

Krzysztof Dołowy

BIOFIZYKA

Ilustracje

Wanda A. Jarzabek



Wydawnictwo SGGW
Warszawa 2005

© Copyright by Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2005
Wydanie I

Recenzent: prof. dr hab. *Wiesław I. Gruszecki*

Redaktor – *Jan Kiryłow*
Redaktor techniczny – *Zofia Orłowska*
Korekta – *Jadwiga Rydzewska*

ISBN 83-7244-668-7

Wydawnictwo SGGW, ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa
tel./fax (0 22) 593 55 21, e-mail: jmw_wyd@alpha.sggw.waw.pl
www.wydawnictwosggw.pl

Druk: P.P. EVAN, ul. Pilicka 11, 02-629 Warszawa

Spis treści

| | |
|---|-----------|
| 1. Dyfuzja i ruchy termiczne | 5 |
| 1.1. Ruchy Browna | 5 |
| 1.2. Rozkład normalny – błędy przypadkowe | 8 |
| 1.3. Energia ruchów termicznych | 10 |
| 1.4. Sedymentacja | 11 |
| 1.5. Dyfuzja | 13 |
| 1.6. Zmiana entropii przyczyną dyfuzji | 15 |
| 2. Transport wody i gazów w organizmie | 18 |
| 2.1. Struktura wody | 18 |
| 2.2. Wilgotność i parowanie | 20 |
| 2.3. Napięcie powierzchniowe i zjawiska kapilarne | 21 |
| 2.4. Ciśnienie osmotyczne | 24 |
| 2.5. Utrzymanie objętości komórki | 27 |
| 2.6. Transport wody w roślinach | 30 |
| 2.7. Przenoszenie tlenu i dwutlenku węgla w organizmie | 31 |
| 3. Ciepło i temperatura | 34 |
| 3.1. Konwekcja, przewodnictwo, promieniowanie, parowanie | 34 |
| 3.2. Zapotrzebowanie energetyczne człowieka | 36 |
| 3.3. Sprzężenie zwrotne, regulacja, sterowanie | 37 |
| 4. Transport przez błony | 40 |
| 4.1. Monowarstwy, dwuwarstwy, błony komórkowe | 40 |
| 4.2. Przenikanie molekuł przez błony biologiczne | 44 |
| 4.3. Transport molekuł przez błony | 46 |
| 5. Produkcja ATP | 50 |
| 5.1. Równowaga chemiczna | 50 |
| 5.2. Budowa mitochondriów, spalanie cukrów i tłuszczów | 53 |
| 5.3. Teoria chemiosmotyczna Mitchella | 54 |
| 5.4. Spalanie w łańcuchu oddechowym mitochondriów | 57 |
| 5.5. Synteza ATP w chloroplastach i bakteriach | 59 |
| 6. Akson i przewodzenie impulsów nerwowych | 66 |
| 6.1. Budowa komórek nerwowych | 66 |
| 6.2. Skład jonów w komórkach nerwowych i mięśniowych, potencjał spoczynkowy | 67 |

| | |
|--|------------|
| 6.3. Pobudzenie nerwowe i mechanizm jego przewodzenia | 68 |
| 6.4. Pobudzenie elektryczne w komórkach roślinnych | 73 |
| 7. Synapsa, receptory, informacja | 74 |
| 7.1. Synapsa pobudzająca i hamująca | 74 |
| 7.2. Receptory | 77 |
| 7.3. Przekazywanie informacji w układzie nerwowym | 83 |
| 8. Mięśnie, transport w komórce, organy elektryczne | 87 |
| 8.1. Budowa komórki mięśniowej, mechanizm skurczu mięśnia | 87 |
| 8.2. Skurcz mięśnia procesem stochastycznym | 90 |
| 8.3. Inne mechanizmy transportujące w komórkach | 92 |
| 8.4. Organy elektryczne u ryb | 95 |
| 9. Analiza podobieństw | 97 |
| 10. Literatura | 101 |

