонента в r -й реакции.

Совершенно аналогично, закон сохранения энергии требует, чтобы локальное изменение энергии в данной точке (в отсутствии процессов конвекции, механической работы или любых других внешних сил) происходило только за счёт потока энергии \vec{J}_e через такую же поверхность, окружающую данную точку, поэтому запишем

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_e.$$

Если теплота – единственная форма внутренней энергии, то локальное изменение внутренней энергии связано с потоком теплоты \vec{J}_q

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_q.$$

Подставим теперь в выражение для производной по времени локальной энтропии

$$\frac{d\tilde{s}}{dt} = \left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial \tilde{u}} \right)_{\rho_1, \dots, \rho_\gamma} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} + \sum_{\gamma} \left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial \rho_\gamma} \right)_{\tilde{u}, \rho_j} \frac{\partial \rho_\gamma}{\partial t},$$

соответствующие значения из выражений

$$\left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial \rho_\gamma} \right)_{\tilde{u}, \rho_j} = \frac{\mu_\gamma}{T}, \quad \left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial \tilde{u}} \right)_{\rho_1, \dots, \rho_\gamma} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial \rho_\gamma}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_d^\gamma, \quad \frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_q,$$

получим

$$\frac{d\tilde{s}}{dt} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{J}_q - \sum_{\gamma} \frac{\mu_\gamma}{T} \operatorname{div} \vec{J}_d^\gamma = -\operatorname{div} \left(\frac{\vec{J}_q}{T} + \frac{1}{T} \sum_{\gamma} \mu_\gamma \vec{J}_d^\gamma \right) = -\operatorname{div} \vec{J}_s,$$

где

$$\vec{J}_s = \frac{\vec{J}_q}{T} + \frac{1}{T} \sum_{\gamma} \mu_\gamma \vec{J}_d^\gamma.$$

В действительности нужно учесть ещё источник энтропии за счёт необратимых процессов, введя дополнительное слагаемое σ

$$\frac{d\tilde{s}}{dt} = -\operatorname{div} \vec{J}_s + \sigma.$$

Первое слагаемое в правой части – потоковый член – дивергенция векторного поля потока энтропии \vec{J}_s , который обусловлен двумя процессами:

- 1) тепловым потоком $\frac{\vec{J}_q}{T}$;
- 2) диффузионным потоком химических веществ $\frac{1}{T} \sum_{\gamma} \mu_\gamma \vec{J}_d^\gamma$.

Второе слагаемое σ описывает интенсивность локального производства энтропии (источник энтропии), вызванного различными необратимыми процессами под действием обобщённых сил X_i , которые являются причиной появления соответствующих обобщённых потоков \vec{J}_i

$$\sigma = \sum_i J_i X_i /$$

Векторные обозначения здесь опущены, поскольку обобщённые потоки и обобщённые силы могут быть и скалярными величинами. В нашем случае в химической реакции роль обобщённой силы играет *сродство*, а роль обобщённого потока выполняет *скорость химической реакции* (см. п. 5.1)

$$-\frac{dG}{dt} = T \frac{d\tilde{s}}{dt} = Av.$$

Общее изменение энтропии системы

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial t} &= \int_V (-\operatorname{div} \bar{J}_s + \sigma) dV = -\int_{\Omega} \bar{J}_s d\bar{\Omega} + \int_V \sigma dV = \\ &= \frac{\partial_e S}{\partial t} + \frac{\partial_i S}{\partial t}\end{aligned}$$

можно представить в виде *двух слагаемых*.

Энтропия системы может изменяться как за счёт (1) потока энтропии через границу Ω системы

$$\frac{\partial_e S}{\partial t} = -\int_{\Omega} \bar{J}_s d\bar{\Omega},$$

так и за счёт (2) производства энтропии внутри системы

$$\frac{\partial_i S}{\partial t} = \int_V \sigma dV.$$

Если мы изолируем систему от внешних энтропийных потоков, то, согласно второму началу термодинамики, энтропия изолированной системы может только увеличиваться, следовательно

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial_i S}{\partial t} \geq 0$$

или $\frac{\partial_i S}{\partial t} = \int_V \sigma dV = \int_V \sum_i J_i X_i dV \geq 0$, откуда следует *условие*

$$\sum_i J_i X_i \geq 0.$$

Таким образом, *сумма всех значений* величин $J_i X_i$ не должна быть отрицательной, хотя при этом *отдельные* значения $J_i X_i$ могут быть отрицательными.

Заметим, что в литературе используют также так называемую *диссипативную функцию* Φ (или *функцию диссипации*), которая равна интенсивности производства энтропии, умноженной на температуру

$$\Phi = T\sigma.$$

Обобщённые потоки зависят от обобщённых сил (поскольку ими вызываются), и, наоборот, скорость химической реакции зависит от сродства, поток тепловой энергии – от разности температур.

Запишем в общем виде эту функциональную зависимость как

$$\begin{aligned}J_i &= J_i(X_1, \dots, X_n), \\ X_i &= X_i(J_1, \dots, J_n).\end{aligned}$$

В состоянии равновесия обобщённые силы обращаются в нуль и не вызывают никаких потоков.

Вблизи равновесия величина обобщённых сил мала и, соответственно, величина потоков тоже мала. Поэтому, разложив потоки *в ряд Тейлора*

$$J_i = J_i^{\text{равн}} + \sum_j \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_{\text{равн}} X_j + \dots,$$

мы можем ограничиться только *линейными* членами и, учитывая, что по определению $J_i^{\text{равн}} = 0$, получим соотношение

$$J_i = \sum_j \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_{\text{равн}} X_j.$$

Область применимости такого линейного подхода называется *линейной термодинамикой необратимых процессов*.

Феноменологические коэффициенты пропорциональности между обобщёнными потоками и обобщёнными силами $L_{ij} = \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_{\text{равн}}$

рассчитываются в равновесном состоянии. В линейном приближении функциональная зависимость обобщённых потоков от обобщённых сил записывается как

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j.$$

Когда $i = j$, то коэффициенты L_{ii} называются *прямыми (несопряжёнными)* коэффициентами, они отражают тот факт, что в данный поток вызывает своя же собственная сила.

Когда $i \neq j$ (два индекса различны), L_{ij} , коэффициенты называются *сопряжёнными*, и в этом случае они означают, что сила j создаёт поток i .

Примером линейного процесса является закон Ома

$$I = \frac{U}{R} = \frac{1}{R} U,$$

который в дифференциальной форме имеет вид $\vec{j} = \gamma \vec{E}$ или (поскольку $\vec{E} = -\text{grad} \varphi$ и рассматривая одномерный ток вдоль оси x)

$$j = -\gamma \frac{d\varphi}{dx},$$

где R – электрическое сопротивление проводника; γ – удельная электрическая проводимость проводника; \vec{E} – напряжённость электрического поля; I – сила электрического тока; j – плотность электрического тока; φ – потенциал электрического поля; U – напряжение.

Некоторые примеры линейных необратимых процессов вида $J = LX$ и соответствующих сопряжённых обобщённых сил и порождаемых ими обобщённых потоков приведены в таблице 9.

Если в системе действуют n сил, вызывающих n потоков, то для установления функциональной зависимости между ними нужно экспериментально определить $n \times n$ феноменологических коэффициентов.

Таблица 9 – Примеры линейных необратимых процессов

| Процесс | Поток J | Обобщённая сила X | Закон |
|---|--|--|--|
| Теплопроводность среды с коэффициентом теплопроводности λ | Плотность потока j_E тепла | Градиент температуры $\frac{dT}{dx}$ | Закон Фурье $j_E = -\lambda \frac{dT}{dx}$ |
| Диффузия частиц с коэффициентом диффузии D | Плотность потока j_m незаряженных частиц | Градиент концентрации $\frac{dc}{dx}$ | Закон Фика $j_m = -D \frac{dc}{dx}$ |
| Электродиффузия частиц с концентрацией c и подвижностью u | Плотность потока J ионов | Градиент электрохимического потенциала $\frac{d\tilde{\mu}}{dx}$ | Уравнение Теорелла $J = -cu \frac{d\tilde{\mu}}{dx}$ |
| Электрический ток в проводнике с удельной проводимостью γ | Плотность электрического тока j | Градиент электрического потенциала $\frac{d\varphi}{dx}$ | Закон Ома $j = -\gamma \frac{d\varphi}{dx}$ |
| Течение жидкости с вязкостью η через трубку с радиусом r | Объёмная скорость $Q = \frac{dV}{dt}$ течения жидкости | Градиент гидростатического давления $\frac{dp}{dx}$ | Формула Пуазейля $Q = -\frac{\pi r^4}{8\eta} \cdot \frac{dp}{dx}$ |

В действительности число независимых феноменологических коэффициентов меньше – их число может быть меньше по следующим причинам.

Во-первых, оказывает влияние симметрия системы – в случае симметричной изотропной среды каждый поток необязательно должен сопрягаться со всеми силами.

Во-вторых, справедлива **теорема Онзагера** (*Lars Onsager*) или **соотношение взаимности Онзагера** – феноменологические коэффициенты образуют симметричную матрицу, то есть

$$L_{ij} = L_{ji}.$$

В-третьих, несопряжённые (прямые) коэффициенты, у которых $i = j$, всегда положительны

$$L_{ii} > 0.$$

Действительно, рассмотрим систему, в которой есть только два потока, например, температуры q и вещества d , тогда

$$\begin{aligned} J_q &= L_{qq}X_q + L_{qd}X_d, \\ J_d &= L_{dd}X_d + L_{dq}X_q. \end{aligned}$$

Поскольку $\sum_i J_i X_i \geq 0$, то

$$\sigma = \sum_i J_i X_i = J_q X_q + J_d X_d = L_{qq}X_q^2 + (L_{qd} + L_{dq})X_q X_d + L_{dd}X_d^2 \geq 0.$$

Пусть, далее, исчезает температурный градиент, а остаётся только концентрационный, то есть $X_q = 0$, $X_d \neq 0$, тогда $\sigma = L_{dd}X_d^2 \geq 0$, следовательно, $L_{dd} > 0$. Аналогично, оставляя только температурный градиент, можно показать, что $L_{qq} > 0$. Кроме того, $(L_{qd} + L_{dq})^2 < 4L_{qq}L_{dd}$, откуда следует

$$L_{qq}L_{dd} \geq (L_{qd})^2.$$

В общем случае для линейных систем и для произвольного числа сил и потоков можно показать, что

$$L_{ii} > 0$$

и

$$L_{ii}L_{jj} \geq (L_{ij})^2.$$

Сформулируем (без доказательства) ещё несколько основных положений линейной неравновесной термодинамики неравновесных процессов.

Как уже говорилось выше, второе начало термодинамики требует выполнения условия $\sum_i J_i X_i \geq 0$, которое относится к сумме *в целом*.

Отдельные члены этой суммы могут быть отрицательными. Это означает, что отдельный, индивидуальный, независимый поток J_i с $J_i X_i < 0$ невозможен, поскольку это противоречит второму началу термодинамики. Однако, *благодаря сопряжению с другими потоками* J_j , для которых $J_j X_j > 0$, в открытой системе оказывается возможным поток, немыслимый в системе изолированной. Должно лишь выполняться условие

$$\sum_{j \neq i} J_j X_j > |J_i X_i|.$$

Сопряжение потоков определяется *отличием от нуля* недиагональных *сопряжённых* коэффициентов L_{ij} .

Например, *смесь двух газов в сосуде*, стенки у которого находятся при различных температурах, самопроизвольно разделяется так, что у горячей стенки больше содержание одного газа, у холодной – другого. Это явление называется *термодиффузией*. Поток вещества идёт в направлении, *противоположном* направлению падения концентрации, так как он *сопряжён* с потоком теплоты, идущим от горячей стенки к холодной. Дефицит энтропии в одном процессе перекрывается её избыточным производством в другом.

Мы видим, что производство энтропии в открытой системе в принципе обеспечивает протекание процессов, невозможных в изолированных системах. Это принципиально важно для понимания эндергонических процессов в биосистемах.

Сопряжение химических реакций в открытой системе делает возможным протекание эндергонических реакций (реакций при которых

возрастает свободная энергия системы), которые запрещены в изолированных системах.

Например, образование каждой пептидной связи при синтезе белка происходит с выделением одной молекулы воды. Так как в клетке вода содержится в избытке, то должна преобладать обратная реакция – реакция гидролиза пептидных связей. Синтез полипептидной цепи становится возможным благодаря сопряжению реакции синтеза с экзергонической реакцией расщепления (гидролиза) АТФ и функция диссипации в целом положительна.

Сопряжение эндергонических процессов с гидролизом АТФ имеет общее значение в биологии. Посредством сопряжения реализуется универсальная роль АТФ как донора свободной энергии, необходимой для протекания эндергонических процессов. Если бы клетки и организмы были изолированными системами, АТФ не могла бы играть этой роли.

Неравновесная термодинамика уже в линейном приближении доказывает возможность протекания в открытых системах процессов, запрещённых в изолированных системах. Это имеет фундаментальное значение для биологии.

Принцип Кюри-Пригожина (*Pierre Curie, Илья Романович Пригожин*). Потоки и силы могут быть как скалярными, так и векторными. В изотропной системе (в системе, свойства которой одинаковы во всех направлениях) на сопряжение потоков накладывается ограничение, известное как принцип Кюри-Пригожина, смысл которого заключается в следующем:

Невозможно сопряжение между скалярными потоками (например, химические реакции) и векторными потоками (например, потоки вещества, тепловые потоки) – скаляр не может быть причиной вектора и вектор – скаляра (сила не может быть причиной потока, имеющего другую тензорную размерность).

Другая формулировка этого принципа: *внешние воздействия, вызывающие различные явления, не могут обладать более высокой симметрией, чем порождаемый ими эффект.*

Принцип Кюри-Пригожина справедлив и для случая анизотропной системы, имеющей в состоянии равновесия центр симметрии. Во всех остальных случаях *анизотропии*, а также в *нелинейной* области (когда отклонения системы от состояния равновесия нельзя считать малыми и нельзя пренебрегать нелинейными членами ряда Тейлора), когда свойство изотропии исчезает, независимо от структуры среды при равновесии, принцип Кюри-Пригожина *неприменим*.

Теорема Пригожина. Открытая система может находиться в *стационарном*, хотя и неравновесном состоянии. В этом состоянии продукция энтропии внутри системы в точности компенсируется оттоком энтропии в окружающую среду, так что суммарная энтропия системы не меняется

$$dS = d_e S + d_i S = 0.$$

Такое стационарное состояние называется *состоянием проточного равновесия*.

Наглядная модель такого состояния представлена на рисунке 33.

Уровень жидкости в верхнем сосуде установится в некотором положении, определяемом тем, насколько открыты краны, соединяющие сосуды. Изменяя повороты кранов можно установить новые уровни жидкости – новое стационарное состояние проточного равновесия.

Стационарное состояние открытой системы реализуется, если на систему наложены ограничения, фиксирующие постоянные значения *части* обобщённых сил, а остальные обобщённые силы могут меняться.

Например, пусть в системе действуют две обобщённые силы X_1 и X_2 , первая из которых фиксирована $X_1 = \text{const}$ (например, первая сила – это фиксированный градиент температур, который не меняется).

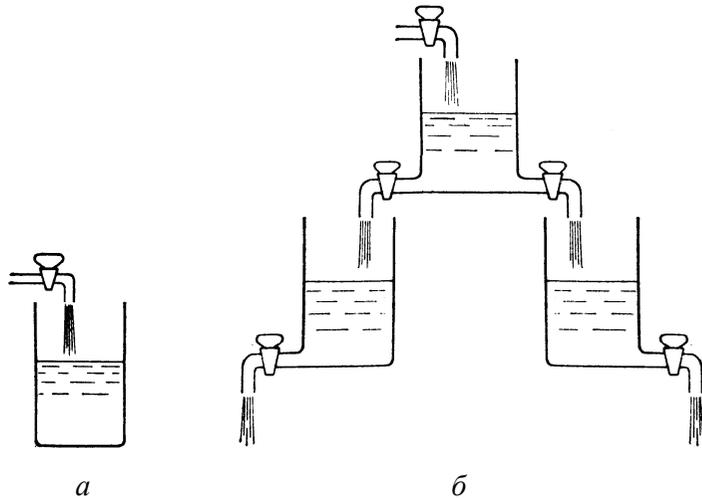


Рисунок 33 – Модель, иллюстрирующая состояние проточного равновесия открытой системы: *a* – закрытая система; *б* – модель открытой системы

Как было показано выше, производство энтропии описывается соотношением

$$\sigma = \sum_i J_i X_i = J_1 X_1 + J_2 X_2 = L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2.$$

Поскольку $L_{22} > 0$, то вторая производная по X_2 (при $X_1 = \text{const}$)

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial X_2^2} = 2L_{22} > 0.$$

Следовательно, в стационарном состоянии выполняется **теорема Пригожина** – в стационарном состоянии, близком к равновесию, продукция энтропии σ минимальна.

Теорема Пригожина справедлива *только* в пределах применимости линейной неравновесной термодинамики.

5.3. СОПРЯЖЕНИЕ ПОТОКОВ В БИОМЕМБРАНАХ

Организм, клетка – это химические машины, функционирующие в результате химических реакций и переноса вещества между клеткой и окружающей средой, а также внутри клетки. Перенос имеет определённое направление, перпендикулярное к внешней клеточной и внутриклеточным биомембранам.

Поток вещества есть вектор. В то же время скорость химической реакции – скаляр. Прямое сопряжение скалярного и векторного процессов в изотропной среде невозможно в силу принципа Кюри – Пригожина. Однако биомембраны являются *принципиально анизотропными системами*, построенными из молекул, лишённых плоскости и центра симметрии. Именно анизотропность мембран позволяет сопрягать скалярные и векторные процессы – процессы переноса вещества с химическими реакциями.

Наличие мембран обеспечивает *прерывистость биосистем*. Биомембрана является той перегородкой, которая позволяет поддерживать разность параметров среды по разные стороны мембраны, обеспечивая скачок какого-либо параметра системы (например, концентрации какого-либо компонента или электрического потенциала) на мембране.

Рассмотрим сначала пример, в котором водный раствор сахарозы находится в двух отсеках *A* и *B*, разделённых мембраной *M* (рисунок 34). Мембрана частично проницаема для молекул сахарозы и полностью проницаема для молекул воды (растворителя). В результате через мембрану устанавливаются два потока – сахарозы J_C и воды J_B . Диссипативная функция для этих двух потоков

$$T\sigma = J_C X_C + J_B X_B.$$

В изотермических условиях движущая сила для обоих потоков имеет вид

$$X = \tilde{v}\Delta p + \Delta\mu,$$

где Δp – разность гидростатических давлений в двух отсеках;

$\Delta\mu$ – разность химических потенциалов вещества по обе стороны мембраны, \tilde{v} – парциальный молярный объём вещества.

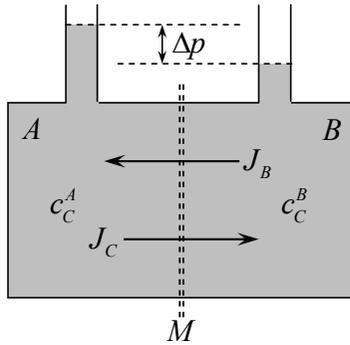


Рисунок 34 – Пассивный транспорт веществ через мембрану M

В изотермических условиях движущая сила для обоих потоков имеет вид

$$X = \tilde{v}\Delta p + \Delta\mu,$$

где Δp – разность гидростатических давлений в двух отсеках, $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов вещества по обе стороны мембраны, \tilde{v} – парциальный молярный объём вещества.

Тогда

$$T\sigma = J_C(\tilde{v}_C\Delta p + \Delta\mu_C) + J_B(\tilde{v}_B\Delta p + \Delta\mu_B)$$

или

$$\begin{aligned} T\sigma &= J_C\tilde{v}_C\Delta p + J_B\tilde{v}_B\Delta p + J_C\Delta\mu_C + J_B\Delta\mu_B = \\ &= (J_C\tilde{v}_C + J_B\tilde{v}_B)\Delta p + J_C\Delta\mu_C + J_B\Delta\mu_B. \end{aligned}$$

Разность химических потенциалов $\Delta\mu_C$ связана с осмотическим давлением $\Delta\pi$, которое компенсирует разницу в концентрациях растворов по обе стороны мембраны.

Согласно закону Вант-Гоффа (*Jacobus Henricus van't Hoff*)

$$\Delta\pi = RT(c_C^A - c_C^B) = RT\Delta c_C.$$

Для химического потенциала

$$d\mu = d\mu^0 + RT d(\ln c) = RT \frac{dc}{c},$$

при $d\mu^0 = 0$. Для рассматриваемого примера представим $\Delta\mu_C$ через небольшое приращение химического потенциала

$$\Delta\mu_C = RT \frac{dc_C}{\bar{c}_C},$$

где \bar{c}_C – средняя концентрация сахарозы в системе

$$\bar{c}_C = \frac{1}{2}(c_C^A + c_C^B).$$

Следовательно,

$$\Delta\mu_C = \frac{\Delta\pi}{\bar{c}_C}.$$

Связь двух сопряжённых потоков, растворённого вещества и растворителя, подчиняется уравнению Гиббса–Дюгема (*Josiah Willard Gibbs, Pierre Duhem*)

$$\bar{c}_C\Delta\mu_C + \bar{c}_B\Delta\mu_B = 0.$$

Следовательно,

$$\Delta\mu_B = -\frac{\bar{c}_C}{\bar{c}_B}\Delta\mu_C = -\frac{\bar{c}_C}{\bar{c}_B} \cdot \frac{\Delta\pi}{\bar{c}_C} = -\tilde{v}_B\Delta\pi.$$

С учётом этого диссипативная функция имеет вид

$$\begin{aligned} T\sigma &= (J_C\tilde{v}_C + J_B\tilde{v}_B)\Delta p + J_C \frac{\Delta\pi}{\bar{c}_C} - J_B\tilde{v}_B\Delta\pi = \\ &= (J_C\tilde{v}_C + J_B\tilde{v}_B)\Delta p + \left(\frac{J_C}{\bar{c}_C} - J_B\tilde{v}_B \right) \Delta\pi. \end{aligned}$$

Таким образом, диссипативная функция представлена новыми обобщёнными силами (Δp и $\Delta\pi$) и новыми потоками

$$\begin{aligned} J_p &= J_C\tilde{v}_C + J_B\tilde{v}_B, \\ J_D &= \frac{J_C}{\bar{c}_C} - J_B\tilde{v}_B, \end{aligned}$$

где J_p – объёмный поток; J_D – диффузионный поток. Теперь

$$T\sigma = J_p\Delta p + J_D\Delta\pi.$$

Для сопряжённых потоков J_p и J_D в соответствии с уравнениями $J_i = \sum_j L_{ij}X_j$ запишем

$$\begin{aligned} J_p &= L_{pp}\Delta p + L_{pD}\Delta\pi, \\ J_D &= L_{Dp}\Delta p + L_{DD}\Delta\pi. \end{aligned}$$

Определим смысл феноменологических коэффициентов.

Во-первых, рассмотрим ситуацию, когда концентрация сахарозы одинакова по обе стороны мембраны $c^A = c^B$. При этом $\Delta\pi = 0$. Следовательно,

$$\begin{aligned} J_p &= L_{pp}\Delta p, \\ J_D &= L_{Dp}\Delta p. \end{aligned}$$

Таким образом, разница в гидростатическом давлении вызывает объёмный поток J_p и добавочный диффузионный поток J_D , который приводит к перераспределению сахарозы.

Это явление называется *ультрафильтрация*, а коэффициент L_{Dp} называется *коэффициентом ультрафильтрации*.

Во-вторых, рассмотрим случай, когда гидростатическое давление одинаково по обе стороны мембраны, то есть $\Delta p = 0$, тогда

$$\begin{aligned} J_p &= L_{pD}\Delta\pi, \\ J_D &= L_{DD}\Delta\pi. \end{aligned}$$

Коэффициент L_{DD} называется коэффициентом проницаемости вещества через мембрану. Добавочный объёмный поток J_p называется *осмотическим* потоком, а коэффициент L_{pD} – коэффициентом *осмотического* потока. Используя соотношение взаимности Онзагера $L_{ij} = L_{ji}$, получим связь между потоками

$$L_{Dp} = \left(\frac{J_D}{\Delta\pi} \right)_{\Delta p} = L_{pD} = \left(\frac{J_p}{\Delta p} \right)_{\Delta\pi}.$$

Теперь рассмотрим ситуацию, когда объёмный поток $J_p = 0$. Тогда

$$L_{pp}\Delta p = -L_{pD}\Delta\pi.$$

Введём новую постоянную κ , которая называется *коэффициентом отражения* (константой Ставермана)

$$\kappa = -\frac{L_{pD}}{L_{pp}}.$$

Коэффициент отражения κ зависит от свойств мембраны. Запишем объёмный поток с учётом κ

$$J_p = L_{pp}(\Delta p - \kappa\Delta\pi).$$

Рассмотрим две гипотетические крайние ситуации. Если $\kappa=1$, то растворённое вещество совсем не проникает через мембрану (полностью "отражается" от мембраны), тогда

$$J_p = L_{pp}(\Delta p - \Delta\pi).$$

Если $\kappa=0$, то мембрана полностью проницаема и

$$J_p = L_{pp}\Delta p.$$

Коэффициент отражения κ показывает механизм переноса вещества через мембрану. Он равен нулю в случае, если $L_{pD}=0$, а это означает, что нет сопряжения между потоками J_p и J_D – перенос растворителя происходит независимо от переноса растворённого вещества. В реальных ситуациях $\kappa \leq 1$ и $L_{pD} \neq 0$, что указывает на связь между потоками J_p и J_D . Это существенное обстоятельство, которое часто игнорируется, когда (ошибочно) рассматривают процессы переноса воды и веществ в клетку независимо. Только применение положений линейной неравновесной термодинамики и использование соотношения взаимности Онзагера к явлениям переноса через клеточную мембрану позволяют количественно верно описывать транспорт веществ в клетку.

Следует также помнить, что биологические мембраны *принципиально* отличаются от искусственных небологических полупроницаемых мембран (например, пористых резиновых перегородок, разделяющих две жидкие фазы) существованием процессов *облегчённого* и *активного* транспорта, которые можно описать, только используя методы неравновесной термодинамики.

