TERMODINAMICĂ

Termodinamica este ştiința care studiază transferul căldurii între sisteme. Sistemele termodinamice sunt alcătuite din foarte multe componente (de ordinul a 10^{23} molecule, atomi, ioni etc.). Datorită numărului mare de componente nu vom putea studia comportarea fiecărei componente în parte ci, aplicând statistica, vom lucra cu unele mărimi medii cum ar fi viteza pătratică medie, energia cinetică medie etc.

Parametrii de stare care depind doar de aceste mărimi medii nu vor depinde de mărimea sistemului şi se vor numi parametrii **intensivi** (de exemplu temperatura şi presiunea). Parametrii care depind de mărimea sistemului sunt aditivi (valoarea lor pentru sistem este suma valorilor pentru subsistemele componente (de ex. volumul, numărul de moli, energia internă etc.) şi se numesc parametrii **extensivi**.

Din punct de vedere termodinamic sistemele biologice, incluzând corpul omenesc, sunt sisteme deschise (schimbă cu exteriorul atât energie cât şi substanță) aflate departe de echilibru (parametrii sistemului nu sunt constanți nici în spațiu nici în timp). Datorită faptului că stările sistemului termodinamic sunt stări de neechilibru transformările ce se produc în sistemele biologice sunt, întotdeauna, ireversibile. Pentru corpul uman transformările sunt şi izoterm – izobare (temperatura corpului este constantă (≈37°C) iar presiunea este de o atmosferă).

Principiile termodinamicii

Principiile sunt legi cu caracter foarte general care pot fi verificate experimental pe cazuri particulare dar al căror caracter general nu poate fi demonstrat. Ele sunt (sau nu) acceptate ca atare.

Principiul I al termodinamicii

Acest principiu stabileşte că energia internă (U) a unui sistem termodinamic nu poate varia decât dacă sistemul schimbă cu exteriorul căldură şi/sau lucru mecanic. Reamintim că lucrul mecanic (L) reprezintă schimb de energie între sisteme prin mişcări ordonate în timp ce căldura (Q) reprezintă schimb de energie prin mişcări dezordonate (modificarea agitației termice). Matematic:

$$\Delta U = Q - L$$

sau

$$dU = dQ - dL$$

Simbolul *d* înseamnă foarte mic (variație sau mărime foarte mică, tinzând la zero). Acest principiu ne arată că nu putem efectua ceva util (**L**) decât dacă primim din exterior **Q** sau dacă pierdem din energia internă.

Principiul II al termodinamicii

Stabileşte că un sistem izolat nu poate evolua spre o stare mai ordonată. Matematic:

$$dS \geq 0$$

(S = entropia, măsură a dezordinii din sistem). Semnul egal reflectă situația în care în sistemul izolat au loc transformări reversibile iar semnul „>" cea în care în sistem au loc procese ireversibile. Dacă sistemul nu este izolat variația totală a entropiei sistemului este

$$dS=dS_i+dS_e$$

formată dintr-o componentă datorită proceselor din sistem (**dS_i**) căreia i se poate aplica principiul II al termodinamicii şi o parte (**dS_e**) datorită schimbului de căldură cu exteriorul. Ea poate fi scrisă :

$$dS_e=\frac{dQ}{T}$$

şi va fi pozitivă dacă sistemul primeşte Q şi negativă dacă sistemul cedează Q (dacă sistemul primeşte Q creşte agitația termică iar dacă sistemul cedează Q scade mişcarea dezordonată a componentelor). Prin analogie vom scrie

$$dS_i=\frac{d\overline{Q}}{T}$$

unde $d\overline{Q}$ reprezintă căldura necompensată. Ea nu este căldură propriu – zisă, ci ne arată că ireversibilitatea este echivalentă cu primirea de căldură. Se poate observa că dacă sistemul cedează mai multă căldură decât căldura necompensată ($-dQ \geq d\overline{Q}$) sistemul va deveni mai ordonat însă această ordonare va fi făcută pe seama creşterii dezordinii din mediul înconjurător (care primeşte Q). Aplicând principiul II al termodinamicii sistemului format din sistemul nostru inițial şi mediul său înconjurător va rezulta o creştere a entropiei.

Procesul al cărui rezultat este scăderea entropiei se numeşte **proces cuplat** iar procesul care are loc cu creşterea entropiei se numeşte **proces cuplant**. Rezultă că procesele cuplate nu pot avea loc decât pe seama proceselor cuplante. De exemplu **anabolismul nu poate avea loc decât împreună cu catabolismul** formând împreună **metabolismul**.

Putem reprezenta cele două procese astfel:

Fig. 1 Procese cuplate si procese cuplante

Vom numi **sursă de entropie** viteza cu care, într-o transformare, creşte entropia:

$$\sigma = \frac{dS}{dt}$$

Unitatea de măsură a acestei mărimi în S.I. este $\frac{J}{K}$

Starea de **echilibru** se va caracteriza prin entropie maximă **(S = maxim)** şi sursă de entropie nulă (**σ = 0)** iar starea **staționară** prin **S=constantă** şi **σ=minimă.** În starea staționară entropia produsă de procesele ireversibile din sistem (de exemplu de fluxurile determinate de

gradienții din sistem) este eliminată în mediul exterior *(o celulă în repaus este în stare staționară)*.