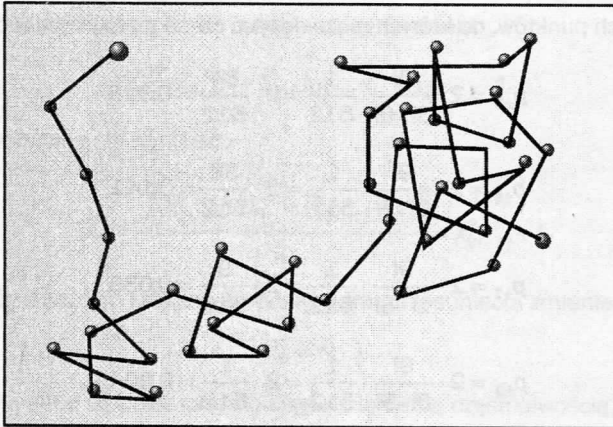
1

DYFUZJA I RUCHY TERMICZNE

1.1

Ruchy Browna

Botanik Brown spostrzegł w 1827 r., że pyłki roślin zawieszona w wodzie poruszają się ruchami chaotycznymi – rysunek 1.1. Brown sądził początkowo, że pyłki roślin poruszają się tak jak orzęski, ale badanie cząstek zawieszonych w wodzie uwięzionej miliony lat temu w krystalicznym przezroczystym mineralu uświadomiło mu, że ruchy te nie mają pochodzenia organicznego. Przez ponad 70 lat przyczyna tego zjawiska pozostawała nieznana. Dopiero Einstein i Smoluchowski (1905) udowodnili, że ruchy zawieszonych cząstek spowodowane są uderzeniami molekuł wody. Ponieważ uderzenia te następują przypadkowo, z różnych stron, cząstka porusza się chaotycznie.



Rysunek 1.1. Ruchy Browna – cząstki obserwowane pod mikroskopem poruszają się ruchem chaotycznym, spowodowanym zderzeniami z molekułami wody. Na rysunku pokazane są kolejne położenia cząstki obserwowane w odstępach minutowych

Zagadnienie tzw. błędzenia przypadkowego sprowadza się do obliczenia drogi x , jaką pokona cząstka po czasie t . Dla uproszczenia wywodu zakładamy początkowo, że cząstka może poruszać się tylko wzdłuż osi x , w kierunku dodatnim lub ujemnym, a każde przesunięcie (krok) cząstki jest jednostkowe $\lambda = 1$. Ponieważ wybór kierunku ruchu jest całkowicie przypadkowy (niczym wynik rzutu monetą), wobec tego cząstka startując z punktu „0” po wykonaniu jednego kroku dotrze do punktu „+1” lub „-1” z jednakowym prawdopodobień-

Biofizyka

stwem równym $p = 1/2$. Jeżeli cząstka po dotarciu do punktu „+1” wykona następny krok, to znajdzie się w punkcie „+2” lub „0” z jednakowym prawdopodobieństwem. W sumie po dwóch krokach cząstka znajdzie się w jednym z trzech punktów („+2”, „0” lub „-2”) z prawdopodobieństwem odpowiednio 25%, 50% i 25%.

Po 9 krokach cząstka poruszająca się wzdłuż osi x i o kroku $\lambda = 1$ może wylądować w jednym z następujących punktów: -9, -7, -5, -3, -1, 1, 3, 5, 7, 9. Prawdopodobieństwo każdej z dróg dojścia do celu wynosi $1/p^9 = 1/512$. Liczba dróg, po których cząstka może z N kroków wykonać K kroków w prawo jest dana tzw. dwumianem Newtona:

$$\binom{N}{K} = \frac{N!}{K!(N-K)!}$$

Dla przypomnienia: $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$; $0! \equiv 1$

Prawdopodobieństwo, że cząstka przesunie się po 9 krokach tylko o 1 krok od punktu początkowego (czyli wykona w jedną ze stron 4 lub 5 kroków) jest równe:

$$p_{\pm 1} = 2 \cdot \frac{9!}{4! \cdot 5!} \cdot \frac{1}{512} = 2 \cdot \frac{126}{512} = 0,492$$

gdzie: pierwszy czynnik 2 oznacza o krok w lewo lub w prawo, czynnik drugi prawdopodobieństwo osiągnięcia punktu ± 1 , a czynnik trzeci $1/512$ oznacza prawdopodobieństwo każdej z możliwych dróg.