Например, белок Na^+/K^+ -АТФаза обеспечивает одновременный перенос ионов натрия и калия через мембрану. Мы можем выделить "обменную" силу

$$X_{\text{обм}} = \Delta\mu_{\text{Na}^+} - \Delta\mu_{\text{K}^+},$$

которая описывает общий ионный обмен через мембрану. Суммарный обменный поток $J_{\text{обм}}$ обозначает, что ионы K^+ обмениваются на ионы Na^+ .

Остальные (*r, rest*) сопряжённые силы X_r обеспечивают химические потоки J_r . Тогда производство локальной энтропии внутри мембраны

$$\sigma = X_{\text{обм}}J_{\text{обм}} + X_rJ_r$$

и, соответственно, в линейном приближении

$$\begin{aligned} J_{\text{обм}} &= L_{11}X_{\text{обм}} + L_{12}X_r, \\ J_r &= L_{21}X_{\text{обм}} + L_{22}X_r. \end{aligned}$$

По определению в активном транспорте поток $J_{\text{обм}}$ направлен против действия сил $X_{\text{обм}}$. Это возможно только тогда, когда коэффициенты $L_{12} = L_{21}$ не равны нулю. Действительно, согласно условию $L_{ii} > 0$ коэффициент L_{11} должен быть положительной величиной. Следовательно, если $L_{12} = 0$, то из $J_{\text{обм}} = L_{11}X_{\text{обм}} + L_{12}X_r$ следует, что $J_{\text{обм}}$ и $X_{\text{обм}}$ должны иметь одинаковый знак, и активный транспорт становится невозможным. Если же сопряжённый член $L_{12}X_r$ принимает отрицательные значения, направление потока $J_{\text{обм}}$ обращается против силы $X_{\text{обм}}$.

Из уравнения $\sigma = X_{\text{обм}}J_{\text{обм}} + X_rJ_r$ видно, что активный транспорт вносит отрицательный вклад в производство энтропии, уменьшая её значение. Без сопряжения потоков и сил различного рода процессы, приводящие к понижению значения энтропии, были бы невозможны.

Рассмотрим два процесса, которые протекают в везикулах, содержащих протонный насос (H^+ -АТФазу): J_{H} – поток протонов H^+ и J_{p} – гидролиз АТФ, которые представим в виде

$$J_H = L_{HH}X_H + L_{HP}X_P,$$

$$J_P = L_{PH}X_H + L_{PP}X_P,$$

где $X_H = \Delta\mu_{H^+}$; $L_{PH} = L_{HP}$; X_P – изменение свободной энергии при расщеплении АТФ. Химическая энергия гидролиза АТФ $J_P X_P$ трансформируется в энергию транспорта протонов $J_H X_H$.

Введём коэффициент трансформации η , который при условии $\Phi = J_H X_H + J_P X_P \geq 0$ равен

$$\eta = -\frac{J_H X_H}{J_P X_P} = 1 - \frac{\Phi}{J_P X_P}.$$

Если определить безразмерную величину $q = \frac{L_{HP}}{\sqrt{L_{HH}L_{PP}}}$ – степень сопряжения, для которой $-1 < q < 1$ (при $q = 1$ химическая энергия трансформируется в другой вид энергии на 100%), то можно показать, что максимальный коэффициент трансформации равен

$$\eta_{\max} = \frac{q^2}{(1 + \sqrt{1 - q^2})^2}.$$

В любой системе есть потери энергии, следовательно, величина q должна быть меньше 1.

Если увеличивается X_H , то при наличии транспорта протонов значение η уменьшается. В то время как в *закрытых* системах коэффициент сопряжения между обычными реакциями выражается *целыми* числами, в *открытых* системах, например, в случае окислительного фосфорилирования в биомембранах, сопряжение между процессами потребления кислорода и фосфорилирования выражается *дробным* числом.

Как уже говорилось выше, любая открытая система вообще (и биомембрана в частности) может находиться в *стационарном*, хотя и *неравновесном* состоянии.

Это состояние характеризуется постоянным значением энтропии. Живой организм существует в этом состоянии при условии, что при изменении одних параметров другие сохраняют постоянное значение.

В нашем примере диссипативная функция с учётом $L_{12} = L_{21}$ будет равна

$$\Phi = J_1 X_1 + J_2 X_2 = L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2^0 + L_{22} (X_2^0)^2,$$

где сила X_2 обозначена через фиксированное значение $X_2^0 = \text{const}$. Дифференцируем это выражение по X_1

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial X_1}\right)_{X_2} = 2(L_{11} X_1 + L_{12} X_2^0) = 0.$$

Следовательно, $X_1 = -\frac{L_{12}}{L_{11}} X_2^0$ и $\Phi = \frac{L_{11} L_{22} - L_{12}^2}{L_{11}} (X_2^0)^2$ представляют

собой постоянные величины, пропорциональные X_2^0 . Иными словами, в стационарном состоянии, близком к равновесию, изменение энтропии минимально. Это состояние подобно равновесному состоянию в закрытых системах. Как уже отмечалось, за счёт сопряжения различных потоков могут протекать процессы, характеризующиеся отрицательным изменением энтропии в других потоках.

Это явление компенсации потока с отрицательной энтропией является одним из необходимых условий обеспечения жизнедеятельности организма.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие функции называются термодинамическими потенциалами?
2. Что называется характеристической функцией?
3. Какие термодинамические параметры называются естественными переменными?
4. Что называется химическим потенциалом данного компонента?

5. Выразите свободную энергию Гиббса через внутреннюю энергию и энтропию.
6. Выразите свободную энергию Гиббса через энтальпию и энтропию.
7. Выразите свободную энергию Гиббса через свободную энергию Гельмгольца.
8. В чем отличие химического и электрохимического потенциалов?
9. Запишите выражение для изменения энтропии в открытой системе с учётом обмена энергией с внешней средой.
10. Почему подходы равновесной термодинамики не применимы для описания биосистем?
11. Что даёт переход к локальным переменным при описании биосистем?
12. Что такое обобщённые силы и обобщённые потоки?
13. Как выражается интенсивность локального производства энтропии в данной точке системы через обобщённые силы и обобщённые потоки.
14. Приведите примеры линейных необратимых процессов.
15. Запишите соотношение взаимности Онзагера.
16. Сформулируйте принцип Кюри-Пригожина.
17. Какое состояние называется состоянием проточного равновесия?
18. Сформулируйте теорему Пригожина.
19. Почему на биомембранах не выполняется принцип Кюри-Пригожина?
20. В чем принципиальное отличие биологических мембран от искусственных небиологических полупроницаемых мембран?
21. Приведите пример сопряжения потоков в биомембранах.
22. Что такое ультрафильтрация и коэффициент ультрафильтрации?

Глава 6

МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОФИЗИКА

6.1. ВИДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИОМАКРОМОЛЕКУЛАХ

Природные биомолекулы сконструированы так, чтобы быть стабильными на протяжении биологически *необходимого* промежутка времени. Большинство ферментов в живой клетке функционируют *всего несколько секунд*, и крайне редко создаются ферменты для работы в течении более чем одного года. Биомолекулярные комплексы собираются быстро, используются для специальных задач, а затем разбираются, обеспечивая тем самым клетку исходными материалами для строительства новых структур. Правилom является планируемая при сборке пригодность для утилизации.

Для синтеза объектов с такими свойствами идеальными являются органические молекулы на основе углерода. Органические молекулы обеспечивают большой *набор взаимодействий* в водном окружении. Они *стабильны* при физиологических температурах, но ковалентные связи в них не слишком прочные, что позволяет осуществлять быструю перестройку молекул в течение секунд. Комбинируя *углерод* с несколькими другими атомами – *кислородом, водородом, азотом, серой, фосфором* – можно синтезировать бесконечное разнообразие молекул с различными химическими свойствами.

Структуру и свойства органических молекул можно понять, используя *простую эмпирическую модель*, которую химики и биологи используют уже много десятилетий. Это, конечно, не то полное описание, которое обеспечивает квантовая механика, но этого достаточно для понимания тех исходных взаимодействий, которые и формируют форму, и стабилизируют биомолекулы.

Такое упрощённое описание включает *три основных модели*.

Во-первых, *ковалентное* связывание соединяет атомы, формируя стабильные структуры с определённой геометрией.

Во-вторых, несколько типов *нековалентных* сил контролируют взаимодействия внутри молекул и между молекулами.

И, в-третьих, особые *свойства воды* кардинально модифицируют форму и стабильность молекул.

Характерная энергия различных взаимодействий приведена в таблице 10.

Таблица 10 – Энергия взаимодействий в макромолекулах

| | кДж/моль |
|-----------------------------------|----------|
| Ковалентная связь | > 200 |
| Ван-дер-ваальсовы силы | 1–13 |
| Водородная связь | 5–40 |
| Электростатические взаимодействия | 5–35 |
| Гидрофобные взаимодействия | 8–13 |
| Средняя тепловая энергия при 37°C | 2,5 |

На рисунке 35 в качестве примера приведена схема молекулы *инсулина*. Трёхмерная структура этой молекулы стабилизирована широким набором различных взаимодействий. Ковалентные связи, изображённые на схеме цилиндрами (2), связывают атомы молекулы.

В водном окружении белковая цепь сворачивается так, чтобы спрятать гидрофобные участки (1) внутрь глобулы, а гидрофильные заряженные аминокислоты (4) оказались на поверхности молекулы, где они взаимодействуют с молекулами воды. Прочность глобулы увеличивают водородные связи между различными участками молекулы. Пунктиром (3) показаны водородные связи, формирующие α -спираль.

Особенности ковалентных связей в биомолекулах. Самыми сильными взаимодействиями в биомолекулах являются ковалентные связи, которые образуются между атомами благодаря квантово-механическому

обобществлению электронов. При физиологических температурах ковалентные связи стабильны. Для того, чтобы их сформировать или разорвать, требуется *значительная энергия*.

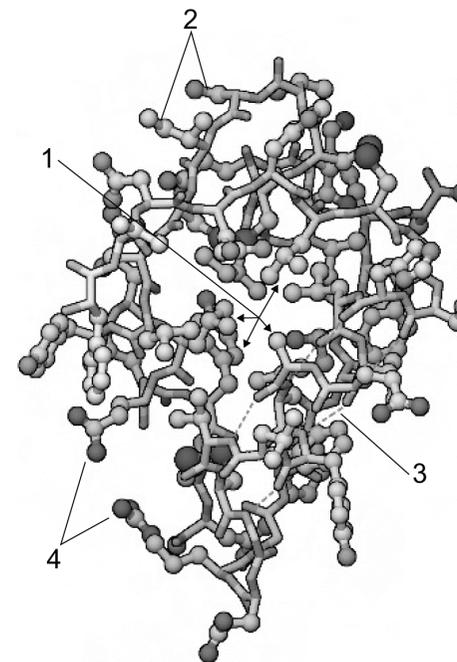


Рисунок 35 – Физические взаимодействия в молекуле инсулина: 1 – гидрофобные аминокислоты (гидрофобный эффект); 2 – ковалентные связи; 3 – водородные связи; 4 – заряженные аминокислоты (электростатические взаимодействия)

Прочность большинства органических материалов определяется именно ковалентными связями. Например, шёлк формируется многими длинными нитями (цепочками) ковалентно связанных атомов, сплетёнными в жгуты. Прочность шёлка определяется этими ковалентными связями. Эластичность шёлка является следствием того, что отдельные одномерно связанные нити легко скользят друг относительно друга, поскольку они не связаны ковалентно между собой. Если же сформировать *трёхмерную* систему ковалентных связей, такую,

как в углеродной решётке алмаза, образуется самый прочный из минералов, который выдерживает максимальные нагрузки, приложенные в любом направлении.

Ковалентные связи *жёсткие* и *направленные*. Геометрия ковалентных связей определяется квантово-механическим распределением электронной плотности в атомах. Для описания структурных свойств большинства органических молекул пользуются наглядными моделями ковалентных связей, в основе которых, конечно же, лежит строгое квантово-механическое описание межатомных взаимодействий. Эти модели сродни тем шаро-стержневым конструкторам, из которых собирают объёмные модели молекул. Однако для более глубокого понимания природы ковалентных связей и при попытках встраивания в органические молекулы более экзотических атомов необходимо более детально изучать квантовую механику и квантовую химию.

В первом приближении, органические молекулы могут быть собраны из атомов, используя соответствующее число и геометрию связей, показанную на рисунке 36.

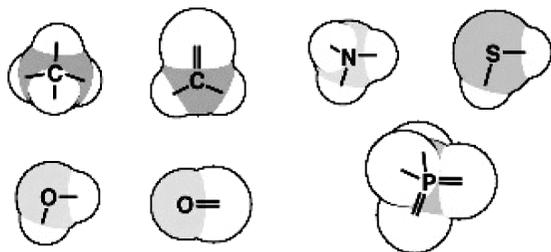


Рисунок 36 – Схемы ковалентных связей в органических молекулах атомов серы, азота, фосфора, углерода и кислорода

Атомы *углерода* (C) образуют *четыре* связи с окружающими атомами, формируя тетраэдрические структуры. В некоторых соединениях углерод способен образовывать две (или даже три) связи с одним атомом, образуя двойную связь. *Кислород* (O) образует две связи под углом порядка 100° или двойную связь с одним атомом. *Азот* (N) образует три связи. *Сера* (S) образует две связи. *Фосфор* (P) в

биомолекулах участвует в составе фосфатной группы, в которой он окружён четырьмя атомами кислорода.

Используя эти простые модели можно "собрать" огромное количество разнообразных молекул. Более того, эти правила конструирования молекул настолько универсальны, что для исследования свойств органических молекул вполне пригодны даже пластиковые шаро-стержневые модели. Однако, конструируя новую молекулу, необходимо всё же сначала ознакомиться с теми молекулами, которые уже созданы природой, чтобы не тратить силы на выдумывание нестабильных образований.

Стабильные органические молекулы, как правило, имеют *углеродный скелет*, а присоединённые атомы азота и кислорода, как правило, пространственно разнесены и не соединены друг с другом ковалентно. Кроме того, обычно менее стабильными являются молекулы, в которых сильно *искажена* нормальная геометрия атомных орбиталей, например, такой является треугольная молекула из трёх атомов углерода. Геометрия взаимодействий посредством ковалентных связей чётко определена и относительно жёстка. Длина связей варьируется *только на доли ангстрема*, а вариации углов между двумя связями редко превышают несколько градусов.

В то же время, для многих типов связей разрешено *вращение* вокруг связей. Вообще говоря, хотя такое движение, как и всё в квантовом мире, является последовательными перескоками системы из одного состояния в другое, но, поскольку барьеры при таких перескоках малы, то в молекулярной биофизике *одиночные связи принято рассматривать как оси вращения*. Однако двойные и тройные связи, при образовании которых обобществляются дополнительные электроны, являются жёсткими.

В действительности всё не так просто. Вышеперечисленные простые правила должны быть скорректированы с учётом явлений *гибридизации* и *резонансов*, которые объясняют некоторые необычные аномалии. Классическим примером является *бензол* (рисунок 37). По нашим правилам его шестиугольное "кольцо" следовало бы изображать

как попеременное чередование одиночной и двойной связей между углеродами.

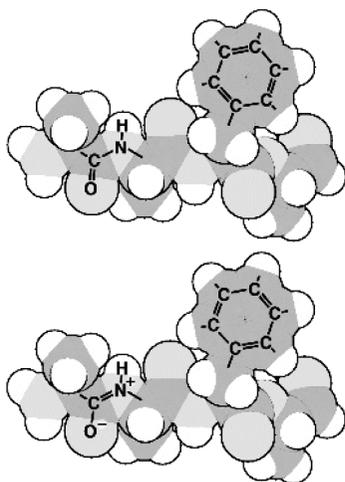


Рисунок 37 – Образование жёстких плоских молекулярных структур вследствие формирования резонансов

Очевидно, что возможны *два* представления. Однако исследования показывают, что все связи в бензольном кольце тождественны, и в действительности картина связей есть "среднее арифметическое" двух экстремальных случаев, показанных на рисунке 37, то есть образуется так называемый "резонанс", охватывающий все шесть атомов углерода.

Резонансы существенно снижают гибкость молекулярных связей. Примером этого является *пептидная связь* (рисунок 38).

Вследствие *гибридизации* вся пептидная группа является *жёстким* образованием, лежащим в одной плоскости, хотя могло бы показаться, что в ней возможно вращение вдоль HN-CO связи.

Наглядно этот процесс можно представить как "перенос" электрона с азота на кислород, при котором вместо одинарной HN-CO связи формируется двойная (рисунки 37, 38).

В действительности электронная структура опять-таки соответствует промежуточному между этими крайностями состоянию, она имеет

характер *резонанса*, охватывающего все четыре атома пептидной группы и обеспечивающего её жёсткость, как если бы все связи имели свойства двойных. В результате пептидная цепь может относительно свободно вращаться только относительно А ($\text{C}_\alpha\text{-N}$) и В ($\text{C}_\alpha\text{-C}$) связей α -углеродов (рисунок 38).

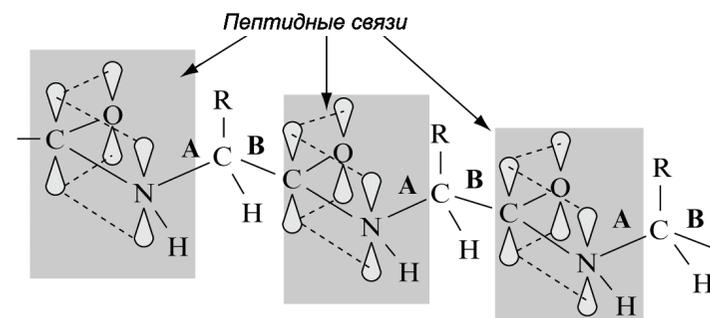


Рисунок 38 – Резонансы в пептидной связи

Особенности нековалентных взаимодействий. Нековалентные взаимодействия являются определяющими в формировании функциональной структуры биомолекул и клеточных компонентов. Силы нековалентных межмолекулярных взаимодействий являются короткодействующими – они проявляются на расстояниях менее 10^{-9} м. Нековалентные взаимодействия подразделяют на

- 1) электростатические (или ионные) взаимодействия;
- 2) ван-дер-ваальсовы силы;
- 3) водородную связь;
- 4) гидрофобные силы.

Электростатические силы обеспечивают взаимодействие между полностью или частично заряженными функциональными группами.

Взаимодействие заряженных атомов или функциональных групп характеризуется электростатическим потенциалом, вид которого задаётся уравнением

$$U(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q_i q_j}{R_{ij}},$$

где q_i, q_j – величины взаимодействующих зарядов i и j ; R_{ij} – расстояние между зарядами; ϵ – диэлектрическая проницаемость, зависящая от поляризуемости атомов и их взаимного расположения, характерное значение которой, например, для белков обычно принимают равным $\epsilon = 3,5$.

Электростатическое взаимодействие между атомами, имеющими *нескомпенсированный* электрический заряд, играет важную роль в стабилизации биомолекул, определяет их биохимические свойства и является важнейшим дальнедействующим взаимодействием (рисунок 39).

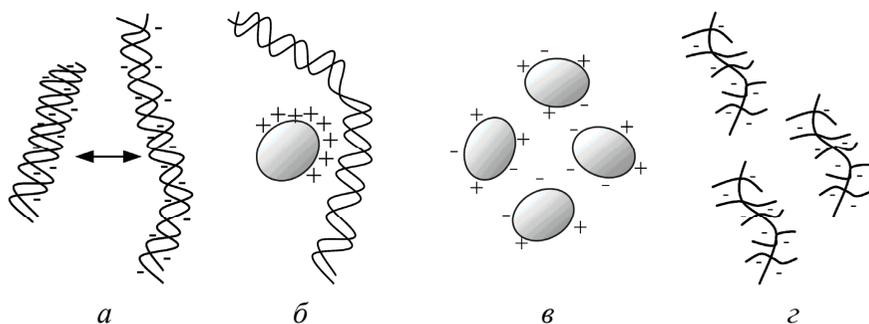


Рисунок 39 – Схемы электростатических взаимодействий в молекулярных системах: *a* – нуклеиновые кислоты; *b* – белки и нуклеиновые кислоты; *v* – агрегация белков; *z* – агрегация протеогликанов

Электростатические силы используются как на *малых* расстояниях для связывания атомных групп, так и на *больших* расстояниях, для притяжения или отталкивания необходимых молекул. Они *не являются направленными* и действуют симметрично во всех направлениях от заряженного центра.

Выделим некоторые виды электростатических взаимодействий, общих для всех биообъектов.

1. *Солевые мостики*, образующиеся между органическими группами, несущими формальный заряд (в этом они подобны ионным

связям в кристаллах неорганических солей). Солевые мостики характерны для поверхностей белков, где они *стабилизируют* структуры. Когда требуются дополнительные силы, в белки встраиваются заряженные сульфатные или фосфатные группы.

2. Белки часто включают в себя *ионы металлов* – от лёгкого магния до тяжёлых железа и кобальта – для стабилизации структуры или для выполнения специфических химических функций.

Часто ионы должны быть помещены в специфические химические "контейнеры", которые обеспечивают необходимую ориентацию иона и использование нужного электронного состояния иона.

Интенсивность электростатических взаимодействий снижается за счёт диэлектрического эффекта, который зависит от того, какие атомы расположены между заряженными атомами и вокруг них.

Вода является сильным диэлектриком, сильно уменьшая электростатическое взаимодействие ионов. Белки, напротив, являются слабыми диэлектриками.

Молекулы воды являются диполями – атом кислорода несёт избыточный отрицательный заряд, а два атома водорода – избыточный положительный. Когда ионы помещаются в водный раствор, окружающие молекулы воды разворачиваются. Это снижает воздействие данного иона на другие ионы, снижая силу электростатических взаимодействий в 81 раз. Атомы в белках более фиксированы и не могут совершать такую динамическую реорганизацию.

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. *Ван-дер-ваальсовы взаимодействия* представляют собой силу притяжения, имеющую квантово-механическое происхождение, действующую между любыми двумя молекулами и обусловленную взаимодействиями между осциллирующими диполями. Это взаимодействие открыл в 1869 году голландский физик Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс (*Johannes Diderik van der Waals*).

В зависимости от того, обладает ли взаимодействие молекулы электрическим дипольным моментом, или последнее возникает

вследствие поляризации оболочек, существуют различные типы ван-дер-ваальсовых сил:

- 1) диполь-дипольное взаимодействие полярных молекул;
- 2) индукционное взаимодействие диполя полярной молекулы с индуцированным диполем другой молекулы;
- 3) дисперсионное взаимодействие индуцированных диполей двух молекул.

Диполь-дипольное взаимодействие дипольного момента полярной молекулы с электрическим полем, создаваемым другой полярной молекулой, может иметь характер притяжения (рисунок 40(а)) или отталкивания (рисунок 40(б)) в зависимости от взаимной ориентации диполей. Таким образом, диполь-дипольное взаимодействие приводит к *ориентационной упорядоченности* молекул. С другой стороны, *тепловое движение молекул разупорядочивает* ориентацию молекул.

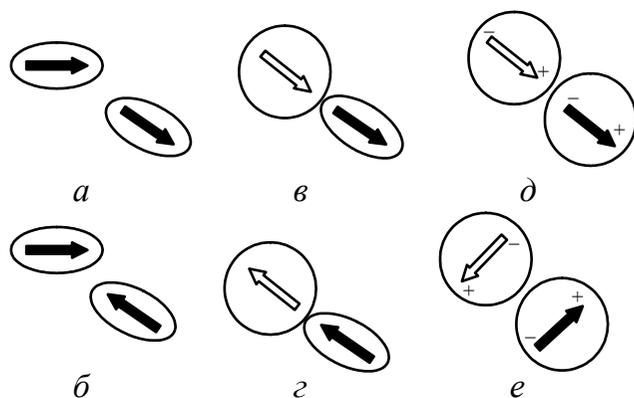


Рисунок 40 – Схема ван-дер-ваальсовых взаимодействий: а,б – диполь-дипольное взаимодействие; в,г – индукционное взаимодействие; д,е – дисперсионное взаимодействие

Усредняя энергию взаимодействия двух диполей по всем возможным взаимным ориентациям с учётом теплового движения, можно

получить выражение для средней энергии взаимодействия двух молекул с постоянными дипольными моментами μ_1 и μ_2 , находящихся на расстоянии R друг от друга

$$U_{dd}(R) = -\frac{2}{3k_B T} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6},$$

где k_B – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

Индукционное взаимодействие возникает тогда, когда молекула, обладающая постоянным дипольным моментом (рисунок 40(в,г), чёрная стрелка), наводит в другой молекуле, неполярной или полярной, так называемый *индуцированный дипольный момент* (рисунок 40(в,г), светлая стрелка).

Взаимодействие постоянного диполя одной молекулы и наведённого им диполя второй понижает потенциальную энергию системы на величину, называемую энергией индукционного взаимодействия

$$U_{ind}(R) = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6},$$

где α – поляризуемость молекулы, в которой индуцируется диполь.

Индукционное взаимодействие *не зависит от температуры*, так как ориентация наведённого диполя не может быть произвольной, она однозначно определяется направлением постоянного диполя. Индукционное взаимодействие существенно только для молекул со значительными поляризуемостями.

Дисперсионное взаимодействие индуцированных диполей характерно для атомов и молекул, у которых нет не только дипольного, но и квадрупольного, октупольного и других электрических моментов. *Осцилляция электронного облака* молекулы позволяет рассматривать её как частицу, имеющую *мгновенный дипольный момент*, который постоянно меняет свою величину и направление.

Предположим, что в данный момент времени (рисунок 40(д)) электронная конфигурация молекулы соответствует мгновенному диполю, μ_1 представленному темной стрелкой. Этот диполь поляризует другую молекулу и индуцирует в ней мгновенный диполь μ_2 , изображённый светлой стрелкой. Взаимодействие диполей обеспечивает притяжение молекул.

Хотя направление диполя в первой молекуле будет продолжать изменяться, индуцированный диполь во второй молекуле будет *подстраиваться* под эти изменения (рисунок 40(е)), и *вследствие такой корреляции* эффект притяжения не усреднится до нуля.

Энергия дисперсионного взаимодействия пропорциональна поляризуемостям α_1 и α_2 обеих молекул и, так же, как энергии диполь-дипольного и индукционного взаимодействий, обратно пропорциональна *шестой степени* расстояния между молекулами

$$U_{disp}(R) = -\frac{1}{16\pi^2} \frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6},$$

где I_1, I_2 – потенциалы ионизации двух молекул.