Un enunț echivalent al principiului II al termodinamicii afirmă că *într-o transformare ciclică nu se poate transforma integral căldura primită în lucru mecanic*. În multe cazuri energia în sistemele vii este generată în urma unor cicluri şi utilizată în alte transformări ciclice. Chiar dacă organismele vii sunt foarte eficiente din punct de vedere energetic ele nu vor putea, totuşi, utiliza în totalitate energia obținută, de ex., prin scindarea compuşilor macroergici (ATP etc.).

Functii termodinamice

Dacă un proces nu este ciclic în principiu de la un sistem putem prelua sub formă utilă (**L**) toată energia sa internă. În realitate, în diverse transformări particulare doar o parte din energia internă poate fi utilizată datorită pierderilor sub formă de căldură. Astfel, partea din energia internă ce poate fi utilizată sub formă de lucru mecanic într-o transformare izotermă (**T=constant)** se numeşte **energie liberă F**

$$F=U-TS$$

Produsul **TS** reprezintă partea din energia internă a sistemului care se pierde sub formă de Q într-o transformare izotermă. De regulă într-o transformare izotermă se foloseşte doar o parte din **F** ce poate fi calculată din relația:

$$dF=dU-TdS \quad (T=constant).$$

Partea din energia internă a unui sistem ce poate fi utilizată sub formă de lucru mecanic într-o transformare izobară (**p=constant**) se numeşte **entalpie (H).** Ea este dată de relația:

$$H=U+pV.$$

Într-o transformare izobară nu numai că putem utiliza întreaga energie internă a sistemului pentru obținerea de lucru mecanic dar obținem şi o cantitate suplimentară **pV** pe care o cheltuieşte mediul în care se găseşte sistemul pentru a-i menține acestuia presiunea constantă. Desigur, în general, într-un proces izobar concret vom utiliza doar o parte din entalpia disponibilă pe care o putem evalua cu relația

$$dH=dU+pdV$$

Dacă un sistem suferă o transformare simultan izotermă şi izobară partea din energia internă ce poate fi utilizată sub formă de **L** se numeşte **entalpie liberă** (Gibbs). Ea poate fi obținută prin combinarea relațiilor pentru energia liberă şi entalpie:

$$G=U+pV-TS$$

Desigur într-o transformare izoterm-izobară concretă vom utiliza, în general, doar o parte din entalpia liberă disponibilă dată de relația:

$$dG=dU+pdV-TdS.$$

Procesele care au loc în corpul uman sunt procese izoterm – izobare astfel încât din energia internă, de exemplu, a unui compus macroergic doar entalpia liberă poate fi utilizată. De asemenea din energia internă a unor

produse (alimente, produse energizante etc.) doar entalpia liberă poate fi efectiv utilizată.

Funcționarea sistemelor biologice presupune sinteza unor molecule complexe din componente mai simple pentru asigurarea creşterii şi înnoirii țesuturilor precum şi a substanțelor necesare reglării proceselor vitale (enzime, hormoni etc.). Asigurarea energiei necesare atât pentru funcționarea organismului în stare de repaus cât şi pentru alte activități este o funcție esențială a sistemelor biologice. Prin nutriție se asigură necesarul energetic dar şi moleculele necesare sintezei. Categoriile de substanțe ce trebuie asigurate prin nutriție sunt **1.glucidele 2. lipidele 3. proteinele 4. vitaminele 5. sărurile minerale 6. apa.**

Glucidele, lipidele şi proteinele au dublă funcție: de asigurare a energiei dar şi a „cărămizilor" necesare sintezei. Vitaminele joacă rol de catalizator în multe procese biochimice. Sărurile minerale asigură atât necesarul de ioni esențiali în procesele de transport (Na^+, K^+, Ca^{2+} etc.) dar joacă şi un rol de catalizator în diverse procese iar apa, pe lângă rolul de solvent, este indispensabilă în asigurarea transportului ionilor la nivel membranar. Energia primară este obținută prin catabolism în care „arderea" izobară a glucidelor şi proteinelor generează entalpie liberă. Acelaşi lucru se întâmplă şi în cazul lipidelor. Variația de entalpie prin arderea izobară a diferitelor substanțe biochimice (catabolism), este practic aceeaşi pentru aminoacizi şi hidrați de carbon, dar este aproximativ triplă pentru lipide, ceea ce explică funcția de rezervă energetică pe care o au grăsimile în organism. Astfel, pentru glicocol ΔH = 3,12 Kcal/g, pentru glucoză ΔH = 3,74 Kcal/g, iar pentru tripalmitină ΔH = 9,3 Kcal/g.

Această energie primară nu poate fi utilizată direct pentru susținerea tuturor funcțiilor vitale şi de aceea ea va fi stocată în diverşi compuşi macroergici (de ex. ATP) de unde va fi eliberată atunci când este nevoie de ea prin procese de hidroliză (de ex. $ATP+H_2O \rightarrow ADP+P$). Deşi sistemele biologice au randamente mari şi în cazul lor o parte din energie se pierde sub formă de căldură. Cum procesele în corpul uman sunt izoterm-izobare, randamentul în etapa de stocare a energiei poate fi scris ca

$$\eta = \frac{\Delta G_{stocat}}{\Delta G_{consumat}}$$

Metabolismul bazal reprezintă procesul realizat la nivelul celulelor pentru menținerea acestora în stare de repaus. Evident, acest proces are loc cu consum de energie. O parte importantă din consumul energetic (cca. 66%) în acest proces este necesară pentru funcționarea pompelor ionice ce asigură transportul ionilor împotriva gradienților de concentrație. Randamentul mediu al proceselor metabolice este de circa 20%. Aceasta arată că o bună parte din energie se pierde sub formă de căldură. Aportul energetic al substanțelor metabolizate poate fi estimat prin **valoarea energetică** (exprimată în calorii) care reprezintă

energia obținută prin metabolizarea unității de masă din acea substanță.