Dla pozostałych punktów, do których może dotrzeć cząstka prawdopodobieństwo wynosi:

$$p_{\pm 3} = 2 \cdot \frac{9!}{3! \cdot 6!} \cdot \frac{1}{512} = 2 \cdot \frac{84}{512} = 0,328$$

$$p_{\pm 5} = 2 \cdot \frac{9!}{2! \cdot 7!} \cdot \frac{1}{512} = 2 \cdot \frac{36}{512} = 0,141$$

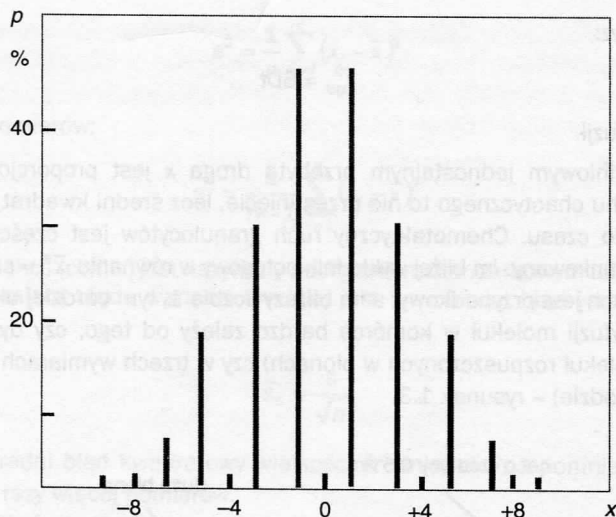
$$p_{\pm 7} = 2 \cdot \frac{9!}{1! \cdot 8!} \cdot \frac{1}{512} = 2 \cdot \frac{9}{512} = 0,035$$

$$p_{\pm 9} = 2 \cdot \frac{9!}{0! \cdot 9!} \cdot \frac{1}{512} = 2 \cdot \frac{1}{512} = 0,004$$

Wyniki pokazują, że najbardziej prawdopodobne są nieznaczne przesunięcia cząstki od punktu początkowego – rysunek 1.2. Ponieważ wykres jest symetryczny, oznacza to, że średnie przesunięcie cząstki od punktu początkowego wynosi „0”. Średnie przesunięcie cząstki nie jest więc dobrą miarą określającą ruch chaotyczny.

Zamiast przesunięcia x możemy zastosować przydatną w rozwiązywaniu tego zagadnienia funkcję średniego kwadratu przesunięcia. Startując z punktu „0” na osi x cząstka po pierwszym kroku znajdzie się w punkcie: $x' = 1$ lub $x'' = -1$. Średni kwadrat przesunięcia wynosi:

$$\bar{x}_1^2 = \frac{x'^2 + x''^2}{2} = 1$$



Rysunek 1.2. Prawdopodobieństwo położenia po wykonaniu 9 kroków w błędzeniu przypadkowym

Einstein i Smoluchowski odpowiedzieli na pytanie: o ile przesunie się cząstka po wykonaniu N kroków $\bar{x}_N^2 = ?$

Po wykonaniu $(N - 1)$ kroków cząstka gdzieś musi się znaleźć. Zapiszmy ten punkt jako: $\sqrt{\bar{x}_{(N-1)}^2} = \bar{x}_{(N-1)}$. W następnym kroku cząstka osiągnie punkt:

$$x'_N = \bar{x}_{(N-1)} + 1 \quad \text{lub} \quad x''_N = \bar{x}_{(N-1)} - 1$$

średni kwadrat przesunięcia wyniesie:

$$\bar{x}_N^2 = \frac{[(\bar{x}_{(N-1)} + 1)^2 + (\bar{x}_{(N-1)} - 1)^2]}{2} = \bar{x}_{(N-1)}^2 + 1$$

Wynik oznacza, że z każdym krokiem średni kwadrat przesunięcia zmienia się o 1, czyli:

$$\bar{x}_N^2 = N \cdot \lambda$$

Jeżeli kroki wykonywane są przez cząstkę ciągle z tą samą częstotliwością, to średni kwadrat jej przesunięcia jest proporcjonalny do czasu:

$$\bar{x}_N^2 \approx t$$

Przesunięcie cząstki poruszającej się ruchem Browna wzdłuż osi x po czasie t jest dane równaniem:

$$\bar{x}^2 = 2Dt$$

w płaszczyźnie xy :

$$\bar{r}_{xy}^2 = 4Dt$$

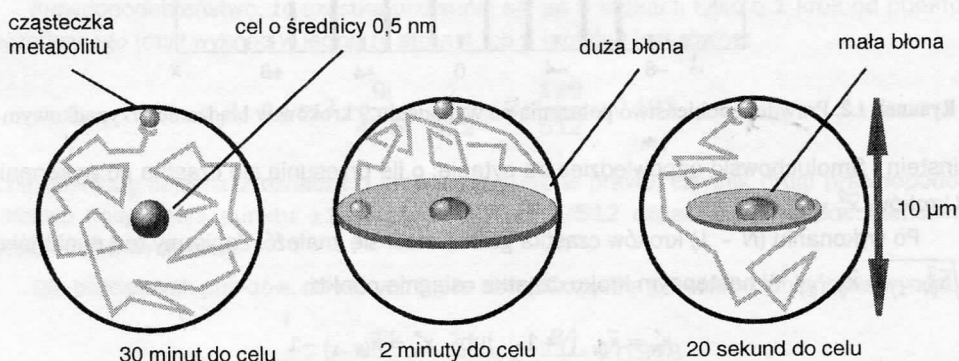
a w przestrzeni xyz:

$$\bar{r}_{xyz}^2 = 6Dt$$

gdzie: D stała dyfuzji.

W ruchu prostoliniowym jednostajnym przebyta droga x jest proporcjonalna do czasu. W przypadku ruchu chaotycznego to nie przesunięcie, lecz średni kwadrat przesunięcia jest proporcjonalny do czasu. Chemotaktyczny ruch granulocytów jest częściowo chaotyczny, a częściowo ukierunkowany. Im bliżej wykładnik potęgowy w równaniu $\bar{x}^a \approx t$ jest bliższy liczbie 2, tym bardziej ruch jest przypadkowy, a im bliższy liczbie 1, tym bardziej ukierunkowany.

Prędkość dyfuzji molekuł w komórce bardzo zależy od tego, czy dyfuzja odbywa się w dwóch (dla molekuł rozpuszczonych w błonach) czy w trzech wymiarach (dla molekuł rozpuszczonych w wodzie) – rysunek 1.3.



Rysunek 1.3. Obecność błon wewnątrzkomórkowych znacznie przyspiesza proces dyfuzji. W pierwszym przypadku cząstka metabolitu dyfunduje wewnątrz kulistej komórki i ma trafić w cel wielkości 0,5 nm. W drugim komórka jest przegrodzona błoną, w której znajduje się receptor łączący się z cząstką metabolitu i następnie dyfundujący wraz z nią do celu w płaszczyźnie błony. W trzecim błona wewnętrzna zajmuje tylko połowę średnicy komórki

1.2

Rozkład normalny – błędy przypadkowe

Ruch Browna jest spowodowany przypadkowymi zderzeniami z cząsteczkami wody. Na wynik wielu innych doświadczeń również mają wpływ różne przypadkowe czynniki. W wyniku wielokrotnego powtórzenia doświadczenia uzyskujemy serię wyników nieco różniących się od siebie. Miarą wyniku jest wartość średnia \bar{x} otrzymana z wszystkich n pomiarów:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \dots + x_n)$$

Miarą błędu (zmienności) popełnionego w doświadczeniu jest wariancja s^2 , która dla niewielkiej liczby pomiarów wynosi:

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

a dla ponad 30 pomiarów:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

Pierwiastek z wariancji (czyli s) jest nazywany odchyleniem standardowym lub średnim błędem kwadratowym, a miarą błędu wartości średniej jest tzw. średni błąd kwadratowy średniej arytmetycznej \bar{s}_x :

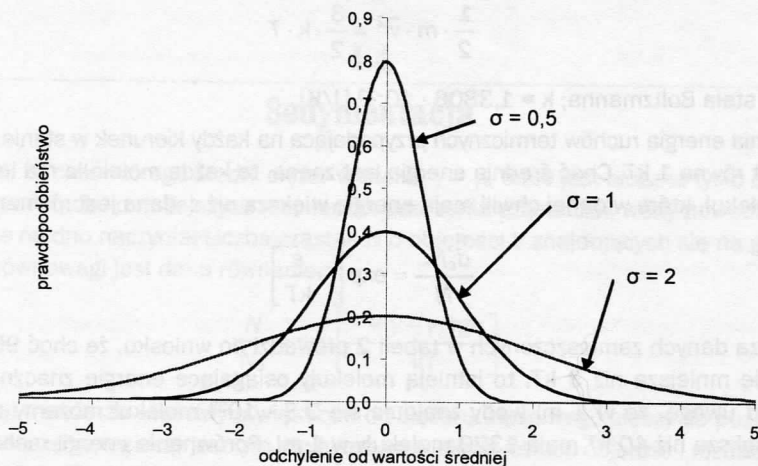
$$\bar{s}_x = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Oznacza to, że średni błąd kwadratowy wielkości średniej można pomniejszyć dwukrotnie wykonując cztery razy więcej pomiarów.