Потенциал Леннарда-Джонса (*Lennard-Jones potential*). Суммарное действие ван-дер-ваальсовых сил притяжения и паулевских сил отталкивания хорошо описывается *потенциалом Леннарда-Джонса* (который часто называют потенциалом "(12,6)" – "двенадцать-шесть") (рисунок 41(а)).

Зависимость потенциальной энергии $V(R)$ от расстояния R в потенциале Леннарда-Джонса имеет вид

$$V(R) = \frac{C_{12}}{R^{12}} - \frac{C_6}{R^6},$$

где C_{12} и C_6 – константы. При малых R паулевское *отталкивание* (член $+\frac{C_{12}}{R^{12}}$) преобладает над *притяжением* (член $-\frac{C_6}{R^6}$).

Часто (12,6)-потенциал записывают в форме

$$V(R) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\}.$$

В этой форме *параметр ε* является *глубиной минимума* на кривой, который соответствует равновесному расстоянию между молекулами $R_e = \sqrt[6]{2} \cdot \sigma$ (рисунок 41(а)).

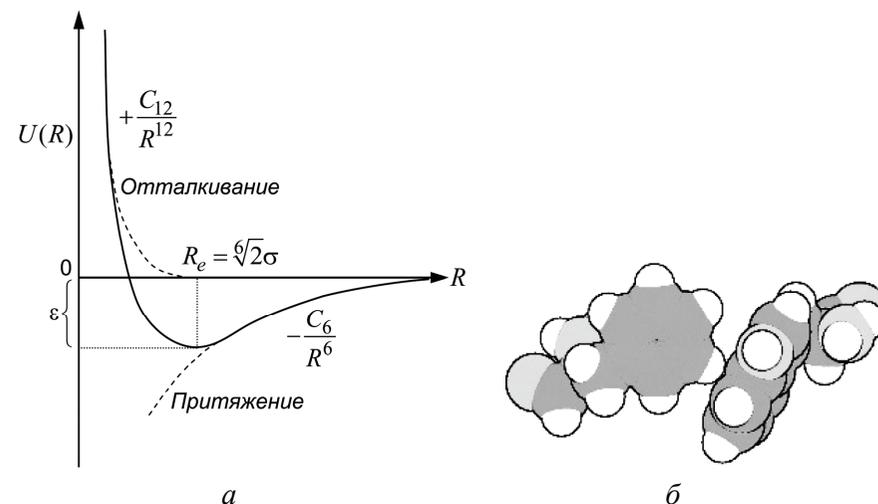


Рисунок 41 – Ван-дер-ваальсовое взаимодействие: а – потенциал Леннарда-Джонса; б – ван-дер-ваальсовое представление молекулярного комплекса

Вместе ван-дер-ваальсовые силы притяжения и паулевские силы отталкивания удерживают атомы на некотором расстоянии друг от друга. На рисунке 41(б) показан комплекс из двух близкорасположенных аминокислот, удерживаемых вместе ван-дер-ваальсовыми силами притяжения, но предохраняемым от перекрытия молекул паулевскими силами отталкивания. Обычно эти пары сил визуализируют используя *ван-дер-ваальсовое представление* молекул (так называемую модель "*space-filling*"). В ван-дер-ваальсовых моделях каждый атом изображается в виде

сферы соответствующего радиуса так, чтобы изобразить пространственное расположение атомов, при котором достигается *оптимальный баланс* между ван-дер-ваальсовым притяжением и паулевским отталкиванием.

Ван-дер-ваальсово–паулевские взаимодействия существенно увеличивают стабильность биомолекул. Энергия каждого из взаимодействий мала, но суммарно эти малые энергии складываются в значительную величину для всей биомолекулы. Ван-дер-ваальсовы силы явно проявляются в виде трения и адгезии (слипания) при соприкосновении двух поверхностей. Например, насекомые и ящерицы гекконы используют дисперсионные силы между поверхностями их лапок и вертикальными поверхностями стен, чтобы перемещаться по ним.

Водородные связи. Водородные связи играют *главную роль* в обеспечении стабильности биомолекул и в обеспечении взаимодействия биомолекул между собой. Атом водорода, входящий в состав одной молекулы M_1A-H , образует вторую, обычно более слабую связь с атомом В другой молекулы BM_2 , в результате чего обе молекулы объединяются в комплекс $M_1A-H \cdots BM_2$ (рисунок 42) через так называемый *водородный мостик* $-A-H \cdots B-$, в записи которого водородная связь изображается пунктиром. Обычно $R_{HB} > r_{A-H}$.

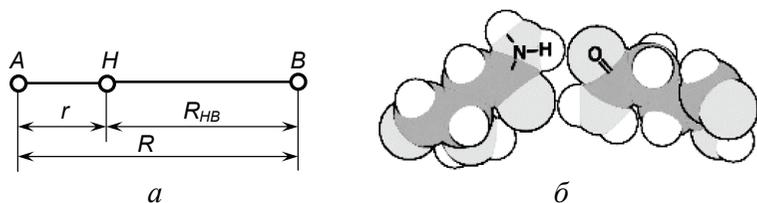


Рисунок 42 – Схема образования водородной связи: *a* – водородный мостик $-A-H \cdots B-$; *b* – пример образования водородной связи между аминокислотами

Наибольшей стабильностью водородная связь обладает при *линейном* расположении атомов $-A-H \cdots B-$.

Атомы А (F, O, N, Cl) и В в водородном мостике обладают высокой электроотрицательностью. Атом В обычно имеет *неподелённую электронную пару*. В процессе образования водородной связи электронный заряд с атома Н "перетекает" на электроотрицательный атом А, тем самым высвобождая *s*-орбиталь водорода ("оголяя" протон), который эффективно притягивает электронное облако неподелённой электронной пары атома В. Таким образом, механизм образования водородной связи двух электроотрицательных атомов через протон весьма *близок* к донорно-акцепторному.

Современные квантово-механические расчёты, выполненные с учётом всех атомов комплекса, показали, что при образовании водородной связи изменяется распределение электронной плотности не только у атомов, непосредственно образующих Н-мостик, но и *на всех остальных атомах*, причём полярность молекул возрастает, что усиливает их взаимодействие. Молекулы таких жидкостей, как HF, вода и спирты, могут при образовании водородных связей выступать как *акцепторы и доноры* электронного заряда *одновременно*. В результате этого происходит *ассоциация молекул* – образование димеров, тримеров, тетрамеров и т. д., пока тепловое движение не разрушит образовавшиеся кольца или цепочки молекул.

Наряду с *межмолекулярной* Н-связью осуществляется и *внутри-молекулярная* водородная связь. Образование её возможно при одновременном наличии в молекуле донорной группы А–Н и акцепторной группы, содержащей атом В.

Водородные связи функционально напоминают застёжку-"липучку"; они как многоразовый крепёж могут соединяться и разъединяться в зависимости от необходимости.

Водородные связи слабее ковалентных и не так жёстко ориентированы, но их энергия *несколько больше*, чем характерная термическая энергия при физиологических температурах, поэтому они являются стабильными для биологических объектов. Поскольку они слабее ковалентных связей, их легче разорвать.

Поверхностное натяжение воды, приводящее к формированию дождевых капель, является физическим проявлением сильных водородных связей между молекулами воды, в то же время в том, что вода является жидкостью при комнатных температурах, проявляется та лёгкость, с которой образуются и рвутся водородные связи. Система водородных связей определяет уникальные свойства *воды* – самого распространённого соединения в живых организмах (рисунок 43).

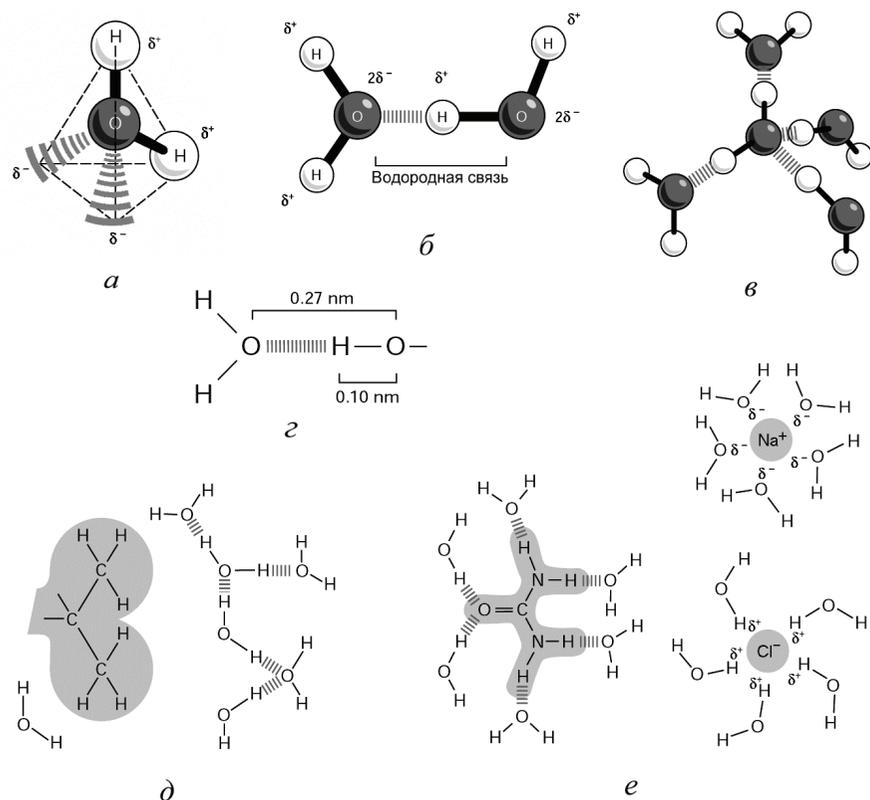


Рисунок 43 – Молекулярные свойства воды: *а* – пространственное расположение химических связей; *б* – схема водородной связи; *в* – структура связей в жидкой воде; *г* – длина связей; *д* – нерастворимость в воде гидрофобных (в частности, углеводов) молекул; *е* – гидратация ионов и гидрофильных молекул

Вода заполняет клетки и межклеточные пространства и представляет собой ту среду, в которой осуществляются диффузия веществ, химические реакции и взаимодействия макромолекул (белков и нуклеиновых кислот) друг с другом. Кроме того, вода сама непосредственно участвует во многих химических реакциях клетки.

Два свойства воды: способность образовывать *водородные связи* и *обратимая ионизация* – оказываются весьма существенными для протекания внутриклеточных процессов.

Атомы кислорода и водорода обладают *разным сродством к электрону* (электроотрицательностью), и, хотя молекула воды в целом электрически нейтральна, на кислороде локализуется частичный отрицательный ($2\delta^-$), а на атомах водорода – частично положительный (δ^+) заряды. Два электроотрицательных атома связываются через атом водорода, образуя водородную связь.

Белки и нуклеиновые кислоты содержат большое число *внутримолекулярных* водородных связей, которые играют важную роль в организации структуры и функционировании этих макромолекул (рисунок 44).

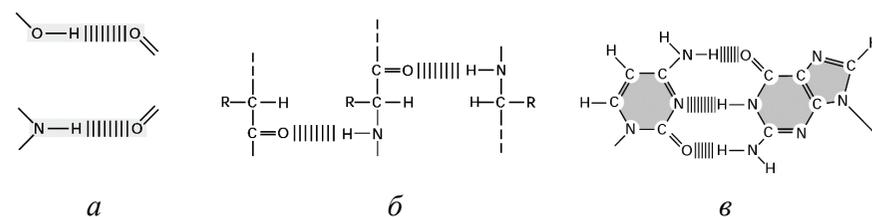


Рисунок 44 – Внутримолекулярные водородные связи в белках и нуклеиновых кислотах: *а* – сила связи наибольшая при линейном расположении атомов; *б* – водородные связи между полипептидными цепями белков; *в* – азотистые основания цитозин и гуанин в ДНК спариваются, образуя водородные мостики

Водородные связи намного слабее ковалентных. Энергия водородных связей в жидкой воде (энергия, необходимая для разрушения одной связи) составляет примерно 18,8 кДж/моль, тогда как энергия ковалентных связей Н–О в молекулах воды примерно в 25 раз больше.

Молекулы в жидкой воде находятся в непрерывном тепловом движении, поэтому образующиеся водородные связи постоянно и быстро разрываются и вновь восстанавливаются. Среднее время жизни водородной связи при комнатной температуре не превышает $1,5 \times 10^{-9}$ с. Каждая молекула воды может образовывать водородные связи с *четырьмя* соседними молекулами, однако при комнатной температуре каждая молекула воды образует водородные связи в среднем с 3,4 других молекул.

Любые молекулы, между которыми возможны водородные связи, могут образовывать такие же связи с молекулами воды. Из-за такой конкуренции с молекулами воды водородные связи, образуемые между двумя молекулами в водном растворе, относительно слабы (рисунок 45).

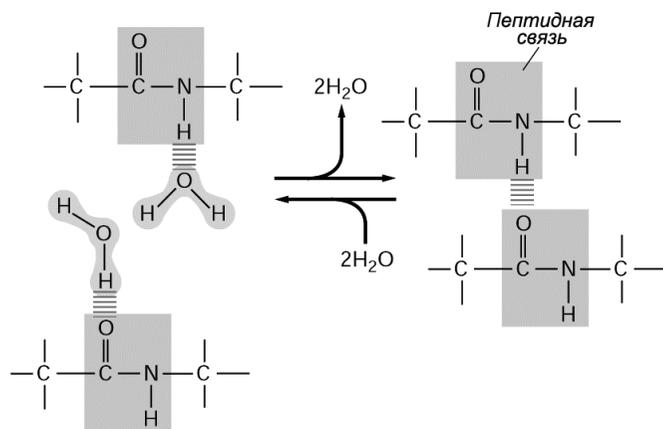


Рисунок 45 – Эволюция водородных связей в водном растворе

Аномально высокие (по сравнению с большинством других жидкостей) *удельная теплоёмкость* и *теплота испарения* воды является следствием высокого межмолекулярного сцепления в воде, обусловленного образованием водородных связей. Эти особенности воды важны для поддержания постоянства внутренней температуры живыми организмами. При изменении температуры внешней среды в клетке происходит поглощение или выделение тепла благодаря разрыву или новообразованию водородных связей между молекулами воды.

Таким образом, колебания температуры внутри клетки, несмотря на её резкие изменения во внешней среде, ослабляются – *вода выступает в роли термостата*. Благодаря высокой теплоте испарения воды организмы могут эффективно защищаться от перегрева, поскольку на испарение 1 г воды с поверхности листа или в виде пота с поверхности кожи расходуется 2,26 кДж тепловой энергии.

Полярный характер молекулы воды делает её значительно лучшим *растворителем*, чем большинство других общеизвестных жидкостей. В воде растворяются очень многие вещества, причём растворимость некоторых веществ определяется способностью воды образовывать водородные связи с *гидроксильными* и *карбоксильными* группами других молекул.

Гидрофобный эффект. Описанные выше силы легко понять, представив себе молекулу как *комбинацию* атомов – следует просто просуммировать такие парные межатомные вклады ковалентных связей, водородных связей, ван-дер-ваальсовых и электростатических сил, чтобы предсказать поведение биомолекулы.

При помещении в воду, однако, картина оказывается гораздо более сложной. Возникающий в воде *гидрофобный эффект* определяет свойства биомолекул и взаимодействие между ними. Молекулы воды интенсивно взаимодействуют между собой, образуя водородные связи. Жидкая вода образуется перемещающимися молекулами воды, которые постоянно формируют и переформируют водородные связи с соседними молекулами. Стабильность водного раствора определяется *комбинацией энтальпий* ван-дер-ваальсовых и водородных связей и *энтропии*, которая стремится увеличить число беспорядочно ориентированных молекул.

Водородные связи между молекулами воды *энтальпически выгодны*, поскольку при этом образуется много стабилизирующих взаимодействий. Они также *энтропически выгодны*, поскольку каждая молекула воды имеет неограниченное количество возможностей для взаимодействия со всеми остальными молекулами воды, причём все эти взаимодействия имеют одинаковую энергию. Любое воздействие, которое будет нарушать

этот процесс должно обеспечить *эквивалентное* количество энтальпии во взаимодействиях с таким же количеством энтропического разнообразия, в противном случае оно будет энергетически невыгодным.

Однако биомакромолекулы собраны главным образом из *углерода*, который очень слабо взаимодействует с окружающей водой. Когда углеводородные молекулы помещаются в воду, молекулы воды, окружающие углеводороды, теряют свою способность свободно формировать и перестраивать водородные связи с соседними молекулами воды (рисунок 46).

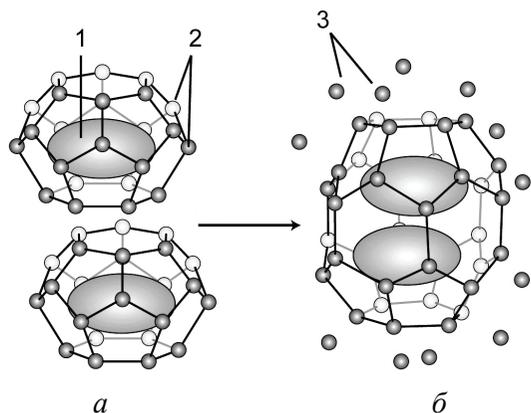


Рисунок 46 – Гидрофобное взаимодействие: *a* – неагрегированное, энергетически невыгодное состояние, водное окружение более упорядочено, энтропия ниже; *б* – агрегированное, энергетически выгодное состояние, водное окружение менее упорядочено, энтропия выше. 1 – неполярное вещество; 2 – упорядоченные молекулы воды; 3 – молекулы воды, освобождённые в объём раствора

С одной стороны, они, взаимодействуя с углеводородами и образуя с ними слабые ван-дер-ваальсовы связи, *проигрывают энергетически*, поскольку они теряют возможность образовывать водородные связи с теми молекулами воды, на чьём месте расположилась молекула углеводорода. С другой стороны, молекулы воды, примыкающие к углеводороду, стремятся максимально использовать оставшиеся возможные взаимодействия с соседними молекулами воды, а это ограничивает их способность к свободному перемещению по водному раствору. Они

формируют *клатратную* конструкцию вокруг каждого углеводородного включения, что *снижает энтропию*, а значит, энергетически невыгодно (рисунок 46(а)).

Если теперь *собрать* эти углеводородные включения и сгруппировать их в одном месте, то ситуация улучшится. Общая площадь поверхности углеводородной фазы, которая доступна молекулам воды будет уменьшаться по мере ассоциирования углеводородных молекул. При этом множество молекул воды будут "освобождены" из клатратных корзинок в раствор (рисунок 46(б)). Углеводороды в свою очередь будут увеличивать число дисперсионных связей между собой. Все это снижает общую энергию системы и проявляется как *гидрофобный эффект*, собирающий углеводороды в единую фазу с возможно большим числом освобождённых в раствор молекул воды. На молекулярном уровне гидрофобный эффект является *движущей силой* большинства процессов самосборки в биомолекулярной механике.

Иногда более *удобно представлять* себе гидрофобный эффект как определённые гидрофобные взаимодействия, которые стабилизируют ассоциат углеводородных молекул. Нужно только всегда помнить, что такие стабилизирующие взаимодействия являются следствием освобождения в раствор молекул воды, а не какого-либо внутреннего взаимодействия между углеводородными молекулами.

6.2. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ БИОПОЛИМЕРОВ

Структура биомакромолекул имеет несколько уровней организации. *Первичной* структурой называется последовательность мономеров, образующих полимерную цепь; в белках это последовательность аминокислот, в нуклеиновых кислотах – нуклеотидов. Первичная структура стабилизирована ковалентными связями, в то время как все остальные уровни организации – в основном слабыми связями (водородными, гидрофобными, электростатическими и др.). Под *вторичной* структурой понимается регулярное расположение в пространстве элементов цепи,

например, вторичная структура нуклеиновых кислот представляет собой спираль. *Третичной* структурой называется взаимное расположение в пространстве всех атомов функционального биополимера. Некоторые биомакромолекулы состоят из нескольких цепей, называемых субъединицами. Взаимное расположение субъединиц называется *четвертичной* структурой биополимера.

Полимеры, синтезируемые в живом организме, обладают свойством *хиральности*. Большинство сложных органических молекул асимметричны, то есть не имеют ни плоскости, ни центра симметрии. Такие молекулы существуют в двух формах – правой и левой – и являются зеркальным отражением друг друга. Термин "хиральность" произошёл от греческого слова *χειρ* – "рука". Левую и правую формы одной молекулы, которые обычно называют стереоизомерами, нельзя совместить друг с другом никаким поворотом системы как целого в пространстве (так, например, правую перчатку нельзя надеть на левую руку).

В природе обычно приходится сталкиваться с асимметричным атомом углерода (в химических формулах он помечается звёздочкой). Такой атом связан с четырьмя разными группами (C^*XYZR). Если хотя бы две группы из четырёх являются одинаковыми, то такая молекула имеет плоскость симметрии, то есть не является хиральной. Так, в молекуле CX_2YZ такой плоскостью является плоскость CYZ . Хиральными являются все аминокислоты (за исключением глицина), углеводы, нуклеиновые кислоты. Азотистые основания этим свойством не обладают, поэтому хиральность нуклеиновых кислот определяется углеводной компонентой.

Физической стороной хиральности является способность раствора одного стереоизомера данного соединения вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света. Одни стереоизомеры вращают плоскость поляризации влево (против часовой стрелки для наблюдателя, смотрящего навстречу лучу), они называются *левоповорачивающими*, и перед ними ставят знак « \leftarrow »; другие вращают плоскость поляризации вправо (по часовой стрелке) и называются *правоворачивающими* (« \rightarrow »). Раствор, состоящий из одного стереоизомера хирального соединения, является

оптически активным, то есть способен вращать плоскость поляризации. Смесь двух стереоизомеров, взятых в равных количествах, оптически активностью не обладает.

Обычно стереоизомеры различают не по направлению вращения плоскости поляризации, а сравнивают с неким эталоном, которым для органических соединений является глицеральдегид. Различают *D*- и *L*-стереоизомеры. В лабораторных условиях невозможно получить вещество, состоящее из одного стереоизомера. Полученный раствор будет содержать 50 % левого изомера и 50 % правого, то есть будет являться рацемической смесью. Такое соотношение отвечает максимальной энтропии. Стереоизомеры обладают одинаковой химической активностью, однако в живой природе хиральные соединения существуют обычно в какой-либо одной форме. Организм различает *L*- и *D*-изомеры и синтезирует соединения в одной стереоконфигурации. В живых организмах аминокислоты присутствуют в *L*-форме, а углеводы в *D*-форме.

При физиологических условиях длины ковалентных связей и валентные углы между прилегающими связями в биополимерах остаются практически постоянными, поскольку они испытывают при обычных температурах лишь незначительные флуктуации. Так, при тепловых колебаниях отклонения от равновесной длины ковалентной связи не превышает 3 % ($\pm 0,005$ нм), а величины валентных углов изменяются на $\pm(3\div 5)^\circ$.

Конформацию полимера определяют *торсионные углы вращения* вокруг связей, которые также называются *углами внутреннего вращения* φ_i . Эти углы представляют собой двугранные углы между плоскостями, образованными последовательными парами связей $(i-1, i)$ и $(i, i+1)$ (рисунок 47).

Поскольку предполагается, что длины ковалентной связи и валентные углы θ_i сохраняются постоянными, то конформация главной цепи на рисунке 47 определяется набором из $n-2$ торсионных углов вращения вокруг $C-C$ связей $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{n-1}$, который мы обозначим как $\{\varphi\}$. При этом важно, что, поскольку мономеры в полимере соединены в общую цепь, то внутренние вращения мономеров не являются независимыми – каждый мономер ограничен в "свободе" вращения своими

соседями. Поэтому энергию полимера нельзя представить в виде простой суммы энергий мономерных звеньев $E\{\varphi\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\varphi_i)$.

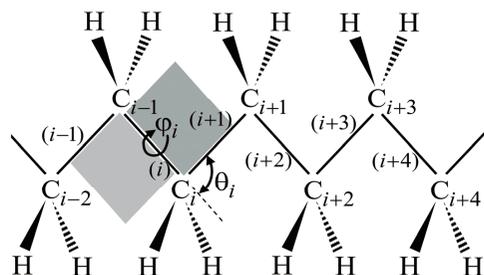


Рисунок 47 – Схема участка полиметиновой цепи: θ – валентный угол между последовательными С-С связями; φ_i – торсионный угол внутреннего вращения

Необходимо учитывать взаимное влияние как минимум соседних мономеров (пренебрегая, в первом приближении, взаимным влиянием более удалённых связей)

$$E\{\varphi\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i),$$

где каждый член из суммы $E_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i)$ представляет собой вклад в общую конформационную энергию $E\{\varphi\}$ с учётом взаимного влияния соседних связей $i-1$ и i . Взаимодействие следующей пары связей i и $i+1$ описывается следующим членом суммы $E_{i+1}(\varphi_i, \varphi_{i+1})$, зависящим от соответствующей пары последовательностей углов внутреннего вращения.

Такая статистическая система, где энергия составляющих элементов зависит от их взаимодействия друг с другом, называется *кооперативной*. В рассмотренном примере линейная одномерная полимерная система представляет собой *одномерную* кооперативную систему с *координационным числом*, равным 2 (по числу учитываемых в создании кооперативного эффекта (соседних) звеньев у каждого звена).

Кооперативное взаимодействие соседних мономеров обуславливается, главным образом, отталкиванием их атомов, у которых при

торсионных конформациях могут перекрываться электронные оболочки. Следствием такого отталкивания является возникновение энергетических барьеров на потенциальной кривой внутреннего вращения, которые препятствуют свободному вращению атомных групп.

Барьер в основном возникает в результате стерического отталкивания близко расположенных валентно не связанных атомов. Для примера рассмотрим молекулу этана C_2H_6 . На рисунке 48(а,б) представлены *транс-* (*trans-*) и *цис-* (*cis-*) конформации этана и их изображения в проекции Ньюмена (*Melvin Spencer Newman*).