Fluxuri si forțe termodinamice

La modul general flux înseamnă deplasarea unor anumite caracteristici (mărimi) între diverse puncte ale sistemului. Există multe tipuri de fluxuri cum ar fi: de materie, de căldură, de sarcină electrică, de entropie etc. Un flux apare între două puncte ale unui sistem dacă între cele două puncte există o diferență (gradient) al unei anumite mărimi (fizice). Un gradient se mai numeşte şi forță termodinamică Fiecare tip de flux este asociat unui anumit gradient. De exemplu fluxul de substanță este asociat unui gradient de temperatură sau de concentrație, fluxul de căldură este asociat unui gradient de temperatură, fluxul de sarcină electrică este asociat unui gradient de potențial etc. Aceasta înseamnă că dacă într-un sistem există o singură forță termodinamică va apare un singur flux. Dacă însă în sistem sunt mai multe tipuri de gradienți vor apare mai multe fluxuri. Se poate demonstra că, în acest caz, fiecare flux este dependent de toate forțele termodinamice prezente în sistem şi nu numai de gradientul cu care este asociat. Notând cu X_k gradientul de tip k şi cu J_i fluxul de tip i putem scrie matematic observația de mai sus sub forma:

$$\mathbf{J_i} = \sum_k L_{ik} X_k$$

unde constantele $\mathbf{L_{ik}}$ măsoară proprietăți ale sistemului legate de permisivitatea sistemului față de fluxuri. Pot fi de exemplu permeabilități ale membranei, conductivități termice sau electrice etc. În cazul existenței unui singur gradient sensul fluxului asociat este spre scăderea gradientului (spre starea de echilibru termodinamic în care entropia este maximă) dacă proprietățile sistemului permit acest lucru.

Pentru sisteme în care există gradienți care nu pot dispărea din cauza unor proprietăți ale sistemului (de exemplu existența unei membrane impermeabile pentru anumite specii ionice) pot apărea şi alți gradienți care într-un fel să se compenseze. În exemplul anterior se va ajunge la o stare în care dezechilibrul de concentrație este compensat de un dezechilibru de potențial electric (echilibru Donnan). Starea obținută va fi una staționară în care viteza de producere a entropiei (sursa de entropie) va fi minimă.

Calorimetrie

Două sisteme aflate în echilibru termodinamic (deci având fiecare parametrii intensivi de stare constanți în interiorul sistemului dar, eventual, diferiți pentru fiecare sistem) sunt în echilibru termic între ele dacă puse în contact termic nu schimbă căldură între ele. Acest lucru se întâmplă dacă cele două sisteme au aceeaşi temperatură. Dacă două sisteme nu sunt în echilibru termic între ele, puse în contact termic, vor schimba energie

între ele (sub formă de căldură) până când vor ajunge la echilibru termic (la aceeaşi temperatură). Deci va avea loc un transfer de energie sub formă de căldură de la corpul mai cald spre corpul mai rece până când cele două sisteme ajung la aceeaşi temperatură. Temperatura de echilibru se va situa între temperatura sursei reci şi a celei calde. Transferul de energie sub formă de căldură este lent şi de aceea trebuie aşteptat un timp (uneori mare) pentru a se atinge echilibrul termic. Viteza cu care are loc transferul de căldură depinde de proprietățile de conductivitate termică ale celor două sisteme şi, bineînțeles, ale învelişului care le separă.

Un înveliş care nu permite transferul de căldură prin el (izolator termic perfect) se numeşte înveliş *adiabatic* iar transformarea în care nu se schimbă căldură cu exteriorul se numeşte transformare adiabatică. Metalele sunt bune conducătoare de căldură iar dintre acestea se remarcă Cu. Vidul este un izolator termic perfect. Desigur vid perfect nu există dar cu cât vidul este mai înaintat cu atât transferul de căldură este mai lent. Acest lucru este utilizat în practică la construcția termosurilor şi a geamurilor de tip termopan. Aerul, unele materiale plastice, azbestul lemnul etc. au conductibilități termice mici deci bune calități de izolator termic. Pentru a preveni iarna pierderile de căldură spre exterior corpul uman trebuie izolat termic iar acest lucru este mai eficient dacă purtăm mai multe haine subțiri. Acestea creează între ele straturi de aer cu bune calități de izolator termic.

Ecuația calorimetrică stabileşte egalitatea dintre căldura cedată de sistemul mai cald şi cea primită de cel cu temperatura mai mică. Matematic :

$$|Q_{cedat}| = Q_{primit}$$

În S.I. unitatea de măsură pentru cantitatea de căldură este J (joulul) dar în practică se foloseşte şi o unitate tolerată caloria. Caloria reprezintă căldura necesară unui gram de apă pentru a – i creşte temperatura cu un grad Celsius.

$$1cal = 4,18J$$

Căldura schimbată de un sistem într-un proces în care are loc variația temperaturii poate fi scrisă sub forma

$$Q = mc\Delta t$$

unde **c** este o constantă de material (depinde de substanța din care este alcătuit sistemul) numită căldură specifică (unitatea de măsură în S.I. este $\frac{J}{kgK}$ iar o unitate tolerată este $\frac{cal}{gK}$). Din relație rezultă că schimbarea temperaturii unui sistem atunci când schimbă o anumită cantitate de căldură cu exteriorul este mai mică dacă sistemul are o masă mai mare şi dacă materialul din care este alcătuit sistemul are o căldură specifică mare.