Najczęściej błędy przypadkowe, jakimi obarczony jest pomiar, mogą być opisane krzywą Gaussa, zwaną krzywą rozkładu normalnego lub krzywą dzwonową. Funkcja prawdopodobieństwa otrzymania jakiegoś wyniku $p(x)$ dana jest wzorem:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

gdzie μ oznacza rzeczywistą średnią wartość parametru x w populacji, a σ to tzw. dyspersja rozkładu normalnego. W doświadczeniu zamiast wartości μ uzyskujemy wartość \bar{x} , a zamiast dyspersji σ - odchylenie standardowe s . Dopiero gdy wykonamy nieskończenie wiele pomiarów (jak mówi matematyka), wartości μ i \bar{x} oraz σ i s zrównują się. Na rysunku 1.4 są narysowane krzywe rozkładu normalnego mające tę samą wartość średnią danej cechy w populacji,



Rysunek 1.4. Rozkład normalny – odchylenia od wartości średniej cechy w populacji spowodowane wpływem różnych przypadkowych czynników. Trzy wykresy różnią się wartością dyspersji. Im mniejsza dyspersja, tym wyniki są bliższe średniej wartości cechy

ale różniące się wartością dyspersji σ . Widzimy, że im mniejsza jest wartość dyspersji, tym większe jest prawdopodobieństwo, że otrzymany wynik jest bliższy średniej wartości cechy populacji. W tabeli 1 ukazane jest z kolei prawdopodobieństwo, że wynik pomiaru nie będzie się różnił od średniej o więcej niż 1σ , 2σ itd.

Tabela 1. Prawdopodobieństwo otrzymania wyniku leżącego w pewnym przedziale o dyspersji σ w pobliżu średniej wartości cechy w populacji. Dla dużej liczby pomiarów wielkość μ staje się równa średniej arytmetycznej wyników pomiarów, a dyspersja σ staje się równa odchyleniu standardowemu s

| Przedział | Prawdopodobieństwo |
|----------------------------------|--------------------|
| $[\mu; \mu + \sigma]$ | 34,15% |
| $[\mu - \sigma; \mu + \sigma]$ | 68,3% |
| $[\mu - 2\sigma; \mu + 2\sigma]$ | 95,5% |
| $[\mu - 3\sigma; \mu + 3\sigma]$ | 99,7% |

1.3

Energia ruchów termicznych

W 1860 r. Maxwell, a w 1868 r. Boltzmann sformułowali kinetyczną teorię gazów bazującą na hipotezie atomowej, wyprowadzając z niej prawa gazowe i interpretując mechanicznie pojęcie temperatury. Założyli oni, że: gazy składają się z atomów (kulek) znajdujących się w ciągłym ruchu prostoliniowym; atomy zderzają się ze sobą i ze ściankami naczynia, zmieniając przypadkowo kierunek ruchu. Ciśnienie wywierane przez gaz na ścianki naczynia jest spowodowane uderzeniami atomów. Z mechaniki statystycznej wynika, że temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej molekuł.

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot \tilde{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

gdzie: k – stała Boltzmanna; $k = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ [J/K].

Średnia energia ruchów termicznych przypadająca na każdy kierunek w stanie ciekłym lub stałym jest równa $1 kT$. Choć średnia energia jest znana, to każda molekula ma inną energię. Liczba molekuł, które w danej chwili mają energię większą niż ε dana jest równaniem:

$$\frac{d_\varepsilon N_\infty}{N} = \exp \left[-\frac{\varepsilon}{kT} \right]$$

Analiza danych zamieszczonych w tabeli 2 prowadzi do wniosku, że choć 95% molekuł ma energię mniejszą niż $3 kT$, to istnieją molekuly osiągające energię znacznie większą. Biorąc pod uwagę, że w 1 ml wody znajduje się $3,3 \cdot 10^{22}$ molekuł możemy obliczyć, że energię większą niż $40 kT$ mają 1320 molekuly w 1 ml. Porównanie energii ruchów termicznych z energiami oddziaływań pomiędzy atomami podano w tabeli 3. Z porównania tego wynika, że ruchy termiczne sporadycznie powodują rozbitcie silnych wiązań chemicznych, natomiast pojedyncze wiązanie wodorowe, jonowe lub hydrofobowe bardzo łatwo ulega

rozerwaniu. Molekuły organiczne bombardowane wysokoenergetycznymi molekułami wody ulegają degradacji i gdyby nie specjalne enzymy – reperyzy – informacja zawarta w DNA w krótkim czasie uległaby zniszczeniu.