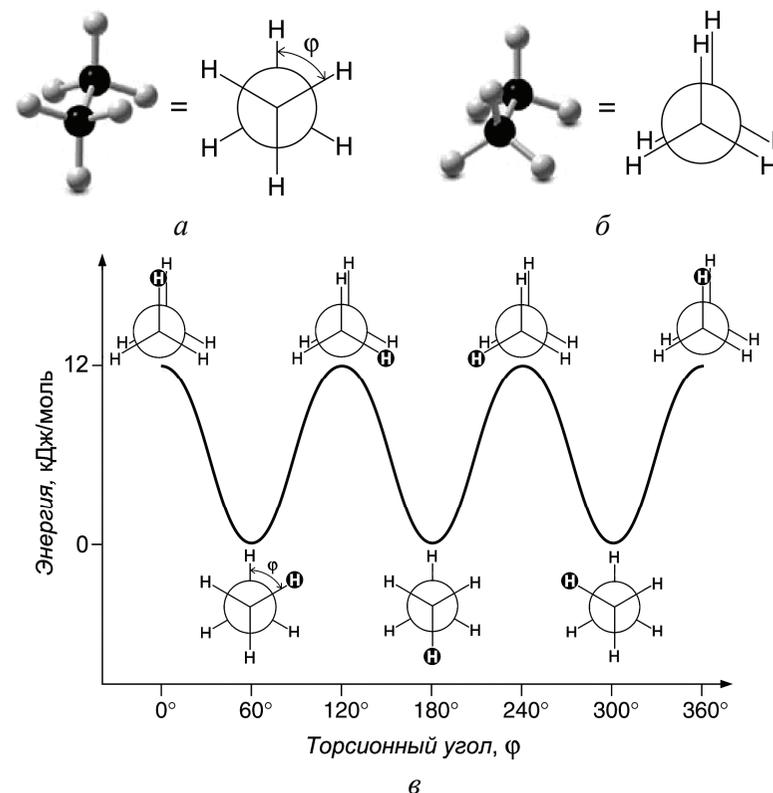


Рисунок 48 – Конформации этана и их проекции Ньюмена: *a* – *транс-*конформация; *б* – *цис-*конформация; *в* – зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения в молекуле этана от угла поворота φ

Молекула этана имеет минимум конформационной энергии в *транс*-конформации и максимум в *цис*-конформации (рисунок 48(в)).

Энергетический барьер при переходе одной *транс*-конформации в другую через *цис*-форму при повороте вокруг С–С связи на угол $\varphi = 120^\circ$ равен ~ 12 кДж/моль. А если учитывать только ван-дер-ваальсовы и электростатические взаимодействия, то эта величина составляла бы только ~ 2 кДж/моль. Зависимость потенциала внутреннего вращения от угла поворота можно аппроксимировать выражением

$$E(\varphi) = \frac{E_0}{2}(1 - \cos 3\varphi),$$

где E_0 – высота барьера.

На рисунке 49 представлены *транс*-, *цис*- и *гош*- (*gauche*-) конформации *n*-бутана.

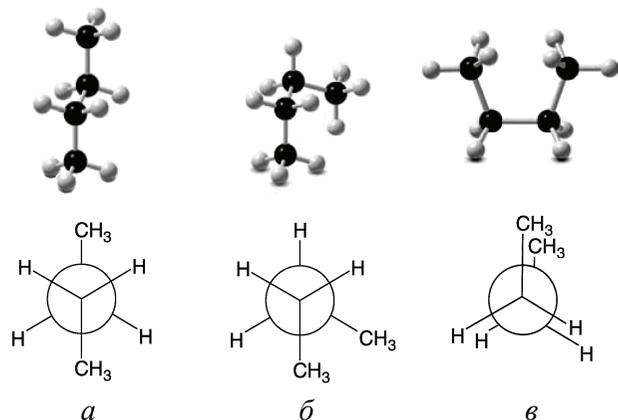


Рисунок 49 – Конформации *n*-бутана и их проекции Ньюмена: *a* – *транс*-конформация; *b* – *гош*-конформация; *v* – *цис*-конформация

На рисунке 50 представлена кривая зависимости конформационной энергии от угла поворота вокруг С–С связи в *n*-бутане. В случае *n*-бутана кривая $E(\varphi)$ несимметрична – на ней имеется три минимума: один, наиболее глубокий, минимум (при -180° и $+180^\circ$) соответствует *транс*-

конформации, а два других одинаковой глубины (при -60° и $+60^\circ$) соответствуют *гош*-конформациям (g^- , g^+).

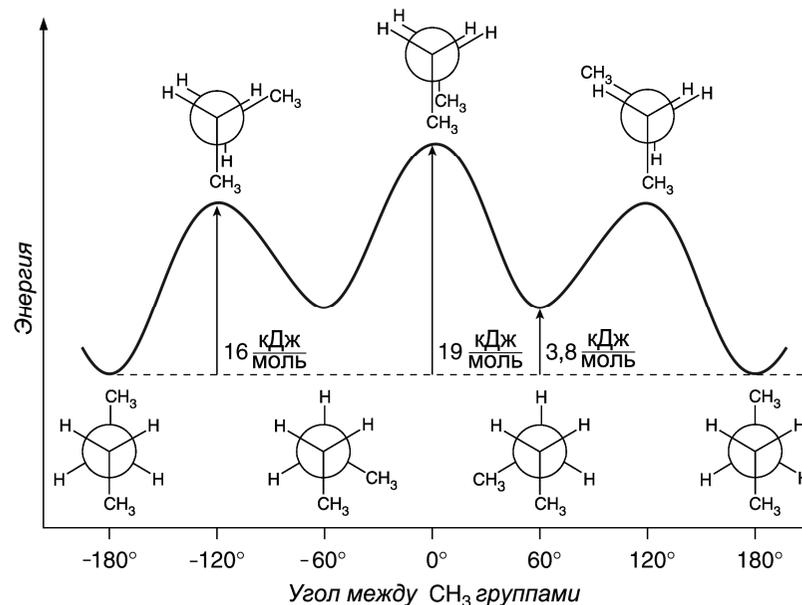


Рисунок 50 – Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения в молекуле *n*-бутана от угла поворота φ

Различающиеся между собой устойчивые конформации, возникающие в результате поворотов вокруг единичных связей, называются *поворотными изомерами*, *ротамерами* или *конформерами*.

Равновесные числа молекул *n*-бутана в *транс*- (N_t) и *гош*-конформациях (N_{g^-}) и (N_{g^+}) определяются распределением Больцмана

$$N_t = N \frac{1}{1 + 2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)} \quad \text{и} \quad N_{g^-} = N_{g^+} = N \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)}{1 + 2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)},$$

где $\Delta E = 3,8$ кДж/моль – разность энергии минимумов *транс*- и *гаус*-конформаций; $N = N_t + N_{g^-} + N_{g^+}$ – полное число молекул. Ротамерный состав термодинамически равновесной смеси определяется разностью энергий ротамеров ΔE и температурой.

При $T \rightarrow \infty$ число молекул $N_t = N_{g^-} = N_{g^+} = \frac{1}{3}N$; при понижении T до температуры плавления спектр обедняется за счёт вымораживания менее устойчивых поворотных изомеров, и вещество кристаллизуется в форме одного наиболее устойчивого ротамера.

6.3. СТРУКТУРА БЕЛКОВ

Белки – это нерегулярные полимеры, мономерами которых являются α -L-аминокислоты.

Каждая аминокислота имеет *аминогруппу* (NH_3^+), связанную с атомом углерода. Аминогруппа может быть присоединена к первому за карбоксильной (COO^-) группой атому углерода или ко второму атому и т. д. Атомы *нумеруются* греческими буквами, и в зависимости от того, к какому по порядку атому присоединена аминокислота, её называют α -аминокислота, или β -аминокислота и т. д. (рисунок 51).

В состав белков входят *только α -аминокислоты*. У α -аминокислот с α -углеродом, C^α , связана *карбоксильная группа* (COO^-), атом *водорода* (H) и *аминокислотный остаток* (R) (боковая цепь). Такая конфигурация присутствует во всех α -аминокислотах.

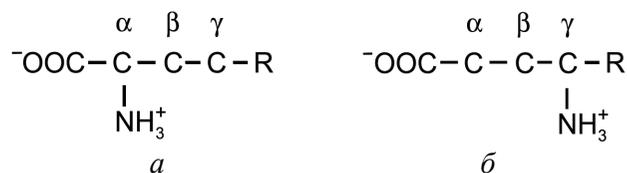


Рисунок 51 – Строение аминокислот: *a* – α -аминокислота; *b* – γ -аминокислота

Всего живая клетка использует двадцать стандартных аминокислот (точнее, девятнадцать аминокислот и одна *иминокислота* – пролин), которых иногда называют протеиногенными аминокислотами.

Протеиногенные аминокислоты являются L-изомерами, точнее девятнадцать из двадцати протеиногенных аминокислот являются хиральными асимметричными аминокислотами, а двадцатая аминокислота – глицин – не имеет хиральности.

D-изомеры встречаются довольно редко и имеют определённые функции, например, могут входить в состав антибиотиков.

Для определения D/L-изомерии аминокислот используют так называемое правило "CORN" ("кукуруза").

Группы COOH , R, NH_2 и H (где R – боковой радикал аминокислоты) выстраиваются вокруг атома углерода C_α хирального центра.

Если посмотреть так, чтобы атом водорода был направлен вдаль от наблюдателя, а группы COOH , R, NH_2 располагались по часовой стрелке вокруг хирального атома углерода, то это будет D-форма (рисунок 52(a)).

Если против часовой стрелки, то – L-форма (рисунок 52(б)).

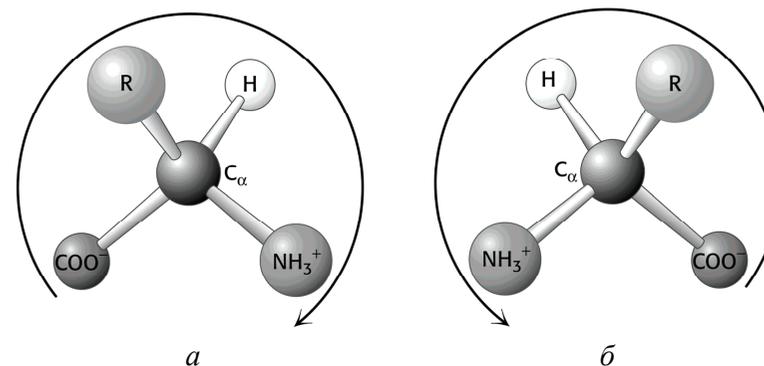


Рисунок 52 – Изомеры аминокислот: *a* – D-изомер; *b* – L-изомер

Обозначения аминокислот приведены в таблице 11, а их схемы изображены на рисунке 53.

Таблица 11 – Названия и обозначения аминокислот

| | | | |
|-----|---|---------------|-----------------------|
| Ala | A | Alanine | Аланин |
| Arg | R | Arginine | Аргинин |
| Asn | N | Asparagine | Аспарагин |
| Asp | D | Aspartate | Аспарагиновая кислота |
| Cys | C | Cysteine | Цистеин |
| Gln | Q | Glutamine | Глутамин |
| Glu | E | Glutamate | Глутаминовая кислота |
| Gly | G | Glycine | Глицин |
| His | H | Histidine | Гистидин |
| Ile | I | Isoleucine | Изолейцин |
| Leu | L | Leucine | Лейцин |
| Lys | K | Lysine | Лизин |
| Met | M | Methionine | Метионин |
| Phe | F | Phenylalanine | Фенилаланин |
| Pro | P | Proline | Пролин |
| Ser | S | Serine | Серин |
| Thr | T | Threonine | Треонин |
| Trp | W | Tryptophan | Триптофан |
| Tyr | Y | Tyrosine | Тирозин |
| Val | V | Valine | Валин |

Аминокислоты принято классифицировать следующим образом:

- *неполярные* (глицин, пролин, аланин, валин, лейцин, изолейцин),
- *ароматические* (фенилаланин, тирозин, триптофан),
- *полярные незаряженные* (серин, треонин, цистеин, метионин, аспарагин, глутамин),

- *заряженные* (отрицательно заряженные: аспарагиновая кислота и глутаминовая кислота; положительно заряженные: лизин и аргинин).
- *гистидин* в силу своей специфичности может быть отнесён как к полярным незаряженным, так и к положительно заряженным аминокислотам.

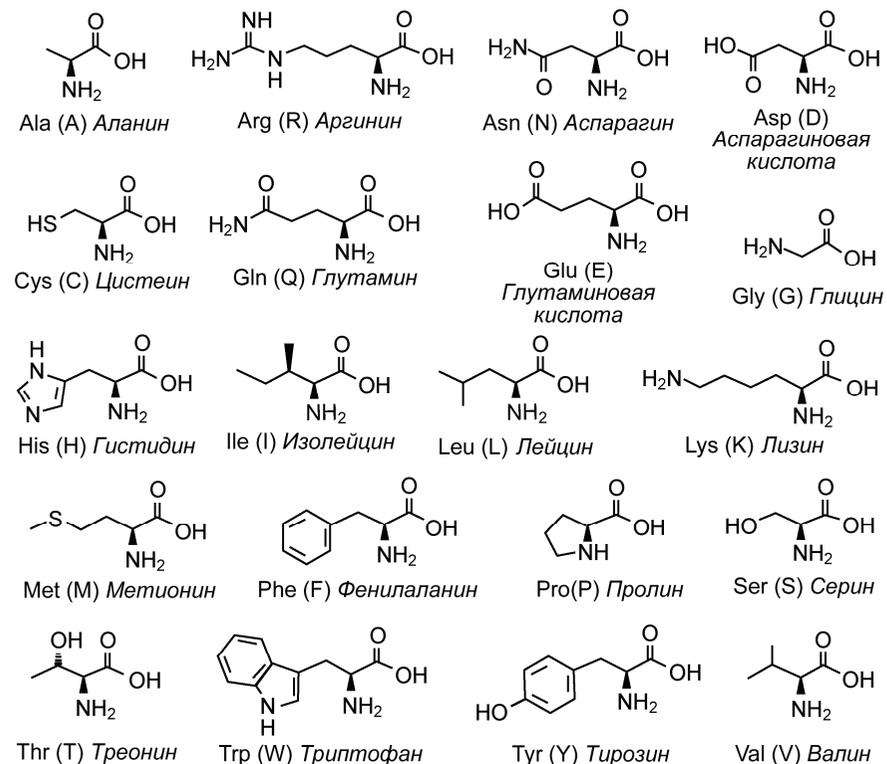


Рисунок 53 – Стандартные аминокислоты

Образование белковой цепи из нескольких аминокислот происходит путём образования ковалентной пептидной связи (рисунок 54). Цепь из

нескольких аминокислот называется полипептидом. Определённая последовательность аминокислот в цепи составляет *первичную* структуру белка.

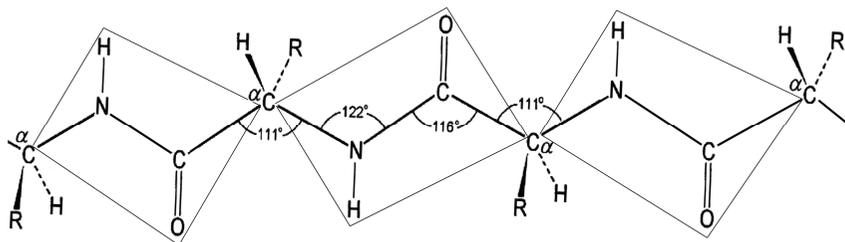


Рисунок 54 – Пептидная связь

Пептидная связь является *жёсткой*, причём четыре атома, её образующие (H–N–C=O), лежат в одной плоскости (рисунки 38 и 54).

Электронная структура пептидной связи имеет характер *резонанса*, охватывающего все четыре атома пептидной группы и обеспечивающего её жёсткость, как если бы все связи имели свойства двойных. В результате пептидная цепь может относительно свободно вращаться только относительно связей α -углеродов: C^α –C и C^α –N.

Пептидные полимеры – полипептиды – обладают уникальным сочетанием структурно-молекулярных особенностей. На рисунке 55 представлена общая схема строения полипептидной цепи, состоящей из последовательно соединённых мономеров – аминокислот – соединённых пептидной связью.

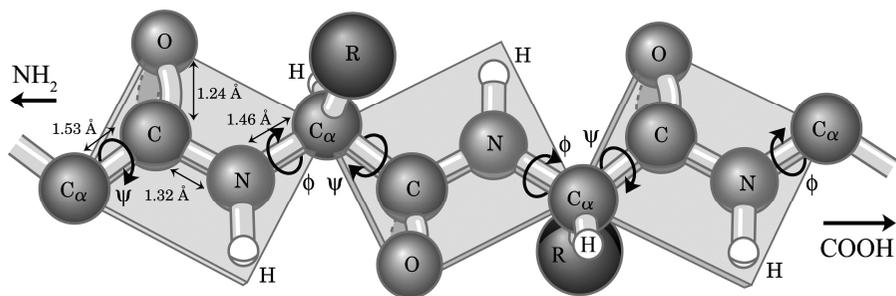


Рисунок 55 – Схема строения полипептидной цепи

Связь N–C в пептидной группе (–HN–CO–) имеет частично двойной характер. Длина связи N–C составляет 0,132 нм, что существенно меньше величины 0,147 нм, характерной для одиночной связи, но несколько больше величины 0,125 нм, характерной для длины обычной двойной связи C=N.

Такая перенормировка длины связи происходит вследствие того, что неподелённая пара $2s^2$ -электронов атома азота обобществляется между атомами углерода и азота, частично превращая связь N–C в двойную и сообщая атому азота частичный положительный заряд (δ^+).

Одновременно электрон с двойной π -связи C=O выталкивается на атом кислорода, частично превращая связь C=O в одиночную, увеличивая её длину с 0,121 до 0,124 нм и сообщая атому кислорода частичный отрицательный заряд (δ^-) (рисунк 56).

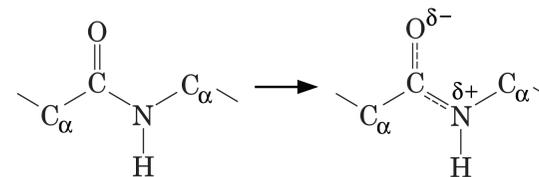


Рисунок 56 – Схема формирования пептидной связи

В результате происходит делокализация электронов, сдвиг электронной плотности в направлении $N \rightarrow C \rightarrow O$ и каждая пептидная группа несёт дипольный момент.

Пространственное строение полипептидной цепи определяется торсионными вращениями только вокруг связей N– C_α и C_α –C, а соответствующие торсионные углы обозначают ϕ и ψ .

Значения барьеров внутреннего вращения для углов ϕ и ψ составляют 0,84–2,52 кДж/моль. Поскольку величина энергетического барьера для вращения относительно пептидной связи значительно выше ~84 кДж/моль, то пептидная группа CO–NH вращается вокруг связей N– C_α и C_α –C как единое целое, без нарушения расположения атомов в плоскости (рисунк 57(a)).

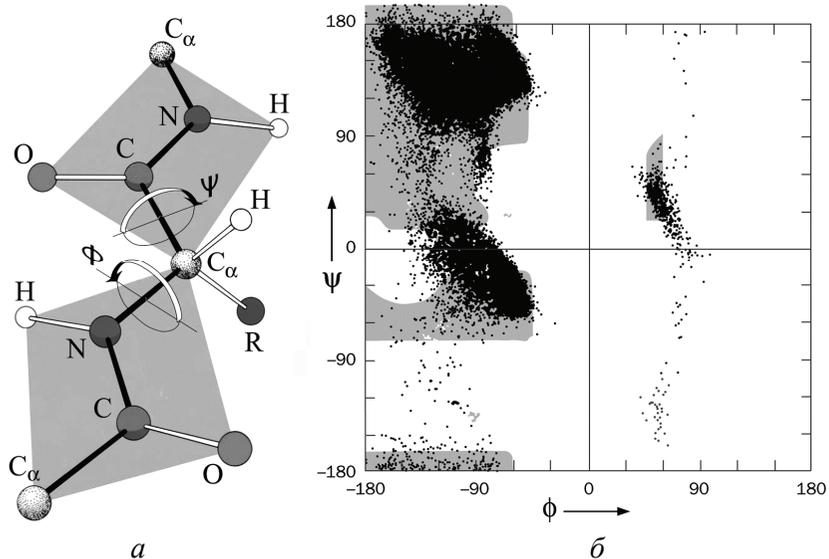


Рисунок 57 – Конформации полипептидной цепи: *a* – полипептидная цепь (R – боковая группа аминокислоты); *б* – карта Рамачандрана. Интенсивность окраски пропорциональна "разрешённости" соответствующей комбинации торсионных углов поворота ϕ и ψ в главной цепи (глубине энергетической "долины")

Для описания стереометрии аминокислотных остатков в белках Г. Рамачандран (*Gopalasamudram Narayana Iyer Ramachandran*) предложил использовать стерические диаграммы – так называемые *карты Рамачандрана* – геодезическое изображение "разрешённых" и "запрещённых" комбинаций углов ϕ и ψ для конкретных белковых конформаций (рисунок 57(б)).

Сближение в пространстве атомов, особенно объёмистых (кислорода, углерода, азота), приводит к их взаимному отталкиванию. Преодоление этого отталкивания требует значительных энергетических затрат, что делает такую конфигурацию полипептидной цепи неустойчивой, а соответствующую конформацию "запрещённой".

Стерические ограничения – тот факт, что два атома не могут быть в одно и то же время в одном и том же месте – существенно уменьшают число возможных комбинаций торсионных углов ϕ и ψ .

Периодичность чередования пептидных связей существенным образом *определяет геометрию* образуемых белковых структур.

Именно свойства периодичности пептидных связей в аминокислотной цепи и то, каким образом располагаются наружу белковой цепочки атомы водорода и кислорода, определяют только ограниченное количество стабильных конформаций белковой цепи.

В частности, *две конформации*, представленные на рисунках 58 и 59, являются стабильными. В них сочетается *минимальность длины* цепи с *максимальностью числа* водородных связей между атомами разных пептидных групп.

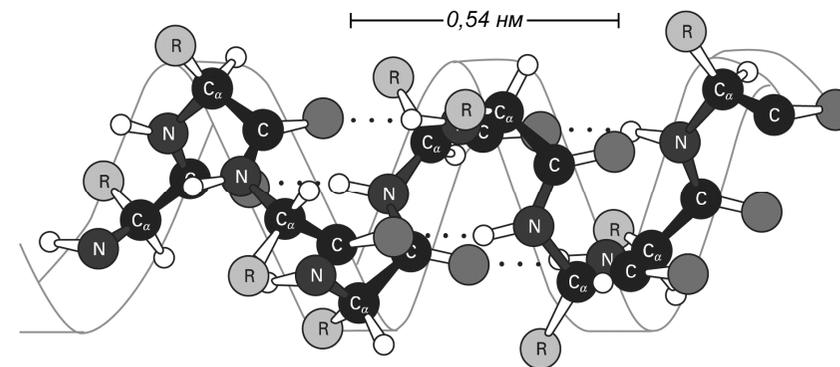


Рисунок 58 – Структура α -спирали

Первая конформация – это α -спираль. Цепь свёрнута в спираль таким образом, что каждый кислород пептидной группы образует водородную связь с атомом водорода пептидной группы, расположенной *через три* аминокислоты от данной (рисунок 58).

Аминокислотные остатки (R) в α -спирали расположены снаружи свёрнутого в тугую спираль полипептидного остова. Внутримолекулярные водородные связи в α -спирали ориентированы вдоль оси спирали.

Вторая конформация – это β -структура, образованная несколькими расположенными параллельно цепями. Каждая из цепей вытянута ровно, а стабильность всей β -структуре обеспечивают водородные связи *между*

цепями, которые ориентированы перпендикулярно направлению полипептидного остова. Аминокислотные остатки (обозначенные на рисунке 59 символом R) поочередно располагаются над и под β -листом.

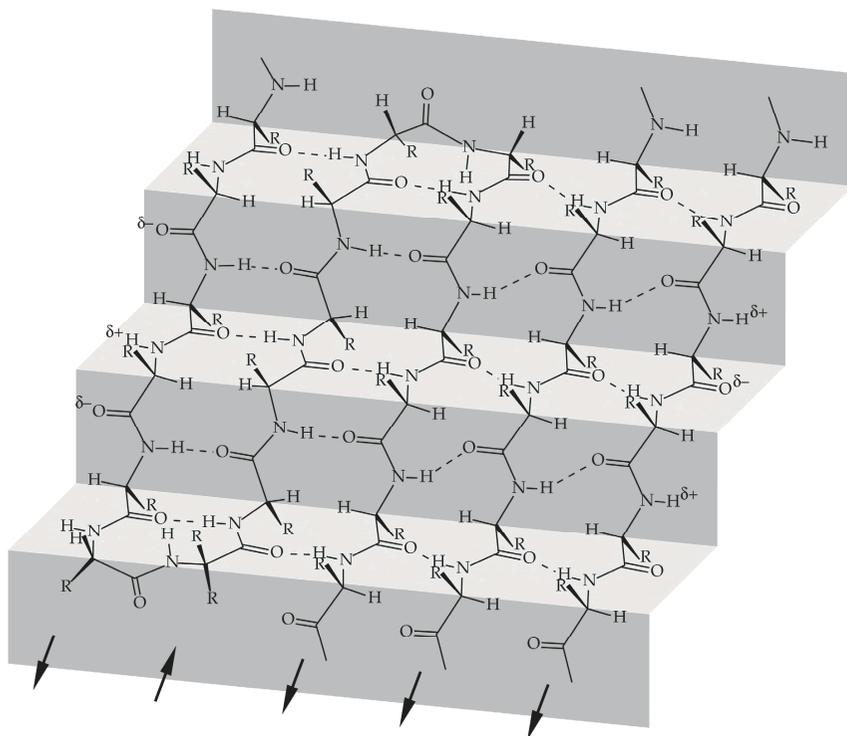


Рисунок 59 – Схема белкового β -листа

В белках встречаются и неупорядоченные участки, на которых углы ϕ и ψ имеют значения, отличные от α -спиралей и β -структур. Доля неупорядоченных участков в некоторых белках может составлять до 50-60%. Так, например, в гемоглобине 75% полипептидных цепей находятся в виде (α -спирали, а оставшиеся 25% представляют собой неупорядоченные участки. Последние обеспечивают изгибы цепей в пространстве, в частности, такие участки находятся в месте изгиба β -структур.

Вероятность встретить ту или иную аминокислоту в (α -, β -формах или неупорядоченных участках различна. Так, например, в α -спиралах чаще всего встречаются такие аминокислоты, как глутаминовая кислота, аланин, лейцин; в β -формах метионин, валин, изолейцин; в неупорядоченных участках глицин и пролин (аминокислота пролин не способна образовывать водородных связей, поскольку является не аминок-, а иминокислотой).

Зная частоту встречаемости аминокислот в различных видах конформаций белка, можно на основании информации о первичной структуре с вероятностью до 70% предсказать вторичную.