Dacă sistemul schimbă căldură în cursul unei transformări de fază (topire, solidificare, vaporizare, condensare, sublimare, desublimare) care au loc la temperatură

constantă cantitatea de căldură schimbată poate fi scrisă:

$$Q=m\lambda$$

unde **λ** reprezintă căldura latentă a transformării respective fiind o constantă de material. Apa are atât căldură specifică mare cât şi călduri latente mari şi de aceea este nevoie de cantități mari de căldură atât pentru încălzirea ei cât şi pentru schimbarea stării ei de agregare. Acest lucru este folosit pentru sistemele de termostatare - menținerea constantă a temperaturii (de ex. comprese cu apă). Căldurile latente au, în general, valori foarte mari astfel încât la transformări de fază (de ex. vaporizări) se schimbă cantități mari de căldură. Dacă vrem să scădem local temperatura putem folosi comprese cu spirt. Prin vaporizarea spirtului (care este rapidă) se absoarbe o cantitate mare de căldură ceea ce duce la o scădere locală a temperaturii.

Vom numi **rezervor de căldură** un sistem a cărui temperatură nu variază atunci când schimbă căldură cu exteriorul. Pentru ca un sistem să fie rezervor de căldură trebuie fie să fie foarte mare (aerul, apa mării etc.) fie să-i menținem temperatura printr-un schimb de căldură cu alt sistem (termostatare).

Organismul uman este termostatat deci există un mecanism de termoreglare (se menține o temperatură constantă de aproximativ 37°C). Menținerea temperaturii se face cu consum energetic. Întru-cât iarna pierderile energetice sub formă de căldură spre exterior sunt mai mari şi aportul energetic prin alimente trebuie să fie mai mare. Un mecanism de apărare a organismului în cazul unor infecții este creşterea temperaturii pentru activarea unor mecanisme imunologice ce nu acționează eficient la 37°C dar şi pentru blocarea sau măcar încetinirea proceselor metabolice celulelor ce au produs infecția. În cazul în care corpul se încălzeşte local efectele depind de temperatură. Până la 60ºC, practic, nu se produc nici un fel de modificări ireversibile. Peste 60ºC apar modificări ireversibile cum ar fi coagularea sângelui, scurtarea ireversibilă a colagenului, denaturarea proteinelor (modificări structurale ireversibile) apariția trombusurilor (cheagurilor) sanguine. La 100ºC fierbe apa din țesuturi şi celule ceea ce poate duce pur şi simplu la explozia celulelor. La temperaturi mai mari țesuturile sunt carbonizate. La temperaturi scăzute procesele metabolice sunt încetinite sau chiar stopate. Tremuratul la temperaturi scăzute reprezintă un reflex al organismului prin care acesta încearcă să producă căldură prin provocarea de contracții musculare.

Transformări de fază

Numim transformare de fază trecerea unei substanțe dintr-o stare de agregare (solidă, lichidă sau gazoasă) în alta. Fiecare transformare are o transformare inversă: topire – solidificare (solid – lichid), vaporizare – condensare (lichid – gaz), sublimare – desublimare (solid direct gaz). Dacă în timpul

transformării de fază presiunea nu se modifică, temperatura rămâne constantă. Topirea vaporizarea şi sublimarea au loc cu absorbție de căldură în timp ce solidificarea condensarea şi desublimarea au loc cu cedare de căldură. Căldura necesară unității de masă (1 kg) pentru a suferi transformarea de fază se numeşte **căldură latentă specifică (λ).** Căldurile latente specifice în transformările perechi sunt egale (un corp schimbă aceeaşi cantitate de căldură la transformarea de fază inversă ca şi în cea directă) şi au, în general, valori foarte mari. În general, la topire corpurile îşi măresc volumul (lichidul are densitate mai mică decât solidul înainte de topire). O excepție foarte importantă este apa. Această anomalie la topirea apei face ca gheața să plutească pe suprafața apei. Ea este importantă pentru existența vieții deoarece permite vara topirea gheții dar este şi motivul pentru care sticlele se sparg atunci când apa îngheață.

Trecerea lichidului în stare de vapori se face până când se stabileşte un echilibru dinamic între moleculele de lichid şi cele de vapori (numărul moleculelor ce ies din lichid este egal cu al celor ce intră în lichid. Presiunea vaporilor la care se obține acest echilibru se numeşte presiune de saturație. Presiunea de saturație creşte o dată cu creşterea temperaturii.

În funcție de presiunea aerului de deasupra lichidului vaporizarea este de trei tipuri:

1. **vaporizarea în vid** apare atunci când presiunea aerului este mai mică decât cea de saturație a lichidului şi este instantanee
2. **vaporizarea în suprafață** apare atunci când presiunea atmosferică este mai mare decât cea de saturație. Ea este relativ lentă şi depinde direct proporțional de mărimea suprafeței libere a lichidului şi de diferența dintre presiunea de saturație şi presiunea reală a vaporilor din atmosferă şi invers proporțional cu presiunea atmosferică ($v = K\frac{S(p_S - p)}{H}$).
3. **vaporizarea în toată masa lichidului (fierberea)** apare atunci când presiunea atmosferică este egală cu cea de saturație. Cum presiunea de saturație depinde de temperatură la presiune constantă în timpul fierberii temperatura se menține constantă iar temperatura de fierbere creşte la creşterea presiunii atmosferice. De exemplu la munte unde presiunea atmosferică este mai mică temperatura de fierbere a apei este mai mică de 100ºC iar în cazul oalei de presiune prin creşterea presiunii temperatura de fierbere a apei depăşeşte 100ºC (cu scăderea corespunzătoare a timpului de fierbere. Şi la etuvă este crescută temperatura de fierbere a apei prin creşterea presiunii.