Tabela 2. Ułamek molekuł, które mają energię kinetyczną większą niż $n \cdot kT$

| Energia molekuł | Ułamek | Energia molekuł | Ułamek |
|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| $> 0,5 kT$ | 0,61 | $> 7,0 kT$ | $9,1 \cdot 10^{-4}$ |
| $> 1,0 kT$ | 0,37 | $> 10 kT$ | $4,5 \cdot 10^{-5}$ |
| $> 1,5 kT$ | 0,22 | $> 15 kT$ | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| $> 2,0 kT$ | 0,14 | $> 20 kT$ | $2 \cdot 10^{-11}$ |
| $> 3,0 kT$ | 0,05 | $> 30 kT$ | $9 \cdot 10^{-16}$ |
| $> 5,0 kT$ | $6,7 \cdot 10^{-3}$ | $> 40 kT$ | $4 \cdot 10^{-20}$ |

Tabela 3. Porównanie energii ruchów termicznych (średnio $1 kT$ na molekułę w jednym kierunku ruchu) z energią oddziaływań pomiędzy atomami i innymi energiami występującymi w układach biologicznych

| Rodzaj oddziaływania | Energia oddziaływania |
|--|-----------------------|
| Wiązanie chemiczne kowalencyjne | $20 \div 300 kT$ |
| Wiązanie wodorowe | $7 \div 12 kT$ |
| Wiązanie jonowe w wodzie | $8 \div 12 kT$ |
| Wiązanie hydrofobowe (ok. $1 kT$ na każdy atom węgla z wodorami) | $3 \div 35 kT$ |
| Wiązanie van der Waalsa | $0,1 \div 0,4 kT$ |
| Kwant ultrafioletu | $500 kT$ |
| Kwant światła czerwonego | $60 kT$ |
| Energia cząsteczki pokonującej 10-krotną różnicę stężeń | $2,3 kT$ |
| Energia jonu pokonującego napięcie $100 mV$ | $4 kT$ |

1.4

Sedymentacja

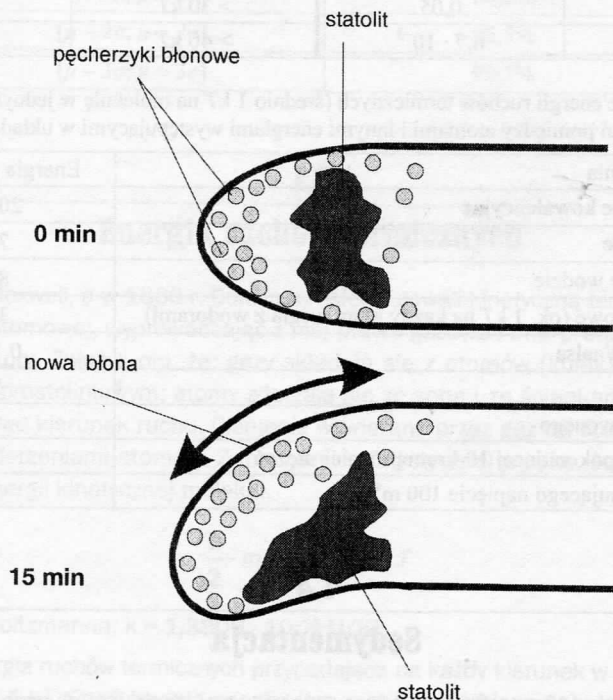
Zasada, że ciało którego średni ciężar właściwy $\gamma > \gamma_c$ tonie jest słuszna tylko dla dużych ciał. W przypadku ciał o mniejszych rozmiarach uderzenia cząsteczek wody powodują, że nie opadają one na dno naczynia. Liczba cząstek N o objętości V znajdujących się na głębokości h w stanie równowagi jest dana równaniem:

$$\frac{N}{N_0} = \exp \left[- \frac{V(\gamma - \gamma_c)gh}{kT} \right]$$

Zdolność ciał o ciężarze właściwym większym od ciężaru właściwego cieczy do pozostawania w stanie zawieszenia w cieczy jest tym mniejsza, im większa jest ich objętość i różnica ciężarów właściwych ($\gamma - \gamma_c$).