Полипептидная цепь стабилизируется в пространстве не только водородными связями, но и гидрофобными взаимодействиями, электростатическими взаимодействиями и ковалентными дисульфидными ($-S-S-$) связями; которые могут образовываться между аминокислотными остатками, далеко отстоящими друг от друга в цепи.

В результате этих взаимодействий белковая цепь оказывается уложенной в некую компактную структуру, в которой чередуются упорядоченные и неупорядоченные участки (*третичная* структура белка).

Некоторые белковые молекулы содержат в своём составе не одну, а несколько полипептидных цепей (субъединиц). Каждая цепь имеет свою третичную структуру и связана с другими цепями нековалентными связями. В результате формируется *четвертичная* структура. Белки, обладающие четвертичной структурой, имеют в своём составе строго определённое число субъединиц, например, в гемоглобине их четыре.

Связи, стабилизирующие вторичную, третичную и четвертичную структуры, являются слабыми (кроме ковалентных дисульфидных). Поэтому изменение условий окружающей среды может привести к их разрыву и образованию новых связей. Образуется новая конформация, энергетически выгодная в данных условиях, то есть происходит *конформационный* переход.

Среди аминокислот, входящих в состав белков, есть как гидрофильные (аргинин, аспарагин, гистидин, глутамин, лизин, серин, тирозин и

треонин), так и гидрофобные (остальные 12). В состав одного и того же белка входят, как правило, и те, и другие аминокислоты.

Белковая молекула в воде (полярном растворителе) стремится свернуться таким образом, чтобы её гидрофильные аминокислоты контактировали с ним, а гидрофобные были "спрятаны" внутри. В результате внутри молекулы образуется *гидрофобное ядро*, покрытое сверху *гидрофильной оболочкой*. Такая структура называется белковой *глобулой* (от лат. *globulus* – шарик). Её образование обеспечивает формирование компактной структуры при большой молекулярной массе.

Основную роль в формировании белковой глобулы играют именно гидрофобные взаимодействия, способствующие выталкиванию неполярных аминокислот из водной среды, а не выигрыш энергии при образовании водородных связей между полярными аминокислотами и водой, так как примерно такое же количество энергии выделяется и при формировании водородных связей между аминокислотами в белке.

Форма глобулы определяется соотношением числа полярных и неполярных аминокислотных остатков. Если в белке $b = b_s$ (где b – отношение числа полярных остатков к неполярным; b_s – отношение объёма гидрофильной фазы к объёму гидрофобного ядра), то глобула будет стремиться образовать сферу (рисунок 60(а)).

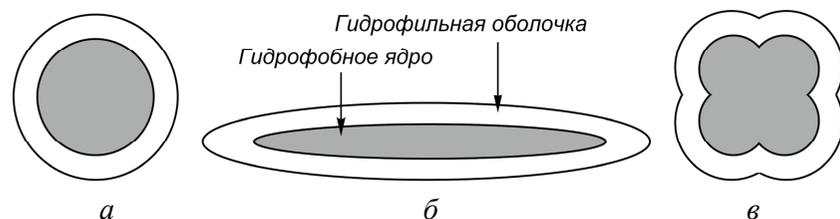


Рисунок 60 – Различные формы белковой глобулы: *a* – сфера; *б* – фибриллярный белок; *в* – четвертичная форма

При $b > b_s$, то есть полярных остатков больше, чем необходимо, чтобы покрыть сферическое гидрофобное ядро, глобула примет вытянутую фибриллярную форму (рисунок 60(б)).

При $b < b_s$ полярных остатков не хватает и части гидрофобного ядра приходится контактировать с водой. Во избежание этого несколько таких молекул образуют комплекс друг с другом, формируя мультисубъединичный ассоциат (четвертичная структура) (рисунок 60(в)).

6.4. ПЕРЕХОДЫ СПИРАЛЬ-КЛУБОК

Вторичная структура макромолекул является стабильной лишь в определённых условиях. Изменения температуры, растворителя, pH, ионного состава среды может привести к разрушению слабых водородных связей и превращению упорядоченной структуры в клубок, характеризующийся случайным расположением элементов цепи.

Происходит так называемый переход спираль-клубок (*helix-coil*). Такой переход сходен с фазовым переходом, поэтому иногда этот процесс называют плавлением.

Переходы спираль-клубок происходят в биологических системах в различных ситуациях, и в них участвуют самые разные биологические молекулы, такие как углеводы, белки, нуклеиновые кислоты. В естественных условиях часто наблюдаются обратимые переходы этого типа с участием как одиночных, так и двойных спиралей (рисунок 61).

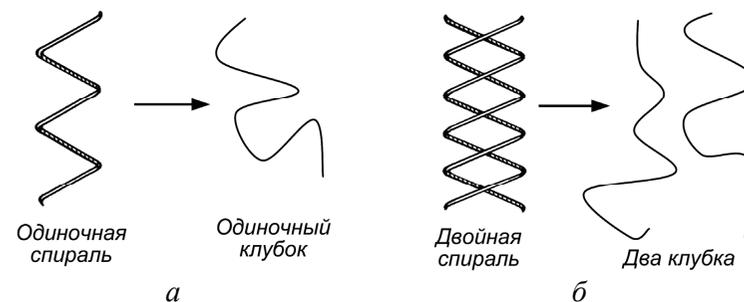


Рисунок 61 – Переход спираль-клубок: *a* – для одиночной спирали; *б* – для двойной спирали

Наиболее простой количественной моделью, описывающей термодинамику перехода спираль-клубок, является модель застёжки "молния"

(*zipper-model*) (рисунок 62). Определим константу равновесия s для процесса добавления нового звена цепи к концу существующего спирального фрагмента полимерной цепи следующим образом:

$$s = \frac{\dots c\overline{c}h\overline{h}h\overline{c}c\dots}{\dots c\overline{c}h\overline{h}h\overline{c}c\dots},$$

где h обозначает спиральное состояние звена (*helix*), c – неупорядоченное состояние (*coil*), а подчёркиванием выделено звено, для которого рассматривается процесс перехода из неупорядоченного состояния в спирализованное ($\underline{c} \rightarrow \underline{h}$).

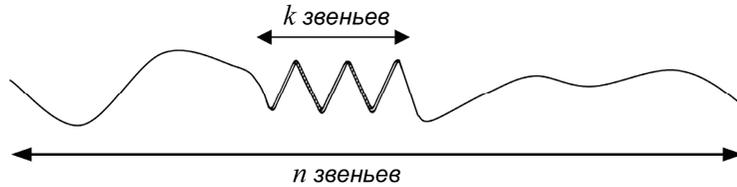


Рисунок 62 – Zipper-модель спирали

Константа равновесия (s) относится к процессу удлинения спирального фрагмента полимерной цепи при условии, что его зародыш уже имеется. Стадия возникновения зародыша (нуклеации) спирального фрагмента в гибкой цепи характеризуется другой константой равновесия σ , которая определяется соотношением

$$\sigma = \frac{\dots c\overline{c}h\overline{c}c\dots}{\dots c\overline{c}c\overline{c}c\dots}.$$

Для дальнейшего описания *zipper*-модели используем понятия статистический ансамбль, канонический ансамбль и статистическая сумма.

Статистическим ансамблем физической системы называется набор всевозможных состояний данной системы, отвечающих определённым критериям.

Каноническим ансамблем называется статистический ансамбль, отвечающий физической системе, которая обменивается энергией с окружающей средой (термостатом), находясь с ней в тепловом равновесии, но не обменивается веществом, поскольку отделена от термостата непроницаемой для частиц перегородкой.

В канонический ансамбль входят микроскопические состояния с равной энергией. Вероятность $p(E_i)$ реализации данного конкретного состояния i с энергией E_i зависит только от значения энергии и задаётся распределением Гиббса

$$p(E_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right),$$

где k_B – постоянная Больцмана; Z – это нормировочная константа, которая называется *статистической суммой*. Значение Z определяется условием, что сумма вероятностей равна 1 (единице)

$$1 = \sum_i p(E_i) = \frac{1}{Z} \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad \text{или} \quad Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right).$$

Статистическую сумму для перехода спираль-клубок в гибкой цепи, состоящей из n звеньев, можно записать в виде

$$Z = 1 + \sum_{k=1}^n \Omega_k \sigma s^k,$$

где $\Omega_k = (n - k + 1)$ – число способов, которыми фрагмент из k звеньев в спиральном состоянии может быть размещён в цепи из n мономеров.

Степень спиральности $\theta = \frac{k}{n}$ (отношение числа мономеров в спиральном состоянии к общему числу звеньев в цепи) определяется на основе статистической суммы следующим образом

$$\theta = \frac{1}{n} \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln s}.$$

Результаты расчётов по модели застёжки "молния" хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными для коротких α -спиральных цепей.

Однако эта модель не подходит для длинных цепей, поскольку из-за термодинамических флуктуаций в спиральных фрагментах могут появляться участки со структурой статистических клубков (рисунок 63). Статистическая сумма для этой модели не учитывает такую возможность, поэтому не пригодна для описания длинных цепей.

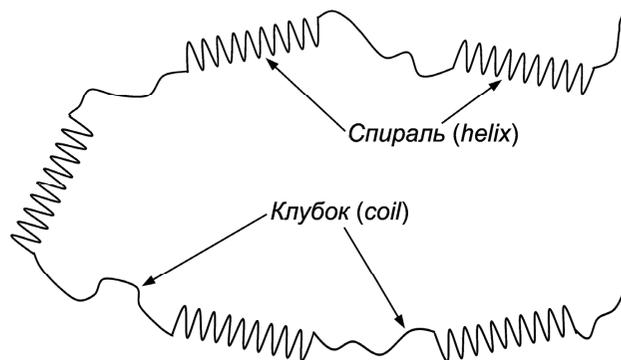


Рисунок 63 – Длинная цепь, содержащая статистические клубки

Более сложная модель Зимма-Брэгга (Изинга) (Bruno H. Zimm, J.K. Bragg, Ernst Ising) учитывает флуктуации спиральности вдоль цепи. Как и раньше, вследствие кооперативной природы спиральной конформации, предполагается, что каждое звено находится в одном из двух возможных дискретных состояний, соответствующих либо спиральной, либо клубковой конформации. Граница между спиралью и клубком имеет большую положительную свободную энергию (ΔF), которая приводит к энергетической выгоды длинных спиральных участков.

В модели используются два параметра Зимма-Брэгга, s и σ , имеющие смысл статистических весов состояний

$$s = \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right), \quad \sigma = \exp\left(-\frac{2\Delta F_s}{k_B T}\right),$$

где ΔF – изменение свободной энергии при увеличении количества звеньев в спиральном состоянии на одно; ΔF_s – изменение свободной энергии при появлении зародыша (нуклеации) нового спирального участка. Для естественных биополимеров статистический вес нуклеации σ обычно очень мал и имеет порядок $\sim 10^{-3}-10^{-4}$.

Модель Зимма-Брэгга представляет собой простой метод огрубления (крупноячейного рассмотрения) сложной сетки водородных связей, необходимых для образования спирали (включая их трёхмерную геометрию), и очень хорошо описывает термодинамику фазового перехода.

Функция распределения для модели Зимма-Брэгга сложнее, чем для модели застёжки, поэтому анализ поведения модели возможен только численными методами (рисунок 64).

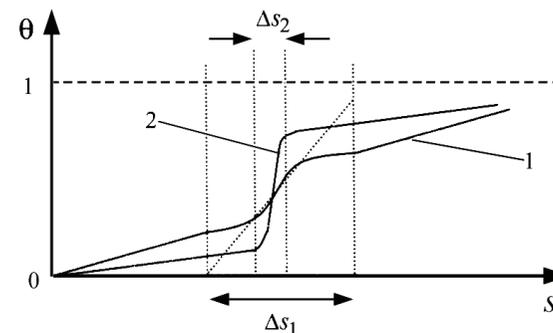


Рисунок 64 – Зависимость степени спиральности θ от статистического веса спирального состояния s в модели Зимма-Брэгга для перехода спираль-клубок: 1 – слабая кооперативность с шириной перехода Δs_1 ; 2 – высокая кооперативность с шириной перехода Δs_2

Было показано, что для однонитового гомополимера переход спираль-клубок происходит в очень узком интервале температур, и его ширина уменьшается при уменьшении параметра кооперативности σ . Средние длины спиральных и денатурированных (клубковых) участков конечны и не зависят от длины полимерной цепи даже в предельном случае, когда она стремится к бесконечности.

Зависимость степени спиральности $\theta = \frac{k}{n}$, от параметра кооперативности ($\sigma = 1$ соответствует отсутствию кооперативности, $\sigma \ll 1$ – сильной кооперативности) для модели Зимма-Брэгга показана на рисунке 64. Кривая 1 соответствует слабой, а кривая 2 – сильной кооперативности. Для биополимеров обычно характерна высокая кооперативность.

Несмотря на то, что переход спираль-клубок часто рассматривают как процесс плавления (имеющий скрытую теплоту перехода, которую можно измерить, например, методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии), однако его *нельзя* считать *истинным* термодинамическим фазовым переходом.

В одномерной системе равновесное сосуществование двух макроскопических фаз запрещено теоремой Ландау. Теорема Ландау гласит, что в системе, где обе фазы *одномерны*, фазовый переход первого рода ("всё-или-ничего") невозможен.

Теорема Ландау является следствием того, что в одномерной системе разделение фаз связано с очень незначительным изменением энергии системы. По этой причине в одномерной системе не могут происходить истинные фазовые переходы.

Например, для *короткой* полипептидной цепи ($N = 26$) из-за сильного влияния концов цепи ширина перехода спираль-клубок становится аномально большой, и переход медленно развивается с повышением температуры (рисунок 65).

Для *длинного* ($N = 1500$) полимера ширина перехода гораздо уже, его характер уже напоминает фазовый переход первого рода (всё-или-ничего), переход происходит в узком диапазоне температур кооперативно и действительно напоминает застёгивание застёжки-молнии – однажды начавшись, переход спираль-клубок распространяется кооперативно вдоль всей полипептидной цепи, образуя в данном конкретном примере α -спираль при высокой температуре (рисунок 65).

Переход спираль-клубок в *заряженных* полимерах, например, в ДНК, может быть вызван изменением pH среды. В этом случае переход сопровождается резким изменением среднего заряда спиральной

молекулы, что является основой для ещё одного экспериментального метода исследования её фазового поведения. Однако связывание противоионов с заряженными полимерами (вообще, взаимодействие заряженных полимеров с облаками противоионов) имеет ряд тонкостей, без учёта которых невозможно количественное описание рассматриваемых явлений.

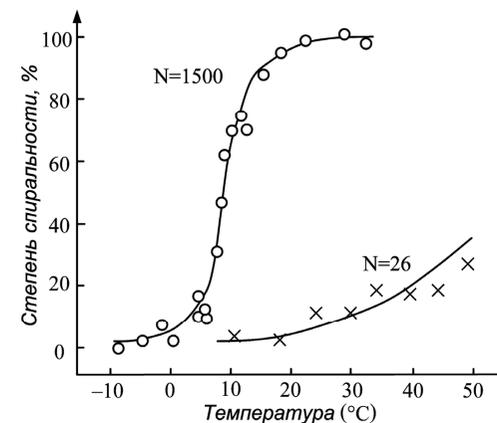


Рисунок 65 – Характер перехода спираль-клубок для длинной $N = 1500$ и короткой $N = 26$ цепей

Фазовые переходы *двойных спиралей* несколько отличаются от переходов в одинарных спиральных. При переходе двойная спираль-клубок внутренние клубковые области полимера образуют петли. По сравнению с однопольным полимером для перехода *двойная спираль-клубок* характерна повышенная кооперативность, обусловленная сильной энтропийной невыгодностью существования длинных петель. Этот фактор приводит к резкому обострению перехода двойная спираль-клубок, и расчёт показывает, что в этом случае его можно рассматривать как истинный фазовый переход.

С помощью модифицированной модели Зимма-Брэгга могут быть описаны и другие перестройки вторичной структуры полимеров. Она даёт удовлетворительное описание образования β -структур, однако и в этом случае необходимо тщательно учитывать зарядовые эффекты.

У гетерополимеров константы спиральности каждого звена зависят от его химической природы, поэтому характер перехода спираль-клубок зависит от первичной структуры полимера. Такая модель больше подходит для природных нуклеиновых кислот (четыре варианта мономера) и белков (в качестве мономеров могут включать двадцать аминокислот). В реальном гетерополимере переход спираль-клубок состоит в последовательном плавлении определённых спиральных участков, в первичной структуре которых концентрации звеньев с низкой температурой плавления превышают среднюю.

Для описания таких переходов используют более сложные варианты модели Зимма-Брэгга, которые дают удовлетворительное согласие с экспериментом. Таким образом, статистическое описание переходов спираль-клубок и β -структур-клубок является одним из достижений молекулярной биофизики.

6.5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БЕЛКАХ

Белки – это линейные нерегулярные гетерополимеры, мономерами которых являются аминокислоты. Специфика различных аминокислот, взаимодействие их боковых радикалов в общей полипептидной цепи и особенности пептидной связи определяют закономерности конформационных переходов в белках.

Белковые глобулы претерпевают переходы типа порядок–беспорядок в относительно малом интервале температур и в этом смысле напоминают фазовые переходы первого рода. Простая термодинамическая трактовка температурных переходов биополимеров состоит в том, что денатурацию рассматривают как обычную мономолекулярную реакцию перехода из нативной формы f (*folded*) в денатурированную форму u (*unfolded*)



В прямых калориметрических измерениях тепловых эффектов определяют изменение энтальпии, сопровождающее эти переходы.

Простейшая термодинамическая интерпретация калориметрических данных основана на уравнении Кирхгофа (*Gustav Kirchhoff*) зависимости энтальпии процесса ΔH от температуры

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT,$$

где $C_p(T)$ – теплоёмкость при постоянном давлении; T_1 и T_2 – пределы температурных изменений. Если к образцу, помещённому в калориметр, подводить теплоту с постоянной скоростью $v_Q = \frac{dQ}{dt}$ и регистрировать скорость повышения образца $v_T = \frac{dT}{dt}$, то теплоёмкость C_p определяется как отношение этих двух скоростей

$$C_p = \frac{v_Q}{v_T}.$$

На рисунке 66 показан характерный вид кривых изменения энтальпии ΔH и теплоёмкости ΔC_p в области тепловой денатурации (плавления) биополимеров.

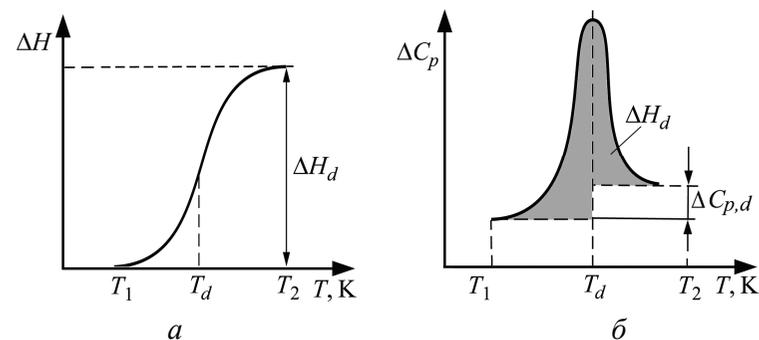


Рисунок 66 – Кривые тепловой денатурации биополимера: a – температурное изменение энтальпии; b – температурное изменение теплоёмкости

Весь температурный интервал (T_1, T_2) можно разделить на две области: неденатурационную f ($T_1 < T < T_d$) и денатурационную u ($T_d < T < T_2$). В процессе теплового плавления (денатурации) происходит изменение теплоёмкости биополимера при переходе его от нативного f (*folded*, глобулярного) состояния в денатурированное u (*unfolded*, клубкообразное) состояние. Изменение энтальпии $\Delta H_{\text{пл}}$ теплового плавления вычисляется по формуле

$$\Delta H_{\text{пл}} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT - \int_{T_1}^{T_d} C_p^{(f)} \, dT - \int_{T_d}^{T_2} C_p^{(u)} \, dT = \Delta H_d - \Delta C_{p,d}(T_2 - T_1),$$

где ΔH_d – молярная энтальпия (скрытая теплота плавления) перехода; T_d – температура перехода (температурное положение максимума пика плавления); $C_p^{(f)}, C_p^{(u)}, \Delta C_{p,d}$ – теплоёмкости биополимера в нативном (f), денатурированном (u) состояниях и разность этих величин при температуре перехода T_d , соответственно. Изменение энтропии в этом же процессе составляет

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_d}{T_d} - \int_{T_1}^{T_d} \frac{\Delta C_{p,d}}{T} \, dT,$$

а энергия Гиббса меняется как

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T_1 \Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_d \frac{T_d - T_1}{T_d} - \int_{T_1}^{T_d} \frac{T_d - T_1}{T_d} \Delta C_{p,d} \, dT.$$

Экспериментально было показано, что молекула белка может претерпевать обратимые конформационные переходы в частично дезорганизованное состояние не только при нагревании, но и охлаждении раствора (рисунок 67).

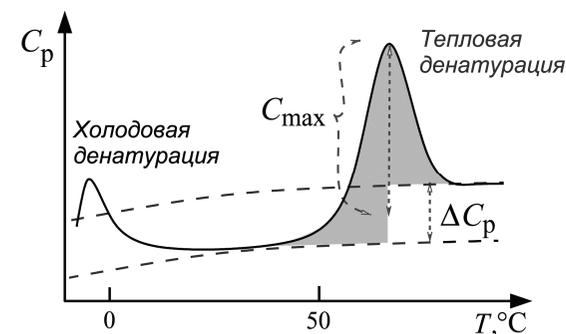


Рисунок 67 – Кривая тепловой денатурации белка

При подобной "холодовой" денатурации нарушение третичной структуры, по-видимому, происходит за счёт уменьшения гидрофобных взаимодействий при охлаждении. При нагревании, наоборот, увеличение диссипативных сил происходит быстрее, чем гидрофобных, что и вызывает тепловую денатурацию. В обоих случаях денатурация осуществляется как кооперативный переход между двумя состояниями – нативным и денатурированным – по принципу "всё или ничего". Однако при тепловой денатурации энтальпия и энтропия белка растут, а при холодной денатурации они уменьшаются.

S-образность экспериментальных кривых зависимости $\Delta H(T)$ показывает, что соответствующие характеристики молекулы изменяются в диапазоне от тех, что характерны для нативного белка, до тех, что характерны для белка денатурированного.

Узость этих S-образных кривых свидетельствует о *кооперативности* перехода, то есть о том, что он охватывает сразу много аминокислотных остатков. При таком переходе только начальное (нативное) и конечное (денатурированное) состояние наблюдаются в заметных количествах, а "полуденатурированных" молекул практически нет. Иначе говоря, переход "все-или-ничего" является микроскопическим *аналогом фазового перехода первого рода* в макроскопических системах (например – плавления кристалла). Однако – в отличие от истинного фазового перехода – S-образность белкового перехода "все-или-ничего" имеет не

нулевую, а конечную ширину, так как этот переход охватывает не макроскопическую, а микроскопическую, очень небольшую систему.

Экспериментально измеренные данные денатурационного изменения удельной теплоёмкости $\Delta C_{p,d}$ для глобулярных белков составляют 0,4–0,6 Дж/(г·К), а для растворов ДНК и коллагена – 0,25–0,3 Дж/(г·К). Наблюдаемые изменения удельной теплоёмкости могут быть вызваны термическим возбуждением внутримолекулярных степеней свободы в биополимерных цепях, что сопровождается также изменением энтропии. Однако сильные изменения $\Delta C_{p,d}$, которые, по крайней мере, на порядок больше соответствующих температурных изменений теплоёмкостей малых молекул, не могут быть объяснены только таким образом.

В качестве дополнительного фактора называют изменение числа контактов гидрофобных групп белка с растворителем. В условиях сильных гидрофобных взаимодействий разрушение элементов вторичной структуры, погруженных в гидрофобное ядро, энергетически невыгодно. В силу этого изменение плотности в гидрофобном ядре возможно только при смещениях как целого участка вторичной структуры (α -спирали и β -листы). Именно поэтому изменение плотности в гидрофобном ядре при денатурации не является локальным, а затрагивает, по существу, всё гидрофобное ядро целиком со смещением элементов вторичной и надвторичной структуры друг относительно друга.

Расширение молекулы вблизи нативного состояния происходит с сохранением грубых черт пространственной структуры – формируется *расплавленная глобула* – порядок ещё сохранен, начинается только "раздвижение" элементов вторичной структуры, нековалентные связи между ними ослабевают, и в промежутки между ними начинают входить молекулы воды, но боковые радикалы аминокислот ещё не освободились настолько, чтобы быть способными к поворотной изомеризации (рисунок 68).

Такое начальное расширение глобулы энергетически невыгодно, так как при этом энергия глобулы растёт (поскольку части глобулы уже расходятся, а энтропия ещё не повышается). Поэтому при таком малом расширении свободная энергия глобулы растёт.

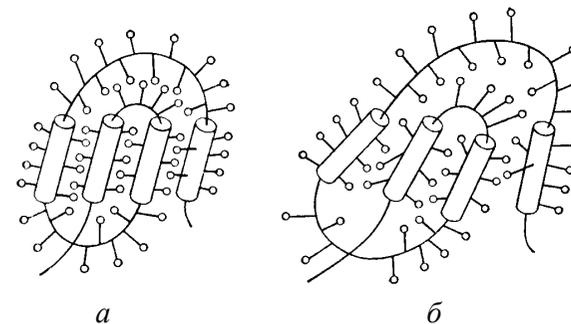


Рисунок 68 – Схема формирования расплавленной глобулы: *a* – схема нативной глобулы; *б* – схема расплавленной глобулы

Когда же расширение достигает такой величины, что освобождаются боковые группы аминокислот, и становится возможной их *поворотная изомеризация*, это приводит к резкому росту энтропии и падению свободной энергии. Причём, поскольку все боковые группы аминокислот прикреплены к одной пептидной цепи, то "включение" поворотной изомеризации происходит для всех боковых радикалов практически *одновременно*. В результате денатурация белка при изменении внешних условий происходит не постепенно, а *скачком*, – по принципу "всё или ничего".

То есть белок, не меняясь, терпит изменение внешних условий до некоторого предела, – а потом плавится, как микроскопическое твёрдое тело, *весь сразу*. Такая устойчивость и твёрдость белка, в свою очередь, обеспечивает надёжность его работы в организме.