Sublimarea şi desublimarea (trecerea directă din stare solidă în stare de vapori şi invers) au loc, în general, la presiuni mici dar există şi substanțe cum ar fi iodul şi naftalina care sublimează la presiune apropiată de cea atmosferică.

Termometrie (*măsurarea temperaturii)*

Temperatura este o măsură a energiei cinetice medii de agitație termică. Ea nu poate fi măsurată direct şi va fi măsurată, indirect, prin măsurarea unui parametru ce depinde de ea.

Uzual, în termometrele cu lichid mercur sau alcool, se măsoară lungimea coloanei de lichid care este proporțională cu temperatura. Pentru aceasta rezervorul termometrului trebuie pus în contact cu sistemul a cărei temperatură vrem să o determinăm. Trebuie să aşteptăm un timp pentru a se realiza echilibrul termic. Cum masa lichidului din rezervorul termometrului este mică temperatura de echilibru va fi cea a corpului iar lungimea coloanei de lichid va fi proporțională cu aceasta.

Există însă şi dispozitive care permit măsurarea, practic, instantanee a temperaturii. Astfel de dispozitive, cum ar fi termocuplul, termistorul etc. folosesc modificarea unui parametru electric (tensiunea, rezistența) în funcție de temperatură. Pentru măsurarea corectă a temperaturii trebuie asigurat un contact ferm între senzorul de temperatură şi corpul a cărei temperatură o determinăm precum şi asigurarea timpului de contact necesar atingerii echilibrului termic.

Sterilizarea

Etuvele, autoclavele sunt dispozitive în care se pot obține şi menține temperaturi relativ mari. Etuvele permit obținerea de temperaturi mari şi distrugerea germenilor în general în condiții uscate.

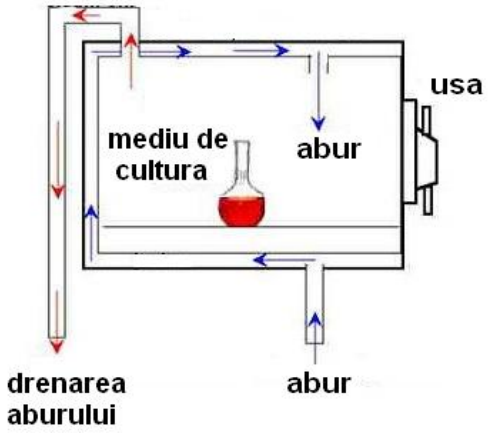


Fig. 2 Autoclava

Autoclavele (Fig. 2), fiind incinte ermetic închise, permit sterilizarea umedă la temperaturi şi presiuni mari (la presiunea de 1 atm apa ar fierbe şi s-ar evapora la 100°C). Diverşii germeni (bacterii, toxine etc.) pot fi distruşi la temperaturi mari fie prin blocarea unor procese vitale din microorganisme fie prin descompunerea efectivă a unor molecule complexe. Distrugerea acestora este însă un proces statistic şi de aceea temperatura trebuie menținută un timp minim pentru ca probabilitatea de distrugere să fie cât mai apropiată de 1 (deci rata de supraviețuire a germenilor să fie practic zero).

Anexa

Fazele transformărilor de energie în biosferă

Principala sursă de energie pentru lumea vie este radiația solară. S-a calculat că această energie este de $9 \cdot 10^{22}$ Kcal/sec., din care numai o mică parte cade pe suprafața pământului şi din aceasta un procent mic este captat de plantele fotosintetice (fotolitotrofe). In ansamblu, **biosfera** fixează în compuşi organici numai 0,004 % din energia solară ce-i revine pământului. Deşi energia solară este principala sursă de energie pentru biosferă, există şi organisme chimiosintetice, **bacteriile autotrofe**, dar care au o pondere foarte scăzută însă la bilanțul energetic global.

Transformările de energie care au loc la nivelul întregii biosfere pot fi împărțite în trei etape principale:

I. Fotosinteza: captarea energiei radiante solare şi stocarea ei sub formă de energie chimică (în compuşi organici cu structură complexă, îndeosebi polizaharide – $(C_6H_{12}O_6)n$. Acest proces are loc în plantele verzi, la nivelul *cloroplastelor*, organite capabile să utilizeze energia radiantă pentru a sintetiza compuşi organici macromoleculari din compuşi minerali micromoleculari (cu structură simplă). Procesul cuplant, în cursul căruia entropia creşte, este absorbția energiei radiante şi degradarea unei părți a ei în căldură. Acest proces antrenează procesul cuplat, de asamblare a compuşilor micromoleculari pentru a forma biomasa vegetală (compusul principal fiind glucoza).