W komórce znajdują się organelle, np. lizosomy, mitochondria i jądro, których ciężar właściwy jest nieznacznie większy od ciężaru właściwego cytoplazmy. W komórkach roślin-

nych znajdują się amyloplasty o średnicy około 5 μm zawierające krochmal o gęstości $\gamma = 1,5 \text{ kg/m}^3$, a w komórkach rizoidów (jednokomórkowych włosów zakotwicających algi na podłożu) alg *Chara* znajdują się ziarna statolitów o średnicy od 1 do 2 μm zawierających ziarna siarczanu baru o gęstości $\gamma = 4,5 \text{ kg/m}^3$. Na dolnej powierzchni komórki spoczywają zarówno jądra, jak i amyloplasty, statolity i mitochondria znajdują się w pobliżu dolnej powierzchni komórki, natomiast lizosomy i małe pęcherzyki lipidowe nie mają tendencji do sedimentowania. Na rysunku 1.5 przedstawiono mechanizm, jaki powoduje wzrost komórki rizobium *Chara* w kierunku siły grawitacji – statolity sedimentując zasłaniają drogę małym pęcherzykom niosącym materiał budulcowy błony komórkowej. Małe pęcherzyki dołączają się do górnej powierzchni, co powoduje zakrzywienie się rizobium.



Rysunek 1.5. Grawitaksja. Ciężkie cząstki statolitów opadają na dół komórki i zasłaniają dostęp małym pęcherzykom niosącym materiał do budowy nowej błony. Synteza błony zachodzi na górnej powierzchni komórki, rosnąca komórka ulega zakrzywieniu w kierunku grawitacji

Równowaga sedimentacji jest wykorzystywana do rozdzielania różnych typów komórek, ich organelli i cząstek w ultrawirówkach. W zależności od wielkości i zastosowanego przyspieszenia można kolejno odwirować składniki rozbitej komórki – tabela 4. Komórki i makromolekuły można również rozdzielić w ultrawirówkach, stosując dodatkowo gradient gęstości. Roztwór w probówce do wirowania przygotowujemy w taki sposób, aby jego ciężar właściwy malał od największej gęstości na dole probówki, do największej gęstości u góry probówki. Zmiana gęstości może być liniowa lub skokowa. Roztwór taki sporządza się mieszając w różnych proporcjach stężony roztwór (zwykle CsCl) z wodą. Następnie do górnej

warstwy wprowadza się mieszaninę komórek i wiruje, osiągając przyspieszenie wielokrotnie większe niż przyspieszenie ziemskie (g). W zależności od ciężaru właściwego składniki komórki ulegają rozdzielaniu.

Tabela 4. Rozdzielanie składników rozbitej komórki w ultrawirówce

| Przyspieszenie i czas wirowania | Odwirowywane części komórki |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| 1 000 g przez 10 minut | całe komórki, jądra, cytoszkielet |
| 20 000 g przez 20 minut | mitochondria, lizosomy, peroksosomy |
| 80 000 g przez 60 minut | mikrosomy, liposomy |
| 150 000 g przez 180 minut | rybosomy, wirusy, duże molekuly |

1.5

Dyfuzja

Analiza przepływu substancji, ciepła czy ładunku elektrycznego z jednego miejsca do drugiego może być opisana przez termodynamikę procesów nieodwracalnych. W termodynamice procesów nieodwracalnych podstawowe pojęcia to strumień i bodziec. Strumieniem J (masy, cieczy, ciepła, ładunku) nazywamy np. ilość masy Δm przechodzącej w jednostce czasu Δt przez jednostkową powierzchnię A_p prostopadłą do strumienia:

$$J = \frac{\Delta m}{A_p \cdot \Delta t}$$

Przepływ strumienia jest spowodowany przez istnienie bodźca X . Bodziec jest ujemną pochodną, czyli gradientem (stężenia, pola grawitacyjnego, ciśnienia, temperatury, potencjału elektrycznego), po odległości (lub w uproszczeniu np. różnicą stężeń pomiędzy punktem skąd następuje dyfuzja, a punktem, do którego molekuly docierają):

$$X_D = -\frac{dc}{dx}$$

Strumień jest funkcją bodźca:

$$J = f(X)$$

Równanie opisujące dyfuzję podał jako pierwszy Fick w 1859 r.:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

Gdy cząstka poruszająca się ruchem dyfuzyjnym ma kształt kulisty, możemy wyrazić stałą dyfuzji D jako:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

gdzie: k – stała Boltzmanna, η – lepkość środowiska, r – promień cząstki.