Таким образом, фазовый переход между нативным и денатурированным состояниями объясняется *скачкообразным ростом энтропии* (и прежде всего – энтропии боковых групп) при расширении глобулы, а его фазовый, кооперативный характер связан с тем, что боковые группы прикреплены к главной цепи и *не могут раскрепощаться поодиночке*.

Таким образом, статистическая картина фазовых переходов усложняется вследствие наложения структурных перестроек, которые зависят от физической природы нековалентных внутримолекулярных сил взаимодействия мономерных звеньев и не обязательно усредняются по

всему пространственному объёму, занятому макромолекулой. Вообще говоря, можно считать, что температурные переходные кривые белков соответствуют фазовым переходам первого рода, хотя в отличие от плавления обычных кристаллов здесь нет резкого разрыва термодинамических функций H и S из-за гетерогенности и малых размеров молекулы белка.

Вместе с тем резкое изменение теплоёмкости при переходе скорее напоминает переход второго рода. В целом процесс образования глобулы и её температурного перехода в клубкообразное состояние при нагревании термодинамически неизбежен. Однако детали конструкции глобулы, её структурные перестройки можно расшифровать лишь путём учёта конкретной природы внутримолекулярных нековалентных объёмных взаимодействий. Без решения этой проблемы невозможно понять, а тем более предсказать, свойства и особенности функционирования белков в различных внешних условиях.

6.6. БИОФИЗИКА НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Нуклеиновые кислоты являются модулярными линейными цепями длиной до сотен миллионов нуклеотидов. Наиболее широко распространены две формы нуклеиновых кислот: рибонуклеиновые кислоты (РНК) и дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК). ДНК отличается отсутствием одной гидроксильной группы в каждом нуклеотиде, что делает её немного более стабильной при физиологических условиях. Нити нуклеиновых кислот гораздо более гибкие по сравнению с белковыми цепями, поэтому для нуклеиновых кислот достижим гораздо более широкий диапазон конформаций.

В нуклеиновых кислотах встречаются, в основном, пять *нуклеиновых (азотистых) оснований* (рисунок 69):

- три пиримидиновых – *урацил, тимин и цитозин*,
- два пуриновых – *аденин и гуанин*.

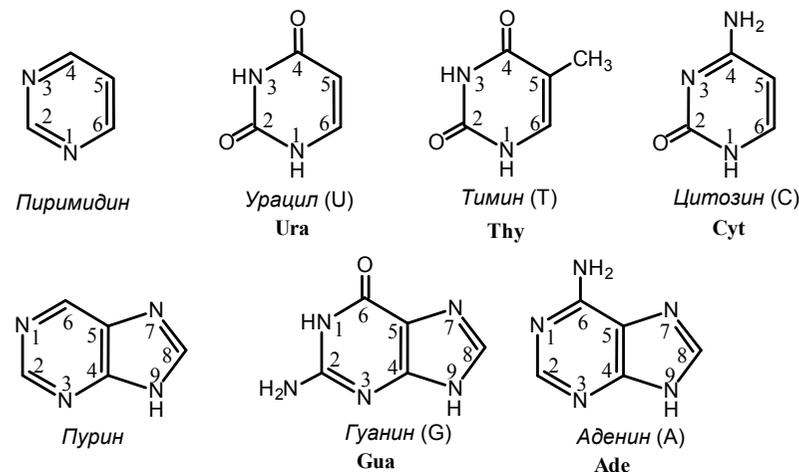


Рисунок 69 – Строение нуклеиновых оснований

Нуклеозиды представляют собой гликозиды, в которых пентоза связана гликозидной связью с атомом N1 пиримидиновых или атомом N9 пуриновых оснований.

Рибонуклеозиды входят в состав *рибонуклеиновых кислот* (РНК), а дезоксирибонуклеозиды – в состав *дезоксирибонуклеиновых кислот* (ДНК).

Азотистым основаниям *урацил, тимин, цитозин, аденин и гуанин* соответствуют нуклеозиды *уридин, тимидин, цитидин, аденозин и гуанозин*.

Нуклеотиды являются фосфорными эфирами нуклеозидов. Фосфорная кислота присоединена к одному из гидроксильных остатков рибозного (или дезоксирибозного) остатка (рисунок 70).

В зависимости от места присоединения различают 2'-, 3'- и 5'-нуклеотиды. Символ «'» (произносится как "штрих" или "прим") показывает, что соответствующий номер нумерует атомы пентозного кольца.

Атомы азотистого основания нумеруются без штрихов.

Мононуклеотиды представляют собой эфиры ортофосфорной кислоты и, следовательно, содержат один атом фосфора на молекулу.

Нуклеотид = нуклеозид + фосфорная кислота =
 = азотистое основание + пентоза + фосфорная кислота,

где пентоза в РНК – рибоза, а в ДНК – дезоксирибоза.

В природе широко распространены *моно-* и *дифиры* пирофосфорной (дифосфорной) и трифосфорной кислот.

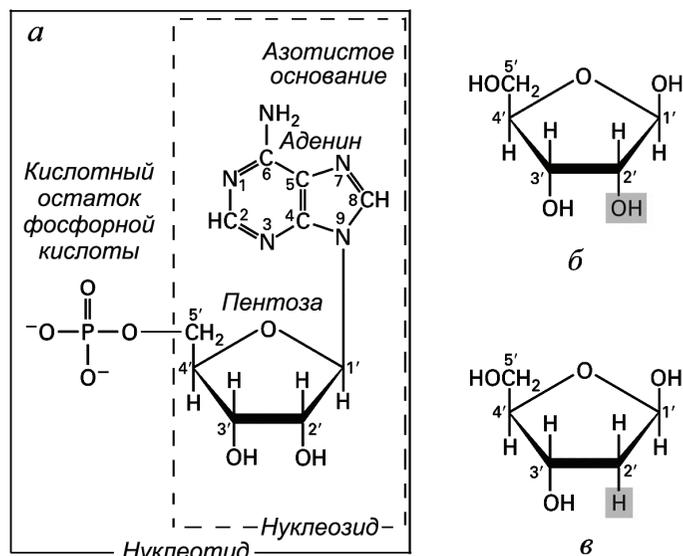


Рисунок 70 – Строение нуклеотидов: *а* – аденозин-5'-монофосфат; *б* – рибоза; *в* – дезоксирибоза

Нуклеиновые кислоты являются нерегулярными полимерами, состоящими из мономеров – нуклеотидов. Нуклеотиды *соединяются друг с другом* в полимерную цепочку с помощью *фосфодиэфирных* связей (рисунок 71). Азотистые основания не принимают участия в соединении нуклеотидов одной цепи.

В *природных полинуклеотидах*, будь то дезоксирибополимеры или рибополимеры, остаток фосфорной кислоты всегда связывает 3'- и 5'-гидроксигруппы соседних нуклеозидов (3'→5'-связь). Таким образом, полинуклеотидные цепи имеют *определённую направленность*, и каждая

полинуклеотидная цепь имеет 5'- и 3'-концы. Ковалентный остов нуклеиновой кислоты состоит из монотонно чередующихся фосфатных и пентозных групп, и несёт отрицательный заряд, поскольку фосфатные остатки ионизованы при физиологических значениях pH~7.

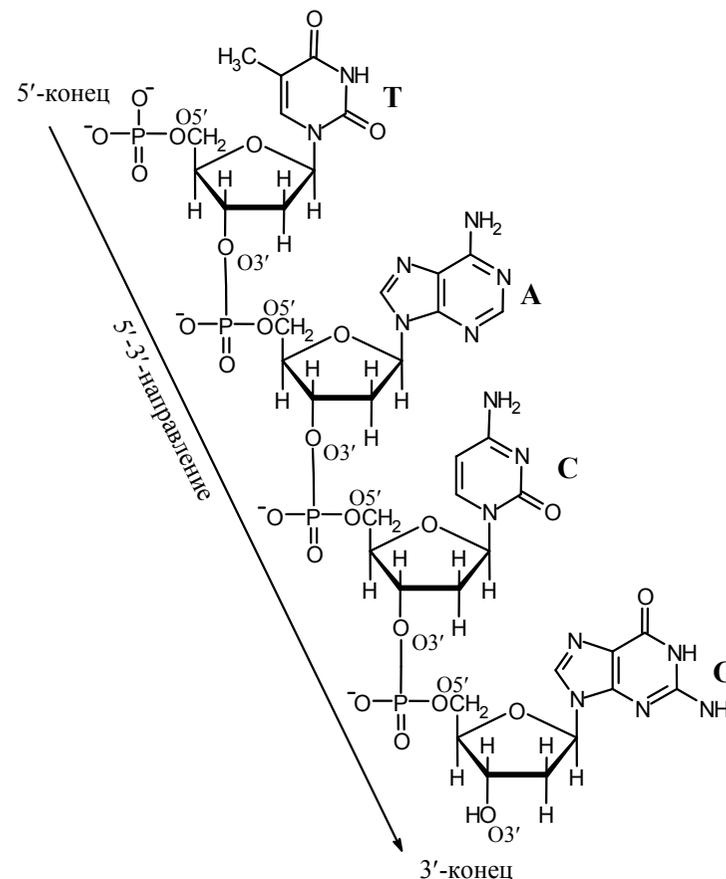


Рисунок 71 – Строение тетрадезоксинуклеотида 5'-d(TACG)

Молекула ДНК, как правило, состоит из двух нуклеотидных цепей, и лишь в некоторых вирусах встречаются одноцепочечные молекулы ДНК.

Вторичная структура ДНК была расшифрована в 1953 году Джеймсом Уотсон и Френсисом Криком (*James Watson* и *Francis Crick*).

Две цепи ДНК связаны друг с другом через азотистые основания водородными связями – образуют стандартные уотсон-криковские пары оснований (*base pairs*, bp) – аденин (A) связывается с тимином (T), а гуанин (G) – с цитозином (C) (рисунок 72).

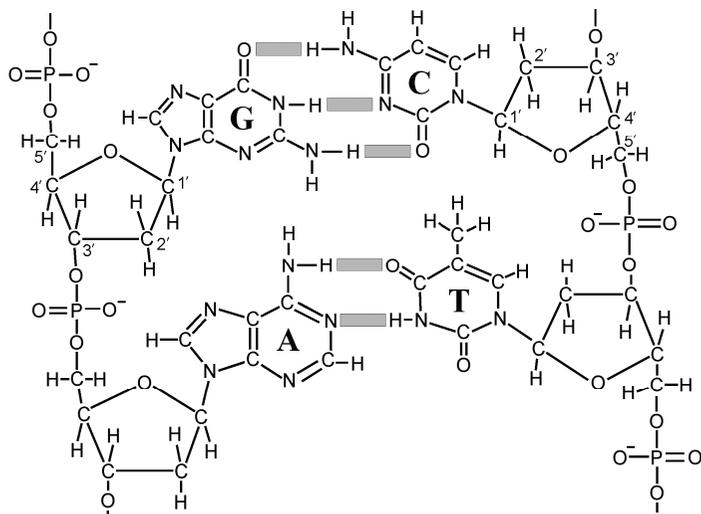


Рисунок 72 – Структура химических связей в молекуле ДНК

Аденин соединяется с тимином двумя водородными связями (A=T), а гуанин соединяется с цитозином тройной водородной связью (G≡C). Это объясняет четыре правила, которые сформулировал Эрвин Чаргафф (*Erwin Chargaff*) ещё до открытия структуры ДНК.

1. Количество аденина равно количеству тимина

$$A = T.$$

2. Количество гуанина равно количеству цитозина

$$G = C.$$

3. Количество пуринов равно количеству пиримидинов

$$\frac{A + G}{T + C} = 1.$$

4. Количество оснований с аминогруппами в положении 6 равно количеству оснований с кетогруппами в положении 6

$$\frac{A + C}{G + T} = 1.$$

Стекинг. Кроме водородных связей между парами оснований стабилизация структуры ДНК достигается также межплоскостными взаимодействиями оснований, принадлежащих соседним парам оснований. Пары оснований укладываются друг над другом, образуя высокие стопки наподобие стопок монет. Такой процесс *формирования стопок* из плоских гетероциклических оснований, имеющих параллельные ароматические кольца, называют *стекингом* (рисунок 73).

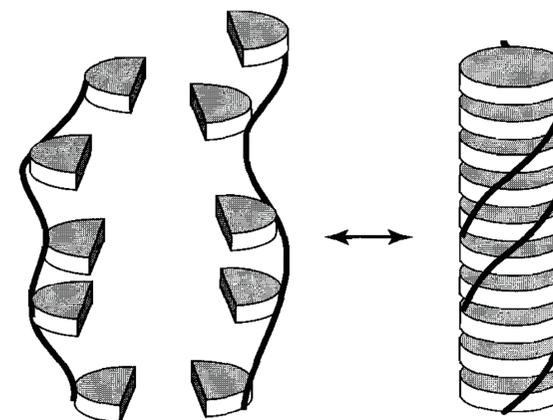


Рисунок 73 – Стекинг азотистых оснований в ДНК

В формировании стекинга участвуют диполь-дипольные взаимодействия внутримолекулярных дипольных моментов азотистых осно-

ваний, π -электронные системы ароматических колец, дисперсионные ван-дер-ваальсовы силы и гидрофобные взаимодействия.

Азотистые основания имеют *ароматическую* структуру и представляют собой π -электронные системы. Между плоскими π -электронными циклами, расположенными параллельно друг другу, и возникают значительные дисперсионные силы. Гидрофобные взаимодействия обеспечивают сближение и ориентацию азотистых оснований внутрь спирали ДНК. Специфичность стэкинга определяется диполь-дипольными и дисперсионными ван-дер-ваальсовыми силами. *Сила стэкинга* уменьшается в следующем порядке (таблица 12):

пурин-пурин > пиримидин-пурин > пиримидин-пиримидин.

Таблица 12 – Энергия стэкинговых взаимодействий

| Конфигурация | Энергия, ккал/моль | Конфигурация | Энергия, ккал/моль |
|--------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|
| C≡G G≡C | 14,59 | E=T A=T | 6,57 |
| C≡G T=A A=T G≡C | 10,51 | C≡G A=T T=A C≡G | 6,57 |
| A=T C≡G G≡C T=A | 9,81 | G≡C T=A A=T C≡G | 6,78 |
| T=A C≡G | 9,69 | A=T T=A A=T T=A | 5,34 |
| G≡C C≡G G≡C C≡G | 8,26 | A=T T=A | 3,82 |

Модель Уотсона-Крика объяснила явление самоудвоения ДНК – репликацию. В процессе репликации в ДНК разрываются водородные связи между основаниями, и на каждой из двух цепей строится новая, при этом каждая материнская цепь используется как матрица для дочерней. Новые нуклеотиды присоединяются по принципу комплементарности, то

есть к аденину присоединяется тимин, к гуанину – цитозин, к тимину – аденин, к цитозину – гуанин. Такая модель репликации называется полуконсервативной, так как каждая новая молекула ДНК включает в себя одну материнскую и одну дочернюю цепи.

Каждая комплементарная пара нуклеотидов поворачивается относительно предыдущей на некоторый угол вокруг оси спирали – угол закручивания (*twist angle*) Ω , в результате образуется вторичная структура ДНК – двойная спираль (рисунок 74(a)).

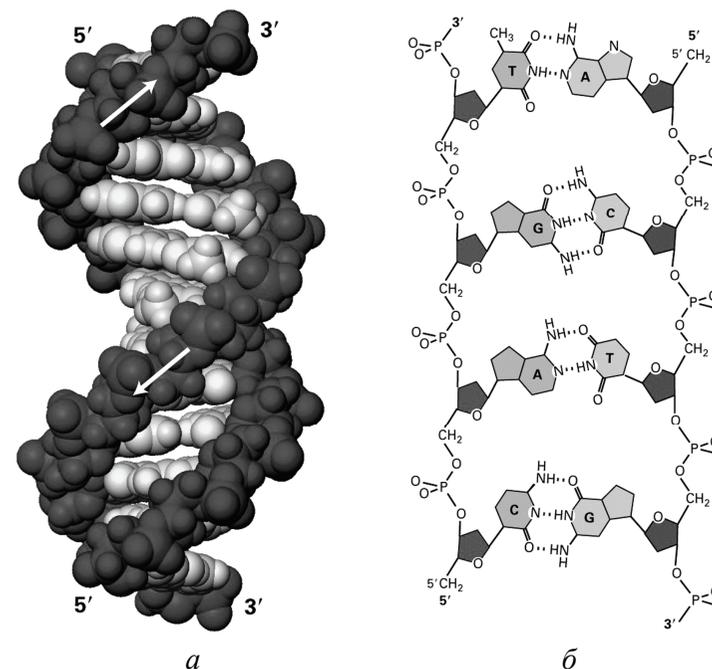


Рисунок 74 – Схема строения ДНК: а – ван-дер-ваальсовая модель; б – схема химических связей в ДНК

Цепи молекулы ДНК антипараллельны: одна из них имеет направление 3'→5', другая 5'→3' (рисунок 74(б)).

В соответствии с принципом комплементарности, если в одной из цепей имеется нуклеотидная последовательность, например,

5'-TAGGCAT-3', то в комплементарной цепи в этом месте должна находиться последовательность 3'-ATCCGTA-5'. В этом случае двухцепочечная форма будет выглядеть следующим образом:



В такой записи 5'-конец верхней цепи всегда располагают слева, а 3'-конец – справа.

Конформации ДНК. Двойная спираль ДНК может существовать в различных *конформациях* – несколько *правых* спиралей (например, А и В спирали) и только одна *левая Z-спираль*, сахарофосфатный остов которой имеет характерную *зигзагообразную* форму (рисунок 75).

Переход между конформациями осуществляется при изменении влажности кристаллических препаратов ДНК, соли ДНК и ряда других условий, а также может быть вызван взаимодействием ДНК с белками.

В-форма ДНК (основная), несмотря на достаточно высокую стабильность структуры, обеспечиваемую множественными водородными и гидрофобными взаимодействиями, обладает *значительной гибкостью*. Это свойство обеспечивает необходимую модификацию структуры ДНК при связывании белков со специфическими участками ДНК.

В таблице 13 приведены структурные и геометрические параметры А и В форм двойной спирали ДНК.

Таблица 13 – Структурные параметры молекулы ДНК

| Форма ДНК | А | В |
|---|-------|-------|
| Число звеньев на виток спирали | 11 | 10 |
| Шаг спирали (нм) | 2,82 | 3,46 |
| Расстояние между парами азотистых оснований (нм) | 0,255 | 0,346 |
| Угол закручивания (<i>twist angle</i>) Ω (град) | 32,7 | 36 |
| Угол между перпендикуляром к оси спирали и плоскостью оснований, φ (град) | 20 | 2 |

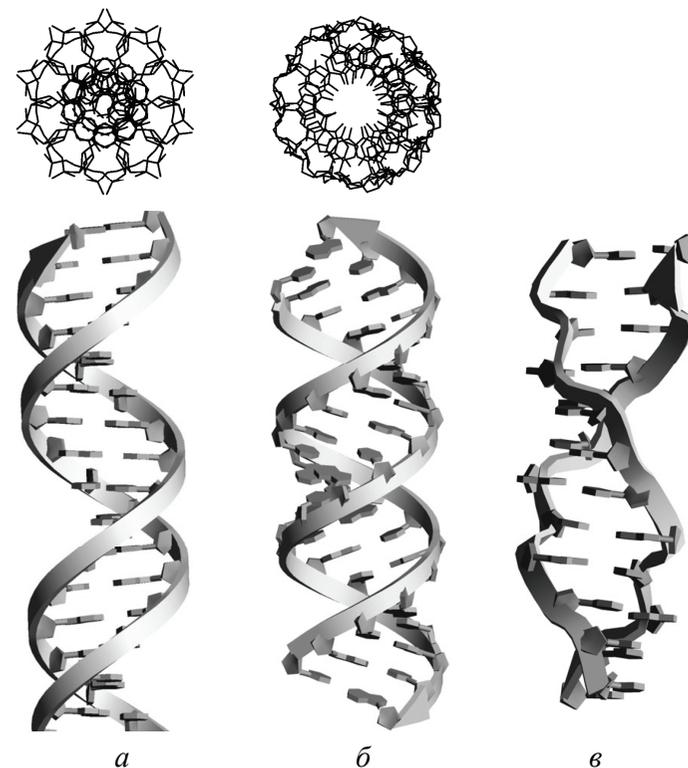


Рисунок 75 – Конформации двойной спирали ДНК: *a* – В-форма; *б* – А-форма; *в* – Z-форма

В В-форме ДНК центры тяжести пар оснований находятся на оси спирали, а в А-форме сдвинуты к периферии, поэтому в центре остаётся отверстие около 4 нм.

Для любой конформации ДНК, кроме Z-формы, характерно наличие широкой (большой) и узкой (малой) бороздок на поверхности спирали (рисунок 74(а)).

Молекула рибонуклеиновой кислоты (РНК) так же, как и ДНК, образована определённой последовательностью нуклеотидов, но, как правило, состоит из одной цепи. Сахар в РНК является рибозой, и вместо тимина в её состав входит пиримидиновое основание гуанин. Во время

синтеза матричной РНК (транскрипции) генетическая информация, содержащаяся на определённом участке ДНК, по принципу комплементарности копируется на молекулу РНК, на которой затем как на матрице происходит синтез белка (трансляция) в рибосомах. Присоединение нужных аминокислот к синтезирующейся полипептидной цепи осуществляется с помощью транспортных РНК. Таким образом, РНК является посредником между ДНК и белком, а в некоторых вирусах – носителем генетической информации.

Различные конформации полинуклеотидной цепи достигаются благодаря возможности поворотов вокруг некоторых межатомных связей, показанных на рисунке 76.

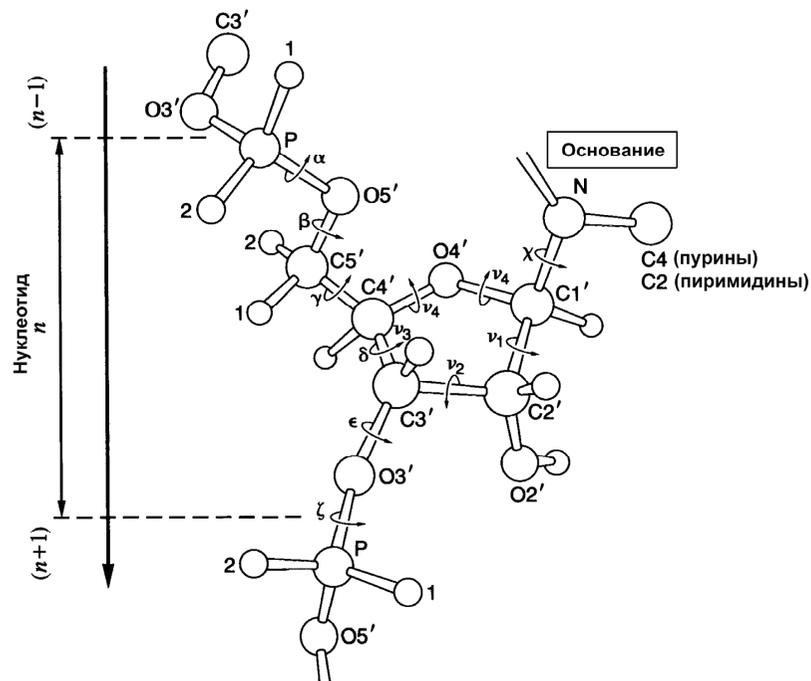


Рисунок 76 – Торсионные углы в звене полинуклеотидной цепи

Значения торсионных углов для разных конформаций ДНК приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Значения торсионных углов (в градусах) для разных конформаций ДНК

| Форма | α | β | γ | δ | ϵ | ζ | χ |
|-------|----------|---------|----------|----------|------------|---------|--------|
| A | -52 | 175 | 42 | 79 | -148 | -75 | -157 |
| B | -30 | 136 | 31 | 143 | -141 | -161 | -98 |
| Z | -140 | -137 | 51 | 138 | -97 | 82 | -154 |

Конформация полинуклеотидной цепи зависит от конформации рибозы. Рибоза встречается в четырёх конформациях, различающихся тем, какой из атомов пентозы, C2' или C3' (рисунок 77), выведен из плоскости остальных четырёх атомов. Наиболее распространёнными являются C2'-эндо- и C3'-эндо- конформации (рисунок 77).

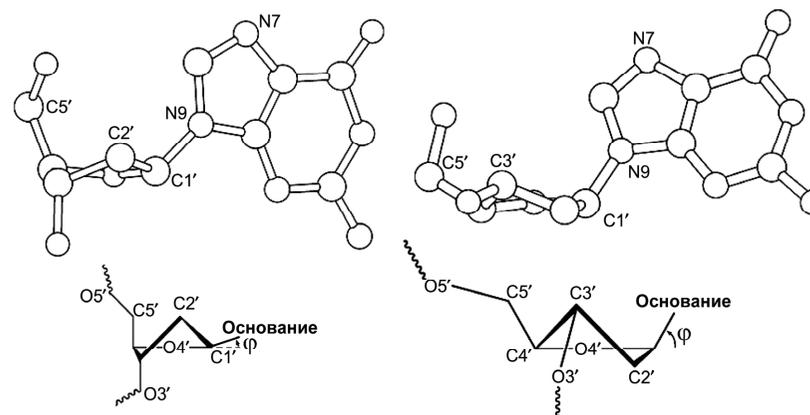


Рисунок 77 – C2'-эндо- и C3'-эндо- конформации рибозы в гуанозине

В зависимости от конформации пентозы, различают два семейства конформаций ДНК:

- 1) А-семейство (C3'-эндо-конформация) – А-форма ДНК;
- 2) В-семейство (C2'-эндо-конформация) – В-, С- и Т-формы ДНК.

В C2'-эндо-конформации угол ϕ невелик ($\phi = 2-6^\circ$), поэтому в В-семействе ДНК пары нуклеотидов расположены почти перпендикулярно

но к оси спирали. Для $C3'$ -эндо-конформации $\varphi = 20^\circ$ (таблица 13). Конформационные переходы ДНК *внутри* одного семейства происходят *плавно*, а переход из А- в В-форму – *скачкообразно*, сопровождаясь изменением конформации рибозы от $C3'$ -эндо- к $C2'$ -эндо-форме.

Молекулы ДНК являются самыми большими в природе. Например, кольцевые ДНК фага Т2 имеют длину 49 мкм, а ДНК бактерии *Escherichia coli* (кишечная палочка) – 400 мкм, молекулярная масса последней составляет 10^9 . Каждая хромосома содержит только одну молекулу ДНК, которая имеет длину от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Суммарная длина всех молекул ДНК одной клетки человека составляет около двух метров.