Pentru a ilustra amploarea fotosintezei, menționăm că 1 Km^2 de teren cultivat fixează într-un an 150 tone de carbon din CO_2 atmosferic sub formă de compuşi organici vegetali, iar 1 Km^2 de pădure fixează într-un an 250 tone de carbon organic. In general, biosfera captează anual prin intermediul plantelor verzi o energie de 10^{18} Kcal (aprox. $5 \cdot 10^{21}$ J).

Aceasta reprezintă numai 0,1 % din totalul energiei solare incidente pe suprafața pământului.

Fotosinteza are ca reacție fundamentală:

$$6CO_2 + 6H_2O + h\upsilon \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Prin sinteza glucozei din CO_2 şi H_2O, energia liberă a sistemului creşte cu ΔG = 686 Kcal/mol de glucoză sintetizată, iar entropia scade cu ΔS = 43,6 cal/mol·K.

Reacția globală este alcătuită din două sisteme fotochimice care furnizează energia necesară pentru un al treilea sistem de reacții, ciclul Calvin. Se descriu două etape:

I. Faza fotolitică:

Fotosistemul I – captarea energiei radiante, $h\nu$ pe două căi:

1. transport neciclic de electroni:

2 Clorofila A + 2 $h\nu$ (700 nm) →

2 Clorofila A + NADPH + ATP + H_2O

2. transport ciclic de electroni:

2 Clorofila A + 2 $h\nu$ (700 nm) →

2 Clorofila A + ATP + H_2O

Fotosistemul II – fotoliza apei:

H_2O + 2 $h\nu$ (680 nm) + 2 Clorofila B →

$$2 \text{ Clorofila B} + \tfrac{1}{2} O_2 + 2 H^+$$

II. Faza de sinteză (Ciclul Calvin):

$$6 CO_2 + 12 \text{ NADPH} + 18 \text{ ATP} + 12 H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$$

Faza fotolitică este realizată de pigmenții clorofilieni: *Clorofila A* şi *Clorofila B*. Aceştia au un spectru de absorbție asemănător, cu maxim între 600-700 nm. Lumina este absorbită şi de pigmenții carotenoizi (compuşi liposolubili, colorați, care absorb lumina la lungimi de undă diferite de clorofilă). Pigmenții clorofilieni sunt implicați în procesul de transport al electronilor, care crează un gradient electronic ce joacă rol de motor metabolic necesar pentru diferite sinteze.

Ionii hidroxil sunt oxidați şi se degajă oxigen molecular, iar ionii H^+ sunt fixați pe transportorul $NADP^+$ trecându-l în forma redusă NADPH:

În acest proces de reducere sunt fixați şi electronii clorofilei, pe care cuantele de lumină i-au excitat. Locul acestora în molecula de clorofilă este luat de electronii rezultați din fotoliza apei. Inainte însă de a ajunge la molecula de clorofilă, aceşti electroni se dezexcită, trecând de la o moleculă transportoare la alta. Ca şi în cazul anterior, aceste treceri sunt cuplate cu sinteza de ATP.

Bilanțul general al reacției de fotosinteză este:

$$6 CO_2 + 24 H_2O + 60 h\nu \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 + 18 H_2O$$

Se remarcă aportul energetic substanțial provenit prin fenomenul de absorbție al radiației solare.

II. Fosforilarea oxidativă – are loc eliberarea, în cadrul metabolismului energetic al organismului animal (celule eucariote), a energiei chimice din alimente (compuşi cu grad mare de ordine, entropie scazută) şi înmagazinarea ei tot ca energie chimică, dar sub o formă utilizabilă, proprie proceselor biochimice. Această formă direct utilizabilă a energiei este stocată în legăturile chimice tip fosfat (**macroergice**) ale compuşilor de tipul adenozin-trifosfatului (ATP).

Fosforilarea oxidativă mai poartă numele şi de *respirație celulară* şi constă din arderea glucozei până la formarea de apă şi CO_2. Energia liberă creată în cursul fotosintezei de glucoză este astfel convertită în energie metabolică biologică:

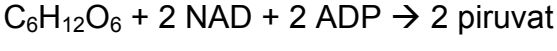
$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

$$\Delta G = - 686 \text{ kcal/mol}$$

Procesul de ardere a glucozei poate avea loc şi spontan, anorganic, în afara celulei, degajarea de căldură fiind foarte rapidă. La nivel celular însă, procesul implică numeroase etape intermediare ce se derulează cu modificări minime energetice, deci cu o pierdere minimă de entropie. Etapele se succed sub forma unui proces ciclic mediat de enzime celulare specifice. De reținut că în derularea etapelor apa este şi furnizor de H^+ şi O_2 dar este şi produs de reacție.

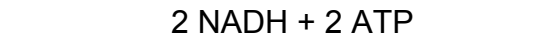
Etapele principale ale respirației celulare sunt :

1. **Glicoliza aerobă**:



$C_6H_{12}O_6$ + 2 NAD + 2 ADP → 2 piruvat + 2 NADH + 2 ATP

2. **Sinteza AcetilCoA**:



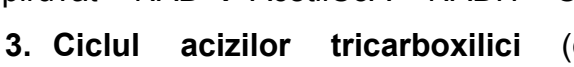
piruvat + NAD → AcetilCoA + NADH + CO_2

3. **Ciclul acizilor tricarboxilici** (**ciclul Krebs**):

AcetilCoA → 3 NADH + $FADH_2$ + ATP + $2CO_2$

4. **Lanțul respirator** (transportul de electroni):

NADH + H^+ + ½ O_2 → NAD^+ + 3 ATP



$FADH_2$ + ½ O_2 → FAD + 3 H_2O + 2 ATP

5. **Pompa de protoni** – integrată pe calea lanțului respirator; este utilizată pentru a creşte concentrația de protoni din mitocondrie. Gradientul de concentrație al protonilor de H de-o parte şi de alta a membranei mitocondriale este sursa de energie pentru sinteza ATP. Pomparea a 2 H^+ furnizează suficientă energie pentru sinteza a două molecule de ATP.

Pentru a exemplifica un mod de abordare termodinamică a acestui proces biologic considerat esențial pentru funcționarea celulei, să ne referim la **ciclul Krebs**. Variația de entalpie liberă (ΔG) pentru oxidarea completă a AcetilCoA este 220.6 kcal/mol. Dacă scădem din aceasta, energia stocată în 1 moleculă de ATP şi 4 molecule reduse (3 de NADH şi 1 de $FADH_2$), obținem variația de entalpie liberă pe întreg ciclul, de -10.2 kcal/mol. Deoarece variația de entropie se consideră a fi realizată la temperatură constantă, se poate calcula o producere de entropie de 0.03 kcal/mol·K. Raportul dintre energia stocată în moleculele macroergice şi entalpia liberă a AcetilCoA reprezintă randamentul ciclului Krebs, care este de aprox. 95%. Această eficiență foarte mare este specifică proceselor biochimice ciclice.

Bilanțul general al procesului de respirație celulară este:

$C_6H_{12}O_6$ + $6O_2$ → $6CO_2$ + $6H_2O$ + 36 ATP

(se ține cont că pentru transportul de NADH din citoplasmă în mitocondrie se consumă 2 molecule de ATP). Astfel, variația de entalpie globală este:

$$\Delta G = -423.2 \text{ kcal/mol}$$

Producerea de entropie asociată este: ΔS = 1.36 kcal/mol·K, iar randamentul este de aproximativ 38 %, cu mult peste media generală a proceselor biologice.

III. Hidroliza compuşilor macroergici este procesul care duce la degajarea de energie utilizabilă în cadrul proceselor metabolice celulare. Utilizarea energiei rezultate pentru efectuarea diferitelor forme de travaliu are loc în cea de-a treia etapă de transformare a energiei, în care celula funcționează ca **traductor de energie**.

Cele mai importante surse de energie metabolică sunt următoarele reacții exergonice (procese cuplante) :

ATP + H_2O → ADP + P

$$\Delta G = -7.3 \text{ kcal/mol}$$

$$NADH + H^+ + ½ O_2 \rightarrow NAD^+ + H_2O$$

$$\Delta G = -52.4 \text{ kcal/mol}$$

Semnul negativ al veriației de entalpie liberă (sau energie Gibbs) indică faptul că reactanții pierd energie, astfel că reacțiile sunt exergonice. ATP (acidul adenosin trifosforic) este utilizat în organism pentru a stoca energia care altfel s-ar transforma în căldură.

Reacția de reducere a NAD^+ (nicotinamidă adenin dinucleotid) înseamnă câştig de electroni cu creşterea energiei interne a moleculei: $NAD^+ + H_2 \rightarrow NADH + H^+$. Această energie este eliberată în cursul reacției de oxidare (pierdere de electroni cu eliberare de energie) a NADH.

Din punct de vedere termodinamic, toate căile metabolice trebuie să conducă la scăderea energiei libere a sistemului. Astfel, căile de degradare, prin care moleculele nutritive (cu grad mare de ordine sau antientropice, deci termodinamic instabile) sunt convertite în compuşi mai stabili precum CO_2 şi H_2O (cu structură simplă, deci cu entropie ridicată), reprezintă procese însoțite de eliberare de căldură.

Toate căile de degradare a energiei interne libere duc la două rezultate principale:

a) Produc fragmente organice mici necesare ca pietre de construcție pentru moleculele organice mari.
b) Conservă o fracțiune semnificativă din energia liberă a moleculei nutritive într-o formă ce poate fi valorificată, datorită faptului că unele dintre treptele de degradare sunt cuplate cu formarea simultană de molecule ce pot stoca energie liberă (**molecule macroergice**), ce conțin una sau mai multe legături, a căror hidroliză este însoțită de o scădere mare a energiei libere (aprox. 7 cal/mol în medie), de exemplu ATP.

Pentru aplicarea corectă a principiilor termodinamicii în cazul organismelor vii trebuie să ținem seama că ele sunt sisteme deschise, care iau din şi degajă în exterior energie. Energia internă a lor variază în funcție de diferite condiții: vârstă, stare fiziologică.

Problema conservării energiei (principiul I) se poate aborda numai pentru sistemul închis format din organismul respectiv împreună cu mediul său înconjurător, biosfera.

În sistemele vii, **nutriția** (aportul de alimente) are de îndeplinit următoarele sarcini:

- asigurarea energiei necesare vieții;
- asigurarea creşterii şi reânnoirii țesuturilor;
- asigurarea substanțelor necesare reglării proceselor vitale

Pentru aceasta, este necesar să se aprovizioneze organismul cu următoarele şase categorii de substanțe nutritive: 1. glucide, 2. lipide, 3. proteine, 4. vitamine, 5. săruri minerale, 6. apă

Glucidele, lipidele şi protidele au atât rol energetic cât şi de constituție. Vitaminele au rol catalizator în numeroase procese biochimice. Sărurile minerale servesc atât în catalizarea

unor procese cât şi în transportul unor substanțe la nivel membranar. Apa constituie solventul mediului din interiorul celulelor şi dintre celule, cu rol esențial în fenomenele de transport şi în reglarea temperaturii.