Огромные размеры молекул нуклеиновых кислот требуют их особой укладки в пределах малых размеров клеток или вирусов. Это достигается за счёт образования в молекуле ДНК перегибов, петель, суперспиралей, что формирует её третичную структуру.

Плотная упаковка азотистых оснований, связанных сильными и слабыми взаимодействиями обеспечивает надёжную сохранность генов даже при значительных вариациях условий окружающей среды.

Вторичная структура ДНК является стабильной лишь в определённых условиях. Изменения температуры, растворителя, рН, ионного состава среды может привести к разрушению слабых водородных связей между парами нуклеотидов и образованию вместо двойной спирали ДНК или дуспиральных участков РНК отдельных нуклеотидных цепей, сворачивающихся в клубок.

Процесс раскручивания двойной спирали и разъединения двух спиралей называется *денатурацией* (или плавлением) ДНК. Денатурация может быть индуцирована искусственно *in vitro* нагреванием раствора, содержащего ДНК. При повышении температуры усиливается тепловое движение в молекулах, и разрушаются слабые нековалентные связи (водородные связи и стэкинг), которые формируют двойную спираль (рисунок 78). Спиральи разъединяются и расходятся вследствие *электростатического отталкивания* между отрицательно заряженными сахарофосфатными остовами.

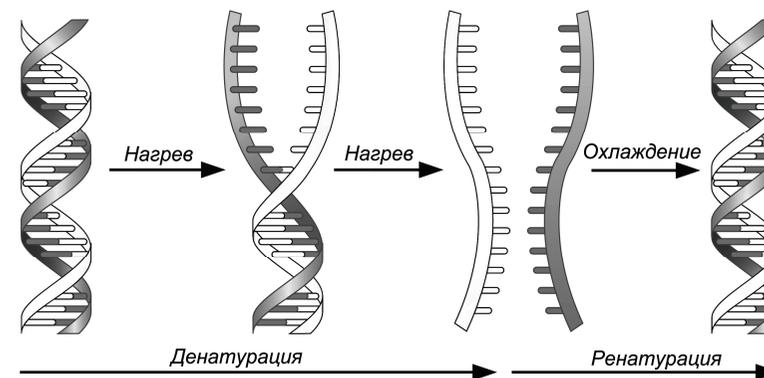


Рисунок 78 – Плавление ДНК

Вблизи температуры денатурации небольшое увеличение температуры раствора вызывает *резкое, практически одновременное*, разрушение множественных слабых нековалентных взаимодействий (которые удерживают двойную спираль) вдоль всей длины ДНК, что проявляется в резком изменении ультрафиолетового поглощения раствором (рисунок 79(a)).

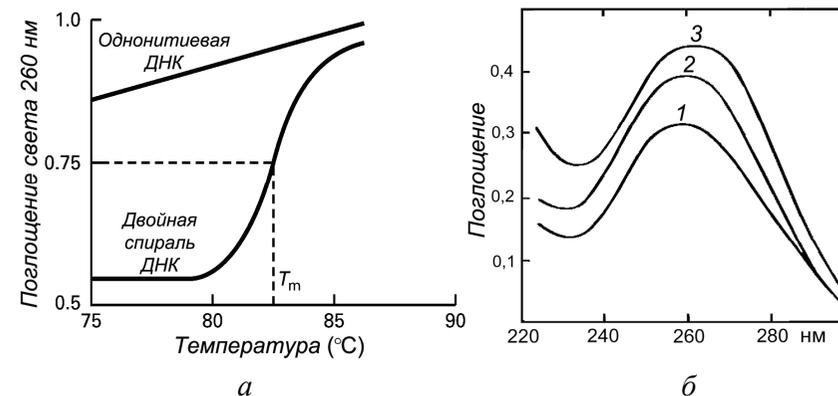


Рисунок 79 – Денатурация ДНК: *a* – поглощение ультрафиолета; *b* – спектр поглощения: 1 – нативной ДНК; 2 – денатурированной ДНК; 3 – мономерных нуклеотидов, из которых состоит ДНК

При денатурации ДНК оптическая плотность раствора увеличивается примерно на 30 %. Явление увеличения оптической плотности нуклеиновых кислот называется *гиперхромным* эффектом.

Обратное явление, то есть уменьшение поглощения раствора ДНК при ренатурации, называется *гипохромным* эффектом.

На рисунке 79(б) представлены спектры поглощения ДНК в разных состояниях. Из рисунка видно, что денатурация нативной ДНК (1) сопровождается гиперхромным эффектом (поглощение увеличивается), но, поскольку некоторые стэкинг-взаимодействия между нуклеиновыми основаниями в одонитевых ДНК сохраняются, то интенсивность спектра поглощения одонитевых ДНК (2) меньше интенсивности спектра поглощения мономеров (3), стэкинг между которыми отсутствует (концентрация мономеров такая же, как в нативной ДНК).

Экспериментально измеренные температуры плавления ДНК различных микроорганизмов оказались различными (рисунок 80(а)).

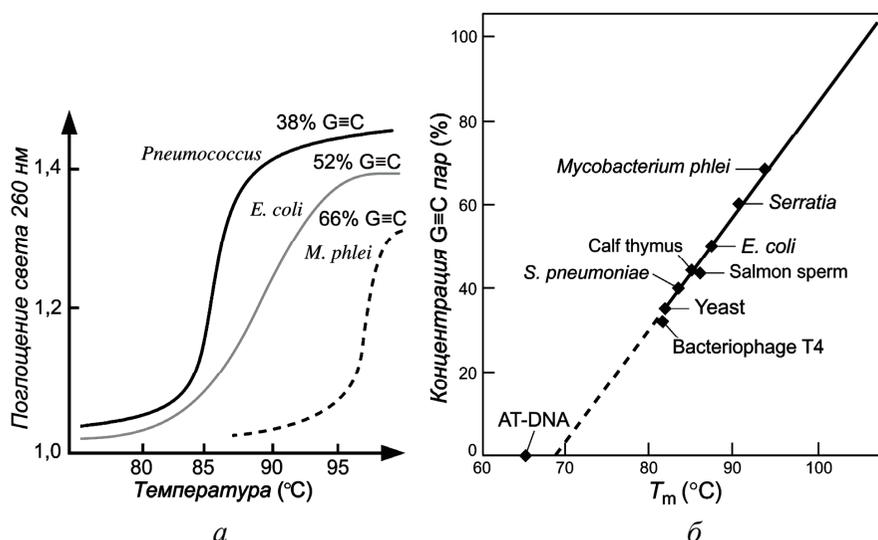


Рисунок 80 – Зависимость термической денатурации ДНК от нуклеотидного состава: *a* – кривые плавления ДНК разных микроорганизмов; *б* – зависимость температуры плавления ДНК от концентрации G=C пар

Сравнение температур плавления с содержанием C≡G пар в данных ДНК показало, что существует линейная зависимость между концентрацией C≡G пар и T_m (рисунок 80(б)).

Таким образом, по температуре плавления можно оценить концентрацию C≡G пар по эмпирическому соотношению

$$T_m = T_{AT} + (T_{CG} - T_{AT}) \cdot x,$$

где *x* – доля C≡G пар; T_{AT} ≈ 70°C и T_{CG} ≈ 110°C – температуры плавления полинуклеотидов, состоящих исключительно из A=T или C≡G пар при значениях *x* = 0 и *x* = 1, соответственно.

Температура плавления, T_m, при которой разъединяются две спирали ДНК, определяется несколькими факторами.

Молекулы, которые содержат *большее количество C≡G пар* плавятся при более высокой температуре, поскольку пары C≡G, имеющие *три* водородные связи, более стабильны, чем пары A=T, в которых только *две* водородные связи.

Процесс денатурации ДНК начинается в участках двойной спирали с повышенным содержанием A=T пар (рисунок 81).

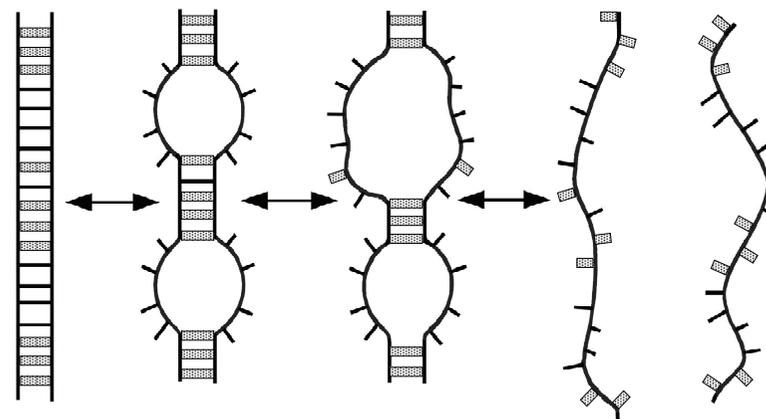


Рисунок 81 – Схема плавления ДНК. Чёрными линиями обозначены A=T пары. Серыми линиями обозначены G=C пары

Затем разъединяются смешанные участки. И, наконец, денатурируют участки, состоящие из C≡G пар. При этом характер разъединения нитей происходит аналогично переходу спираль-клубок (см. п. 6.4) по механизму "расстёгивания" (*zipper model*).

Кроме относительного содержания C≡G пар, определённое влияние на процесс плавления ДНК оказывает стэкинг пар оснований. Температура плавления T_m линейно зависит от энергии стэкинговых взаимодействий (таблица 11), как показано на рисунке 82(a).

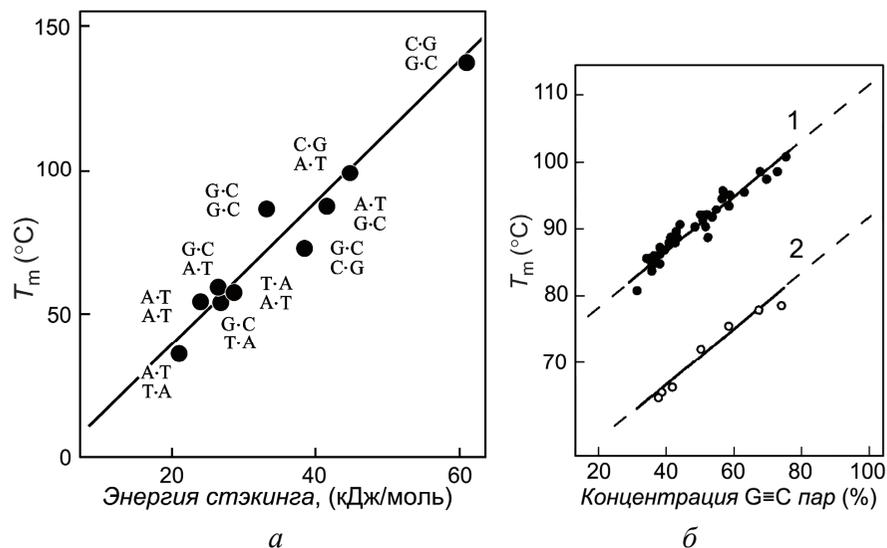


Рисунок 82 – Изменение температуры плавления ДНК: а – корреляция температуры плавления и энергии стэкинга пар оснований; б – зависимость температуры плавления ДНК от содержания G=C пар при различных концентрациях катионов в растворе: 1 – c_1 ; 2 – $c_2 = 0,06 \cdot c_1$

Другим фактором, влияющим на T_m , является концентрация ионов в растворе, поскольку отрицательно заряженные фосфатные группы обеих спиралей экранированы положительными ионами (противоионами). Если снизить концентрацию положительных ионов (противоионов) в растворе, то уменьшается и степень экранирования. Это увеличивает силы отталки-

вания между сахарофосфатными остовами и снижает T_m (рисунок 82(б)). Наконец, резкое изменение pH денатурирует ДНК даже при низких температурах. При низких значениях pH (кислая среда) нуклеиновые основания протонируются, приобретая положительный заряд, и электростатически отталкиваются друг от друга. При высоких значениях pH (щелочная среда) основания теряют протоны, становятся отрицательно заряженными и опять-таки отталкиваются друг от друга.

Одноцепочечные молекулы ДНК, которые получаются в результате денатурации, образуют случайным образом сформированные клубки без определённой структуры. Понижение температуры, увеличение ионной концентрации или нейтрализация pH вызывают самопроизвольную ренатурацию (гибридизацию) двух цепей ДНК в двойную спираль. При этом, однако, важно, что две некомплементарные цепи ДНК не ренатурируют, а остаются в виде хаотичных клубков. Ещё более важно, что они не мешают двум комплементарным цепям ДНК найти друг друга в растворе и ренатурировать.

Процессы денатурации и ренатурации ДНК являются основами гибридации ДНК – методики, которая используется для определения взаимного соответствия двух ДНК-образцов, и для детектирования и изолирования специфических молекул ДНК в растворе, содержащем различные ДНК последовательности.

Кривая плавления хорошо воспроизводится при ренатурации только для относительно коротких молекул ДНК длиной несколько сотен пар оснований (bp). У таких ДНК вслед за образованием "зародышей" гибридации длиной 3–4 пары оснований следует быстрый кооперативный процесс "застёгивания" (*zipping-up*) дуплекса и формирования двойной спирали ДНК со скоростью > 1000 bp/c (рисунок 83).

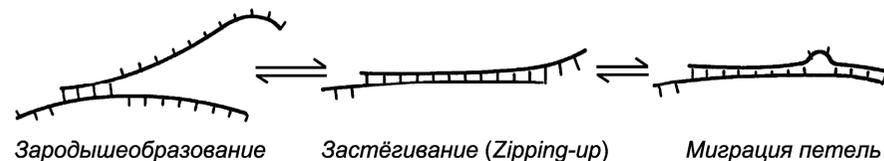


Рисунок 83 – Ренатурация коротких ДНК

Этот процесс, конечно же, зависит от "сложности" ДНК – быстрее всего "застёгиваются" гомополимеры (например, поли-А и поли-Т) и короткие комплементарные олигонуклеотиды. В этом случае реализуется образование дуплекса по типу "всё-или-ничего".

В длинных молекулах ДНК кривые денатурации и ренатурации демонстрируют характерный гистерезис (рисунок 84).

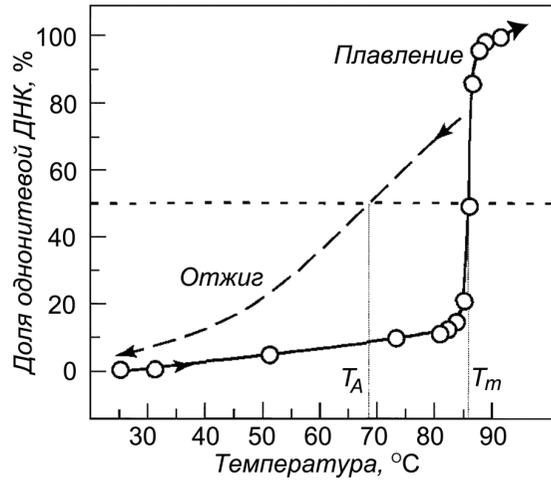


Рисунок 84 – Гистерезис кривых плавления и отжига длинных молекул ДНК

Ренатурация в длинных ДНК идёт значительно медленнее, восстановление дуплекса уже не носит характер кооперативного процесса "всё-или-ничего" и такое медленное восстановление двойной спирали при охлаждении называют "отжигом" (рисунок 85).

При отжиге скорость процесса ренатурации существенно снижают несколько факторов.

Во-первых, "зародыши" спаривания могут оказаться неверными, но при охлаждении прочность таких ошибочных контактов растёт, и они будут мешать "правильному" спариванию.

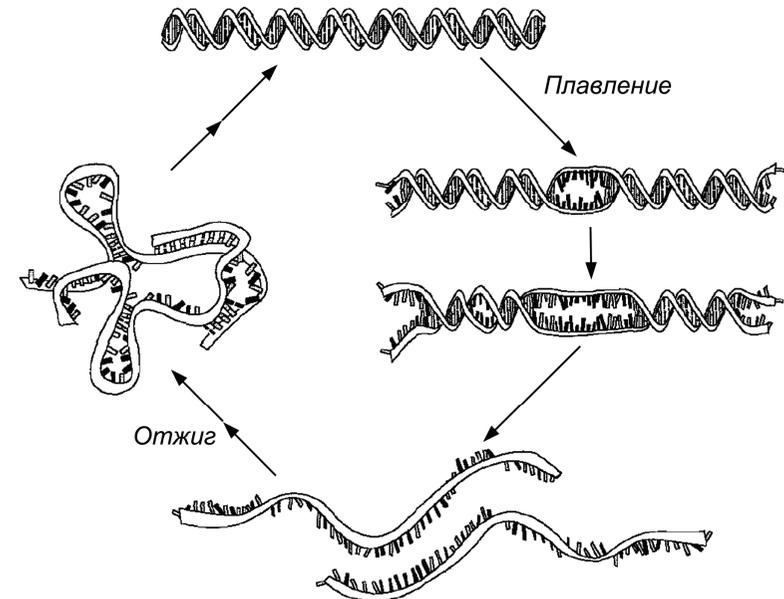


Рисунок 85 – Схема плавления и отжига ДНК

Кроме того, в длинных нитях ДНК могут образовываться внутрицепочечные петли, что также затрудняет общую ренатурацию (рисунок 86).

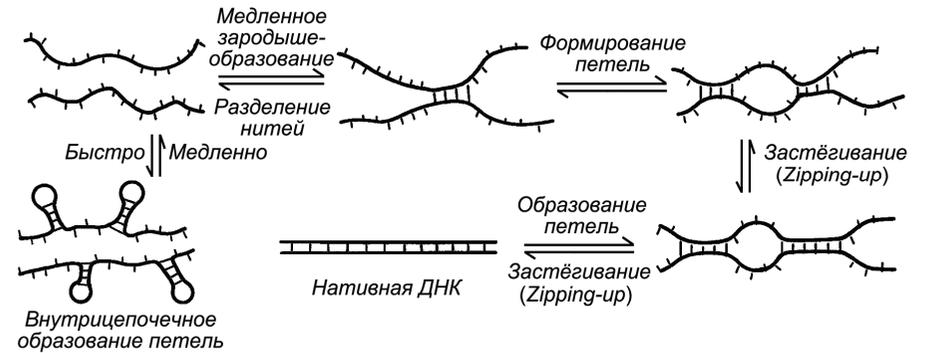


Рисунок 86 – Ренатурация длинных ДНК

Внутрипочечное образование петель является мономолекулярным процессом, который протекает в десятки раз быстрее межцепочечной гибридизации, которая является бимолекулярным процессом. И хотя такие внутрипочечные "шпильки" термодинамически менее стабильны, чем правильно соединённый дуплекс, их наличие тормозит ренатурацию.

Такое кинетическое торможение процесса гибридизации азотистых оснований, которое происходит при отжиге ДНК, является причиной того, что температура отжига T_d существенно ниже температуры плавления T_m молекулы ДНК (рисунок 84).

6.7. БИОМЕМБРАНЫ

Примечательно, что *самые большие* пространственные структуры, которые формируются в клетке, образованы не из макромолекул, таких, как белки или нуклеиновые кислоты, а агрегацией липидов в биомембраны – обособленную жидкую фазу. Липиды, которые используются клеткой, устроены так, чтобы осуществлялась *самопроизвольная агрегация*, в результате которой в клетке формируется клеточная инфраструктура.

В молекуле липидов объединены *два* противоположных химических качества. Они одновременно содержат и полярную или даже заряженную гидрофильную группу атомов, которая стремится раствориться в воде, и одну или несколько гидрофобных углеводородных цепей, которые выталкиваются из воды (рисунок 87). Такие молекулы называются *амфифильными*.

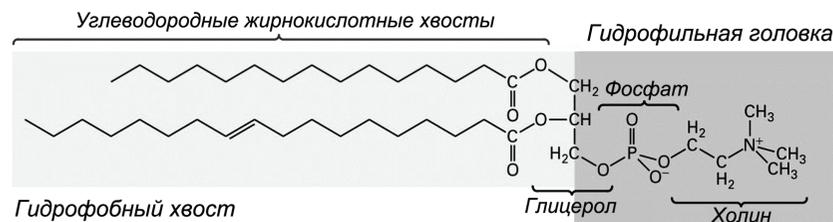


Рисунок 87 – Фосфатидилхолин – типичный фосфолипид

В мембранах содержатся разные фосфолипиды. Например, в мембране эритроцитов их около 20 видов. Варьирует химическая формула полярной головы молекулы. Углеводородные хвосты фосфолипидной молекулы содержат приблизительно 20 атомов углерода, в хвосте может быть 1–4 двойных ненасыщенных связей.

Полярные головы молекул фосфолипидов – гидрофильны, а их неполярные хвосты – гидрофобны. Наименьшему значению энергии Гиббса соответствует ориентация *амфифильных* молекул в водном растворе полярными головками в окружающую воду, но при этом, чтобы неполярные хвосты не соприкасались с молекулами воды. Эти гидрофобные силы и являются движущей силой самопроизвольной сборки (*самосборки*) фосфолипидных структур в водном растворе, при которой которых заряженные (или полярные) головки обращены в сторону воды, а углеводородные хвосты упакованы внутри мембраны (рисунок 88).

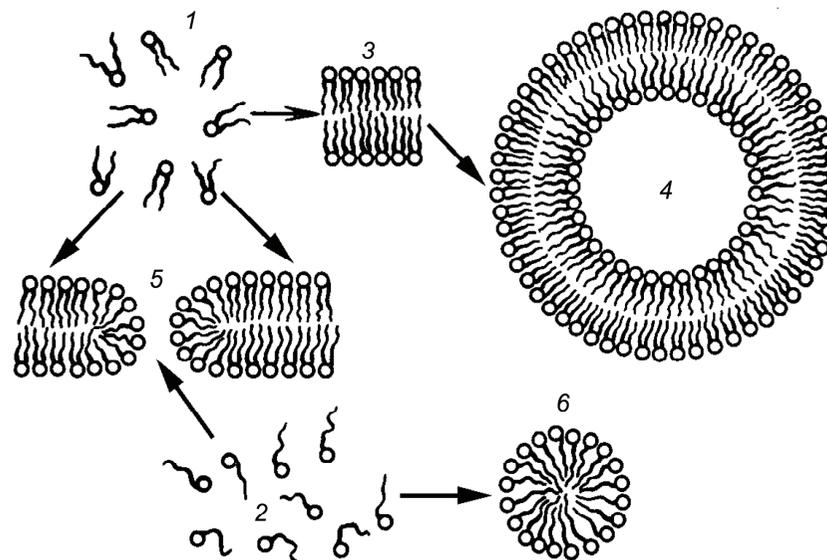


Рисунок 88 – Самосборка липидных структур в водном растворе: 1 – молекулы фосфолипидов; 2 – их лизоформы; 3 – бислойная мембрана; 4 – липосома; 5 – пора в бислойной мембране; 6 – мицелла

Липидные бислои, если они имеют достаточно большую протяжённость, стремятся замкнуться сами на себя, чтобы спрятать гидрофобные участки фосфолипидных молекул от воды; в результате образуются фосфолипидные *везикулы-липосомы*. Отщепление одной из жирнокислотных цепей приводит к образованию молекулы, у которой размер "головки" в плоскости мембраны превышает размеры гидрофобной части: молекула по форме ближе уже не к цилиндрической, а к *конической*. Фосфолипидные молекулы, лишённые одного из хвостов, образуют *поры в бислойной мембране*, нарушается барьерная функция мембран. Такие дефектные молекулы, собираясь вместе, образуют не бислои, а сферические мицеллы.

Общепринятой моделью строения биологических мембран является предложенная в 1972 году Сингером и Николсоном (*Seymour J. Singer* и *Garth L. Nicolson*) жидкостно-мозаичная модель (рисунок 89).

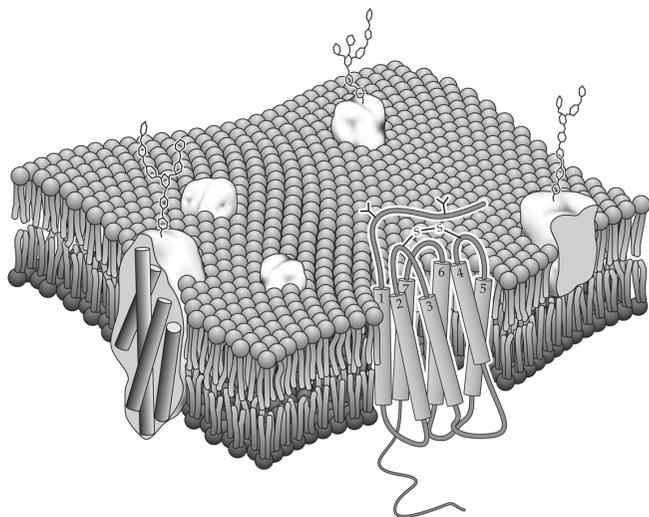


Рисунок 89 – Жидкостно-мозаичная модель биомембраны

В этой модели структурную основу биологической мембраны образует двойной слой фосфолипидов, в котором располагаются белковые молекулы. Липиды находятся при физиологических условиях в *жидком*

агрегатном состоянии. Это позволяет сравнить мембрану с *фосфолипидным морем*, по которому плавают белковые "айсберги".

Если жирнокислотные хвосты имеют в своём составе ненасыщенные углерод-углеродные связи, то в таких местах образуются *жёсткие кинки* (рисунок 90).

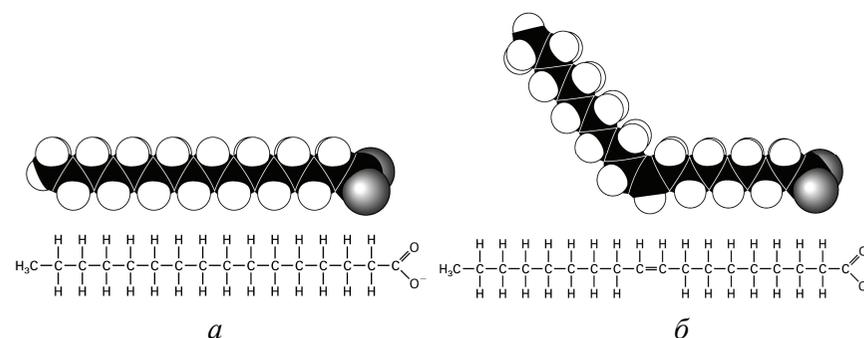


Рисунок 90 – Влияние ненасыщенной C=C связи на форму жирной кислоты: *а* – пальмитат (ионизированная форма пальмитиновой кислоты); *б* – олеат (ионизированная форма олеиновой кислоты)

Принципиальное отличие твёрдого тела от жидкости заключается в наличии или отсутствии дальнего порядка и в том, какое время молекулы вещества проводят вблизи положений равновесия между перескоками. Время оседлой жизни молекулы в жидкости много меньше, чем в твёрдом теле.