Variația de entalpie prin arderea izobară a diferitelor substanțe biochimice (catabolism), este practic aceeaşi pentru aminoacizi şi hidrați de carbon, dar este aproximativ triplă pentru lipide, ceea ce explică funcția de rezervă energetică pe care o au grăsimile în organism. Astfel, pentru glicocol ΔH = 3,12 Kcal/g, pentru glucoză ΔH = 3,74 Kcal/g, iar pentru tripalmitină ΔH = 9,3 Kcal/g.

Necesarul de energie pe oră este diferit, în funcție de vârstă, de sex şi de tipul activității desfăşurate. De exemplu, în conducerea maşinii, pentru un bărbat de 40 ani şi 68 Kg şi o femeie de aceeaşi vârstă şi 60 Kg, vom avea 680 KJ/h sau 163 Kcal/h, respectiv 600 KJ/h sau 143 Kcal/h. Urcarea pe scări, în aceleaşi condiții, necesită 4520 KJ/h sau 1080 Kcal/h, respectiv 3985 KJ/h sau 952 Kcal/h. Indiferent care sunt etapele intermediare, în termodinamică nu interesează drumul urmat, ci numai starea inițială şi cea finală a sistemului. De aceea, este posibil şi util să se aplice calculul termodinamic atât la procesul global de ardere, cât şi etapelor intermediare pe măsură ce ele devin cunoscute.

La organismele heterotrofe, printre care şi omul, toată energia preluată din mediu constă din energia chimică a alimentelor. Energia chimică din alimente este utilizată prin reacțiile metabolice oxidative, ceea ce permite ca valoarea energetică a alimentelor să fie determinată prin măsurători calorimetrice care furnizează valoarea ΔG. Entalpia rezultată din combustia unei biomase oarecare depinde de compoziția acesteia, adică de proporția de proteine, lipide şi glucide existente în această biomasă.

Valoarea calorică este cantitatea de energie care se degajă la metabolizarea unui gram de substanță. Este evident că necesitățile de energie ale organismului depind, în concordanță cu principiul I, de pierderile de Q şi L spre exterior ale organismului respectiv. Astfel, la frig şi în cursul efectuării unor eforturi mecanice, necesitățile alimentare sunt mai mari pentru organism.

Aplicând principiul la schimburile unui organism cu mediul putem scrie:

Variația rezervelor organismului = Energia chimică din alimente - Căldura degajată - Lucrul mecanic efectuat

Este dificil să se măsoare cu precizie toți cei patru termeni din bilanțul energetic. Situația este simplificată lucrând în condiții în care subiectul este în repaus (nu efectuează L) şi nu a mâncat cel puțin 12 ore, adică nu preia energie din mediu. Astfel, bilanțul energetic devine:

Căldura degajată + Variația rezervelor organismului = 0

In repaus, organismul degajă căldură pe seama propriilor sale rezerve energetice.

Metabolismul bazal reprezintă minimul de consum energetic realizat de un organism în repaus. Se referă la travaliul energetic realizat la nivel celular pentru menținerea funcțiilor metabolice, în condiții de repaus.

Din energia totală cheltuită în repaus, 2/3 sunt utilizate pentru pomparea ionilor împotriva gradienților ionici transmembranari.

Există o relație logaritmică între rata metabolismul bazal, *M*, şi greutatea corporală, *G*, a organismului respectiv:

$$\log M = a \cdot \log G + b$$

unde *a* şi *b* sunt mărimi constante caracteristice.

DICȚIONAR DE TERMENI

căldura – variația energiei interne prin mişcări dezordonate

căldură latentă – căldura schimbată de unitatea de masă dintr-un sistem pentru a-şi schimba starea de agregare

căldura specifică – căldura necesară unității de masă dintr-o substanță pentru a-şi mări temperatura cu 1 grad

energie internă – suma energiilor cinetice şi potențiale ale componentelor sistemului în mişcarea lor una față de alta, respectiv, interacțiunea dintre ele

energie liberă - partea din energia internă ce poate fi transformată în lucru mecanic într-un proces izoterm.

entalpie - partea din energia internă ce poate fi transformată în lucru mecanic într-un proces izocor

entalpie liberă – partea din energia internă ce poate fi transformată în lucru mecanic într-un proces izoterm – izobar

entropie - funcție de stare ce măsoară dezordinea dintr-un sistem

flux - deplasare ordonată

gradient – diferență, variație a unei mărimi în spațiu

lucru mecanic – variația energiei interne prin mişcări ordonate

parametrii intensivi – mărimi fizice a căror valoare nu depinde de mărimea sistemului

parametrii extensivi – mărimi fizice a căror valoare depinde de mărimea sistemului (este aditivă)

proces cuplant – proces ce are loc cu creşterea entropiei

proces cuplat – proces ce are loc cu scăderea entropiei

stare de echilibru – stare în care parametrii intensivi de stare sunt constanți în sistem (în spațiu şi timp)

stare staționară – stare în care parametrii intensivi nu sunt constanți în sistem (în spațiu) dar sunt constanți în timp

stare de neechilibru – stare în care parametrii intensivi nu sunt constanți nici în timp nici în spațiu

sursă de entropie –viteza de producere a entropiei