Липидные бислойные мембраны при физиологических условиях – жидкие, время оседлой жизни фосфолипидных молекул в мембране мало: $\tau \approx 10^{-7} - 10^{-8}$ с. Вместе с тем, молекулы в мембране размещены не беспорядочно, в их расположении наблюдается дальний порядок. Фосфолипидные молекулы находятся в двойном слое, а их гидрофобные хвосты приблизительно параллельны друг другу. Есть порядок и в ориентации полярных гидрофильных голов.

Физическое состояние, при котором *есть дальний порядок* во взаимной ориентации и расположении молекул, *но агрегатное состояние*

жидкое, называется жидкокристаллическим состоянием.

Жидкие кристаллы могут образовываться не во всех веществах, а в веществах из "длинных молекул" (поперечные размеры которых меньше продольных) (рисунок 91).

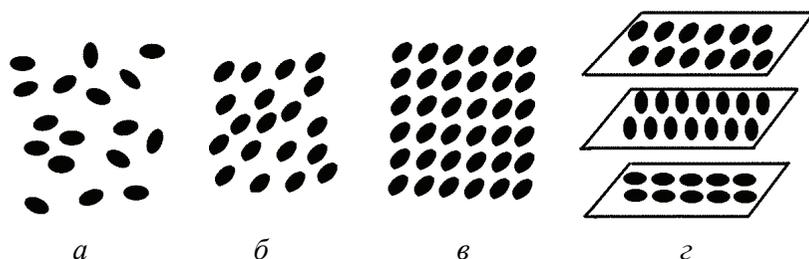


Рисунок 91 – Возможные схемы расположения молекул в жидких кристаллах: а – в аморфной фазе; б – в нематическом состоянии; в – в смектическом состоянии; г – в холестерическом состоянии

Могут быть различные жидкокристаллические структуры: нематическая (нитевидная), когда длинные молекулы ориентированы параллельно друг другу; смектическая (мылообразная) – молекулы параллельны друг другу и располагаются слоями; холестерическая – молекулы располагаются параллельно друг другу в одной плоскости, но в разных плоскостях ориентации молекул разные (повёрнуты на некоторый угол в одной плоскости относительно другой).

Бислойная липидная фаза биологических мембран соответствует смектическому (рисунок 91(в)) жидкокристаллическому состоянию.

Жидкокристаллические структуры чувствительны к изменению температуры, давления, химического состава, к наличию электрического поля. Это определяет динамичность липидных бислойных мембран – изменение их структуры при различных, даже небольших изменениях внешних условий или химического состава.

Степень вязкости жидкокристаллической фазы мембраны и возможность её перехода в гелеобразное состояние зависят от липидного

состава мембраны, структуры гидрофобных хвостов фосфолипидов и от температуры.

Гидрофобный эффект и ван-дер-ваальсовы взаимодействия вызывают агрегацию неполярных хвостов фосфолипидов. Причём для длинных хвостов с насыщенными С–С связями наблюдается максимальная агрегация, приводящая к образованию гелеобразных мембран. А фосфолипиды с более короткими жирнокислотными хвостами, у которых гораздо меньшая площадь взаимодействий с соседями, образуют более жидкие бислои.

Нагрев высокоупорядоченного гелеобразного бислоя приводит к увеличению амплитуды движений в жирнокислотных хвостах липидов, что приводит к переходу в более жидкое, разупорядоченное состояние – фазовый переход гелеобразный → жидкий кристалл (рисунок 92).

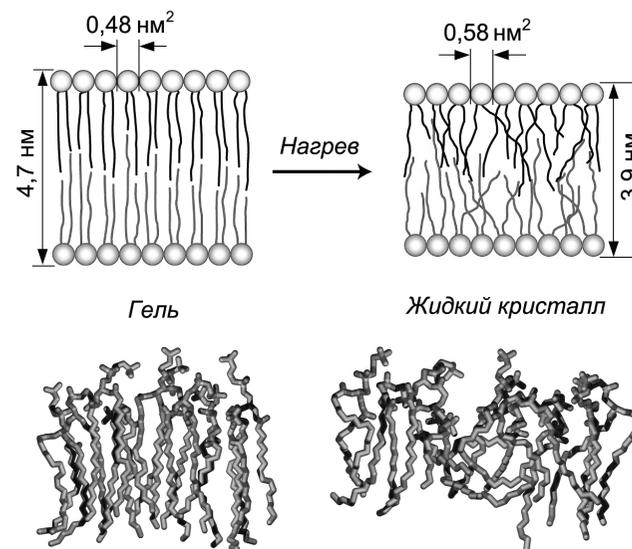


Рисунок 92 – Фазовый переход гелеобразный–жидкий кристалл при нагреве мембраны

При физиологических температурах внутренний гидрофобный слой природных мембран, как правило, имеет низкую вязкость и является

жидкостью. В *гель-состоянии* молекулы расположены ещё более упорядочено, чем в жидкокристаллическом. Все гидрофобные углеводородные хвосты фосфолипидных молекул в *гель-фазе* полностью вытянуты строго параллельно друг другу (имеют полностью *транс-конформацию*). В жидком кристалле за счёт теплового движения возможны *транс-гош-*переходы, хвосты молекул изгибаются, их параллельность друг другу в отдельных местах нарушается, причём особенно сильно в середине мембраны. Это приводит к тому, что *толщина мембраны* в *гель-фазе* больше, чем в жидком кристалле.

При переходе из твёрдого в жидкокристаллическое состояние объём мембраны несколько увеличивается, поскольку значительно *увеличивается площадь* мембраны, приходящаяся на одну молекулу (от 0,48 нм² до 0,58 нм²). Для нормального функционирования мембрана должна быть в жидкокристаллическом состоянии.

При *фазовых переходах* из *гель-* в жидкокристаллическое состояние и обратно в липидном бислое могут *образовываться сквозные каналы*, радиусом ~2 нм, по которым через мембрану могут переноситься ионы и низкомолекулярные вещества. Вследствие этого при температуре фазового перехода может *резко увеличиваться ионная проводимость* мембраны. Увеличение ионной проводимости мембран может спасти клетку от криоповреждений за счёт увеличения выхода из клетки воды и солей, что препятствует кристаллизации воды внутри клетки.

Другое свойство биомембраны, на которое существенным образом влияет локальный липидный состав – это *локальная кривизна мембраны*, которая зависит от относительных размеров полярной головки и неполярных хвостов тех фосфолипидов, которые входят в состав мембраны. Липиды с длинными хвостами и большими головками имеют цилиндрическую форму, точнее, форму сплющенного цилиндра, а с длинными хвостами и маленькими головками – коническую форму (рисунок 93(а)). Поэтому бислои, состоящие преимущественно из цилиндрических липидов, образуют относительно ровные участки мембраны, а там, где присутствует большое количество конических липидов, образуются изогнутые бислои с большой кривизной (рисунок 93(б)).

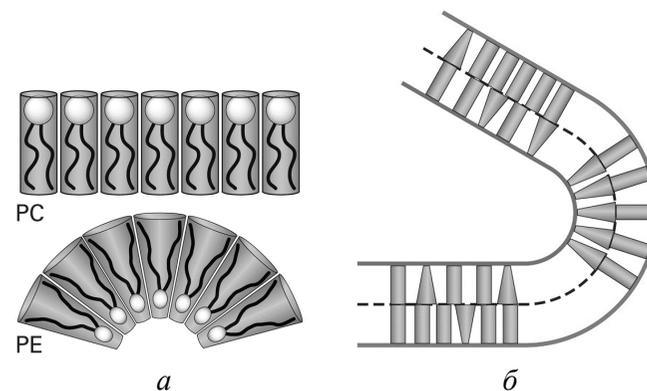


Рисунок 93 – Влияние формы молекулы липида: *а* – на локальную кривизну мембраны для случая фосфатидилхолина (PC) и фосфатидилэтаноламина (PE); *б* – на форму мембраны

Такое влияние липидного состава мембраны на кривизну бислоя может иметь значение при образовании сильно изогнутых ямок и пузырьков на поверхности мембраны, внутриклеточных мембранных везикул и специализированных мембранных структур таких, как микроворсинки.

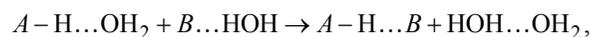
Липид-липидные взаимодействия. Термин липид-липидные взаимодействия обычно используют, чтобы выделить специфические взаимодействия, возникающие в мембранных системах вследствие неоднородности липидного состава. Среди различных факторов, определяющих состояние липидов в мембранах, наибольшее значение имеют следующие межмолекулярные взаимодействия:

- 1) *электростатические силы* притяжения и отталкивания между заряженными полярными головками;
- 2) *стерические факторы*, учитывающие форму молекул липидов и характер расположения их головок и гидрофобных углеводородных хвостов;
- 3) *силы гидратации*;
- 4) *водородные связи* между головками липидов.

Гидратационные силы играют важную роль при взаимодействии фосфолипидных мембран между собой. Сохранение слоя воды толщиной 10–30 Å около наружной полярной поверхности мембраны препятствует сближению мембран и их непосредственному контакту. Для удаления такого слоя воды необходимо нарушить его состояние и затратить энергию, что собственно и лежит в основе проявления гидратационных сил.

Природа гидратационных сил отталкивания носит неэлектростатический характер, а проявляется на фоне кулоновских взаимодействий, резко возрастающая на коротких расстояниях.

Гидратация липидов зависит от их природы и во многом определяет их физические свойства. Обычно меньшая гидратация наблюдается у липидов с донорными и акцепторными группами, принимающими участие в образовании водородных связей. Их пониженная гидратация объясняется участием групп полярных головок липидов в образовании водородных связей между собой, а не с окружающими молекулами воды. Для того, чтобы это было возможно, необходимо разрушить водородные связи с водой липидных групп и образовать "свою" водородную связь



где $A-H$ – водород-донорная, а B – водород-акцепторная группа двух липидных молекул. В качестве $A-H$ -групп выступают NH_3^+ , NH_2 , POH , COH , $COOH$, $HNC-O$, а B -группы включают PO^- , COO^- , $OC-O$, COC .

Такая реакция будет осуществляться, если при этом суммарная стабильность водородных образованных связей в правой части уравнения будет больше, чем у водородных связей с водой групп $A-H$ и B . Освобождение с поверхности бислоя молекул воды, которое сопровождает этот процесс, вызывает увеличение энтропии системы, а это компенсирует энергетические затраты для разрыва водородных связей между липидами и водой. Такого рода водородные связи легко разрываются и вновь возникают между другими липидами за времена $\sim 10^{-11}$ – 10^{-12} с. Единая система лабильных водородных связей способствует проявлению кооперативных свойств и, в частности, повышает температуру фазовых

переходов гель – жидкий кристалл, блокируя дестабилизирующее действие электростатических сил отталкивания полярных головок, которое, наоборот, снижает температуру фазовых переходов.

Энергию взаимодействия системы, состоящей из двух липидных компонентов A и B , можно представить в виде парных потенциалов Φ_{AA} , Φ_{BB} и Φ_{AB} . Если разность $\Phi_{AB} - \frac{1}{2}(\Phi_{AA} + \Phi_{BB})$ мала, то в системе будет наблюдаться равномерное распределение компонентов A и B .

Когда же потенциалы взаимодействия сильно различаются, становится возможным скомпенсировать уменьшение энтропии, которое происходит вследствие возрастания упорядоченности системы. В этом случае следует ожидать неравномерного распределения липидов и расслоения системы.

Липид-белковые взаимодействия. В основе данных взаимодействий лежат межмолекулярные дисперсионные и электростатические силы, водородные связи или другие эффекты связывания. Липид-белковые взаимодействия и обусловленные ими явления условно классифицируют следующим образом:

- 1) взаимодействия белок – липидный монослой;
- 2) взаимодействия белок – липидный бислой;
- 3) липид-белковые взаимодействия в мембранах, включающие липид-зависимые ферменты.

Взаимодействие белков с липидными монослоями обнаруживается при включении в монослой радиоактивно меченых белков. Электростатические взаимодействия между белками и монослоем проявляются в виде резкого изменения сорбции белков на заряженных монослоях при отклонении от изоэлектрической точки белков. Экспериментально показано, что электростатические взаимодействия определяют начальные этапы взаимодействия фермент – липидный монослой. Начальные этапы существенно облегчают последующую правильную стереохимическую ориентацию компонентов фермент-субстратного комплекса.

Взаимодействие белок – липидный бислоя это высокоспецифичный и многостадийный процесс, характеризующийся наряду с поверхностной сорбцией внутримембранным встраиванием белков. Липид-белковое взаимодействие в мембранах проявляется при образовании внутри мембран специфичного липидного окружения вокруг белковых молекул. Такие липиды называются связанными или *аннулярными* (от англ. *annular* – кольцеобразный). Функциональное значение аннулярных липидов обычно интерпретируют, исходя из экспериментальных наблюдений, согласно которым большая активность белков проявляется в *менее вязком* липидном окружении. В настоящее время описано несколько десятков мембранных ферментов, активность которых зависит от присутствия липидов.

Белок-белковые взаимодействия в биомембранах проявляются в виде *обратимой внутримембранной агрегации* мембранных белков, часто сопровождающейся изменением функциональной и ферментативной активности системы. Так, в мембранах эритроцитов равномерно распределены белковые внутримембранные частицы, обратимо агрегирующие при значениях pH ниже 5,5. Агрегация чувствительна к составу водной фазы; при возрастании концентрации электролитов и низких значениях pH агрегация приостанавливается. Эта внутримембранная агрегация белковых частиц в эритроцитах коррелирует с изменением распределения поверхностных рецепторов.

К настоящему времени выявлено, что *циклы агрегации-деагрегации* белков в клеточных мембранах – широко распространённое явление, проявляющееся в следующих клеточных процессах: пиноцитоз, на ряде стадий клеточного цикла и при взаимодействии и слиянии мембран.

Полагают, что в основе агрегационных взаимодействий могут лежать следующие явления: силы электростатического характера, более сложный характер межмолекулярного взаимодействия, определяемый особенностями липидного окружения белков, локальная кристаллизация липидов в мембранах.

Контрольные вопросы и задания

1. Сравните энергии взаимодействий в биомакромолекулах.
2. Приведите примеры резонансов в органических молекулах.
3. Как классифицируют ван-дер-ваальсовы взаимодействия?
4. Запишите потенциал Ленарда-Джонса и объясните смысл входящих в него параметров.
5. Каковы особенности водородной связи по сравнению с остальными видами нековалентных взаимодействий?
6. Сравните энтальпийный и энтропийный вклады в гидрофобный эффект.
7. Постройте график функции зависимости потенциальной энергии внутреннего вращения в молекуле этана от угла поворота φ и нарисуйте проекции Ньюмена для экстремумов функции.
8. В чём сходство и различие формирования вторичной структуры белка в случае α -спиралей и β -структур?
9. Почему для перехода спираль-клубок модель застёжки-молнии не подходит для длинных полимерных цепей?
10. Почему переход спираль-клубок нельзя считать истинным термодинамическим фазовым переходом?
11. Каковы причины тепловой и холодной денатурации белковых глобул?
12. Чем объясняется скачкообразный рост энтропии при фазовом переходе между нативным и денатурированным состоянием белка?
13. Что такое стэкинг? Какую роль играют стэкинг-взаимодействия в ДНК?
14. Почему в длинных молекулах ДНК кривые денатурации и ренатурации демонстрируют гистерезис?
15. Что является движущей силой самосборки липидных структур?
16. Охарактеризуйте фазовый переход биомембраны из жидкокристаллического в гель-состояние.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1 – Основные физические постоянные

| | |
|---|--|
| Гравитационная постоянная | $G = 6,6743 \cdot 10^{-11} \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{кг}^2}$ |
| Универсальная газовая постоянная | $R = 8,31447 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ |
| Атомная единица массы | $u = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ |
| Постоянная Планка | $h = 6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ |
| Элементарный заряд | $e = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ |
| Масса покоя электрона | $m_e = 9,10938 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ |
| Масса покоя протона | $m_p = 1,67262 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ |
| Молярный объём идеального газа при нормальных условиях ($P_0 = 101325 \text{ Па}$, $T_0 = 273,15 \text{ К}$) | $V_0 = 22,4138 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ |
| Число Авогадро | $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ |
| Постоянная Больцмана | $k = \frac{R}{N_A} = 1,38065 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ |
| Постоянная Стефана-Больцмана | $\sigma = 5,6704 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}^4}$ |
| Электрическая постоянная | $\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2} = 8,854188 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}$ |
| Магнитная постоянная | $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Гн}}{\text{м}}$ |
| Скорость света в вакууме | $c = 2,99792 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ |

Таблица П2 – Приставки к обозначениям единиц

| | | | | | | | | | | | |
|-------|------------|----|---|-------|-----------|----|----|-------|--------|---|---|
| фемто | 10^{-15} | ф | f | милли | 10^{-3} | м | m | гекто | 10^2 | г | h |
| пико | 10^{-12} | п | p | санти | 10^{-2} | с | c | кило | 10^3 | к | k |
| нано | 10^{-9} | н | n | деци | 10^{-1} | д | d | мега | 10^6 | М | M |
| микро | 10^{-6} | мк | μ | дека | 10 | да | da | гига | 10^9 | Г | G |

Таблица П3 – Греческий алфавит

| Прописные | Строчные | Название | Прописные | Строчные | Название | Прописные | Строчные | Название |
|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|
| Α | α | Άλφα | Ι | ι | Ίότα | Ρ | ρ | Ρό |
| Β | β | Βέτα | Κ | κ | Κάππα | Σ | σ, ς | Σίγμα |
| Γ | γ | Γάμμα | Λ | λ | Λιάμβδα | Τ | τ | Τάυ |
| Δ | δ | Δέλτα | Μ | μ | Μιό | Υ | υ | Ψ-псиλόν |
| Ε | ε | Έ-псиλόν | Ν | ν | Νιό | Φ | φ | Φί |
| Ζ | ζ | Δζэга | Ξ | ξ | Κσί | Χ | χ | Χί |
| Η | η | Έта | Ο | ο | Ο-μικρόν | Ψ | ψ | Ψί |
| Θ | θ | Τэга | Π | π | Πί | Ω | ω | Ο-μέγα |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berg J.M. Biochemistry / J.M. Berg, J.L. Tymoczko, L. Stryer, N.D. Clarke. – New York : W.H. Freeman and Company, 2002. – 572 p.
2. Cotterill R. Biophysics / R. Cotterill. – New York : Wiley, 2002. – 395 p.
3. Goodsell D.S. Bionanotechnology: Lessons from nature / D.S. Goodsell. – New Jersey : Wiley, 2004. – 337 p.
4. Jackson M.B. Molecular and Cellular Biophysics / M.B. Jackson. – Cambridge : Cambridge University Press, 2006. – 512 p.
5. Molecular cell biology / H. Lodish, A. Berk, L.S. Zipursky et al. – New York : Freeman, 2003. – 572 p.
6. Sneppen K. Physics in molecular biology / K. Sneppen, Z. Giovanni. – Cambridge : Cambridge University Press, 2005. – 311 p.
7. Waigh T. Applied biophysics. A Molecular Approach for Physical Scientists / T. Waigh. – Chichester : Wiley, 2007. – 421 p.
8. Антонов В.Ф. Физика и биофизика. Краткий курс / В.Ф. Антонов, А.В. Коржув. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2007. – 256 с.
9. Биофизика / Под ред. проф. В.Ф. Антонова. – М. : Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 1999. – 288 с.
10. Біофізика / За ред. П.Г. Костюка. – К. : Обереги, 2001. – 544 с.
11. Владимиров Ю.А. Биофизика / Ю.А. Владимиров, Д.И. Рошупкин, А.Я. Потапенко, А.И. Деев. – М. : Медицина, 1983. – 272 с.
12. Волькенштейн М.В. Биофизика / М.В. Волькенштейн. – М. : Наука, 1988. – 592 с.
13. Детлаф А.А. Курс физики / А.А. Детлаф, Б.М. Яворский. – М.: Высш. шк., 2002. – 718 с.
14. Журавлёв А.И. Основы физики и биофизики / А.И. Журавлёв, А.С. Белановский, В.Э. Новиков и др. – М. : Мир, 2008. – 384 с.
15. Иванов И.В. Сборник задач по курсу основы физики и биофизики / И.В. Иванов. – СПб. : Изд. "Лань", 2012. – 128 с.
16. Огурцов А.Н. Введение в молекулярную биофизику / А.Н. Огурцов. – Х. : НТУ "ХПИ", 2011. – 160 с.
17. Огурцов А.Н. Молекулярная биофизика и ферментативный катализ / А.Н. Огурцов. – Х. : НТУ "ХПИ", 2011. – 400 с.
18. Огурцов А.Н. Основы молекулярной биологии : в 2-х ч. / А.Н. Огурцов. – Х. : НТУ "ХПИ", 2011. – 544 с.
19. Огурцов А.Н. Физика для студентов / А.Н. Огурцов. – Интернет-ресурс. – <https://sites.google.com/site/anogurtsov/lectures/phys>
20. Рубин А.Б. Биофизика / А.Б. Рубин. – М. : Изд-во МГУ, 2004. – Т. 1. – 448 с. – Т. 2. – 469 с.
21. Савельев И.В. Курс общей физики. В 3-х т. / И.В. Савельев. – М.: Наука, 1989. – 1421 с.
22. Сборник задач по биофизике / Под ред. А.Б. Рубина. – М. : КДУ, 2011. – 184 с.
23. Сивухин Д.В. Общий курс физики. В 5-ти т. / Д.В. Сивухин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 3315 с.
24. Тиманюк В.А. Биофизика / В.А. Тиманюк, Е.Н. Животова. – К.: Професионал, 2004. – 704 с.
25. Трофимова Т.И. Курс физики / Т.И. Трофимова. – М. : Изд. центр "Академия", 2004. – 560 с.
26. Трухан Э.М. Введение в биофизику / Э.М. Трухан. – М. : МФТИ, 2009. – 240 с.
27. Физика и биофизика / Под. ред. В.Ф. Антонова. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 480 с.
28. Эйдельман Е.Д. Физика с элементами биофизики / Е.Д. Эйдельман. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 512 с.
29. Эткинс П. Физическая химия / П. Эткинс. – М. : Мир, 1980. – 580 с.
30. Биофизика / Prof. A.N. Ogurtsov. – Электронный Интернет-ресурс. – <https://sites.google.com/site/anogurtsov/lectures/bph>

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | | | |
|---|-----|---|-----|
| Вступление | 3 | | |
| Глава 1. Физические основы механики | 6 | | |
| 1.1. Кинематика | 6 | | |
| 1.2. Основные математические соотношения | 15 | | |
| 1.3. Динамика | 22 | | |
| 1.4. Работа и энергия | 29 | | |
| 1.5. Механика твёрдого тела | 34 | | |
| 1.6. Механика жидкости | 42 | | |
| 1.7. Потенциальное поле сил | 49 | | |
| 1.8. Элементы теории относительности | 54 | | |
| Глава 2. Элементы биомеханики | 64 | | |
| 2.1. Вязкоупругие материалы и моделирование их свойств | 64 | | |
| 2.2. Механические свойства биологических тканей | 68 | | |
| 2.3. Биомеханика кровообращения | 76 | | |
| Глава 3. Молекулярная физика идеальных систем | 82 | | |
| 3.1. Основные представления молекулярной физики | 82 | | |
| 3.2. Идеальный газ | 84 | | |
| 3.3. Основные положения молекулярно-кинетической теории | 90 | | |
| 3.4. Явления переноса | 96 | | |
| 3.5. Основные положения термодинамики | 99 | | |
| 3.6. Теплоёмкость | 104 | | |
| 3.7. Изопроцессы | 106 | | |
| 3.8. Энтропия | 113 | | |
| 3.9. Тепловые двигатели | 121 | | |
| | | Глава 4. Молекулярная физика реальных систем | 127 |
| | | 4.1. Реальные газы | 127 |
| | | 4.2. Жидкости и их описание | 131 |
| | | 4.3. Твёрдые тела | 135 |
| | | Глава 5. Термодинамика биологических процессов | 147 |
| | | 5.1. Термодинамические потенциалы | 147 |
| | | 5.2. Элементы линейной неравновесной термодинамики | 157 |
| | | 5.3. Сопряжение потоков в биомембранах | 173 |
| | | Глава 6. Молекулярная биофизика | 183 |
| | | 6.1. Виды взаимодействий в биомакромолекулах | 183 |
| | | 6.2. Внутреннее вращение и поворотная изомерия биополимеров | 203 |
| | | 6.3. Структура белков | 210 |
| | | 6.4. Переходы спираль-клубок | 221 |
| | | 6.5. Фазовые переходы в белках | 228 |
| | | 6.6. Биофизика нуклеиновых кислот | 234 |
| | | 6.7. Биомембраны | 254 |
| | | Приложение | 266 |
| | | Список литературы | 268 |

Навчальне видання

ОГУРЦОВ Олександр Миколайович

МЕХАНІКА І МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА ТА БІОФІЗИКА

Навчальний посібник
з курсу «Біофізика»

для студентів напряму підготовки «Біотехнологія»,
в тому числі для іноземних студентів

Російською мовою

Відповідальний за випуск *М.Ф. Клещев*
Роботу до видання рекомендувала *М.Г. Зінченко*
В авторській редакції

План 2014 р., поз. 206.

Підп. до друку 18.06.2014 р. Формат 60×84 1/16. Папір офісний.
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 17,0. Наклад 100 прим.
Зам. № ____. Ціна договірна

Видавець і виготовлювач
Видавничий центр НТУ «ХПІ»,
вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

Навчальний посібник містить матеріали з основних питань першого та другого розділів курсу «Біофізика» відповідно до програми підготовки студентів напряму «Біотехнологія».

Призначено для студентів спеціальностей біотехнологічного профілю всіх форм навчання.

Учебное пособие содержит материалы по основным вопросам первого и второго раздела курса «Биофизика» в соответствии с программой подготовки студентов направления «Биотехнология».

Предназначено для студентов специальностей биотехнологического профиля всех форм обучения.

ISBN 978-6-17-050139-4



9 786170 501394 >