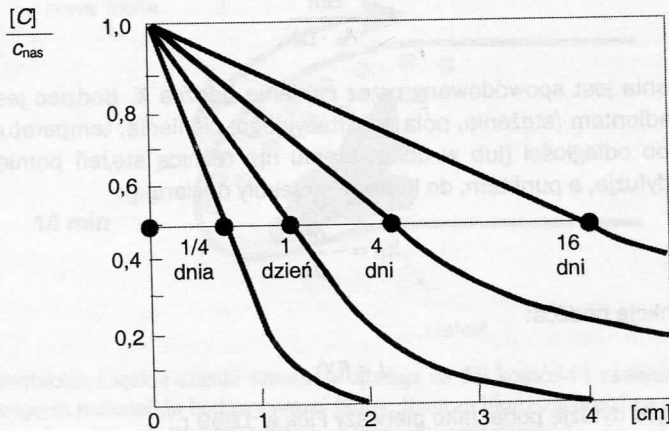
Nieco bardziej skomplikowane jest wyrażenie określające zmianę stężenia substancji w funkcji czasu i odległości. Na przykład, gdy wrzucimy cukier do herbaty i nie będziemy jej mieszać, to cukier będzie się powoli rozpuszczał i dyfundował do wyższych warstw. Jest oczywiste, że im bliżej dna i im dłużej będziemy czekali, tym herbata stanie się bardziej słodka – czyli stężenie jest funkcją położenia i czasu $c = f(x,t)$. Zależność stężenia w danym punkcie od położenia i czasu jest dane II równaniem Ficka:

$$\left(-\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \cdot \left(-\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t$$

Rozwiązanie II równania Ficka jest często bardzo skomplikowane. Dla przykładu cukru umieszczonego na dnie szklanki w herbacie (oczywiście zakładamy, że herbaty nikt nie miesza łyżką) rozwiązanie jest następujące:

$$\left(-\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t = \frac{[c_{nas}]}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$$

gdzie $[c_{nas}]$ to stężenie roztworu nasyconego. Na rysunku 1.6 przedstawiono zmiany stężenia cukru umieszczonego w wodzie po upływie różnych okresów w funkcji odległości od dna naczynia.



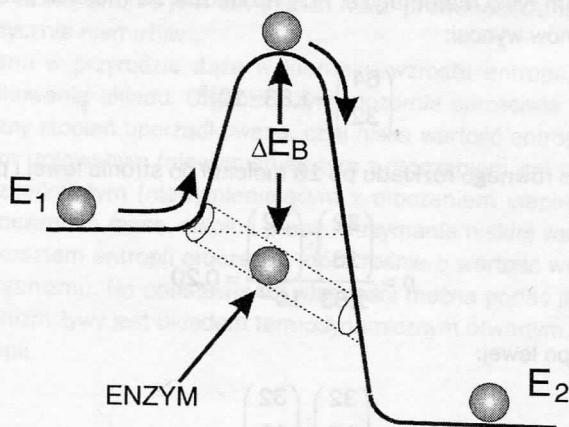
Rysunek 1.6. Dyfuzja jest powolna. Względne stężenia (jako ułamek maksymalnego) nad granicą cukier-woda po upływie różnych okresów (w dniach)

Dyfuzja jest procesem bardzo powolnym i wobec tego tylko w najmniejszych jednokomórkowych organizmach, np. bakteriach, jest jedynym sposobem transportu substancji do wnętrza i na zewnątrz komórki. Większe organizmy wykorzystują do transportu substancji przepływy hydrauliczne (np. w naczyniach krwionośnych zwierząt lub naczyniach przewodzących roślin).

1.6

Zmiana entropii przyczyną dyfuzji

Wszystkie procesy zachodzące w przyrodzie zmierzają do określonego stanu końcowego, np. gazy samorzutnie rozprężają się, ciepło przepływa do ciała zimniejszego, cukier rozpuszcza się, ładunek elektryczny dąży do ładunku przeciwnego znaku, ciała spadają. Mówimy, że stan początkowy i końcowy przemiany różnią się energią. Przemiany zachodzą samorzutnie, jeżeli towarzyszy im zysk energii. Odwrotny kierunek przemian jest możliwy tylko wtedy, gdy dostarczymy do układu odpowiednią ilość pracy (energii). Różnica energii pomiędzy stanem początkowym i końcowym nie wystarczy do określenia, czy przemiana zajdzie samorzutnie czy nie. Na przykład: większość związków organicznych ulega utlenieniu (spaleniu), a jednak większość z nich jest trwała pomimo obecności powietrza. Ciało położone na stole nie spada na podłogę, mimo znacznej różnicy energii potencjalnej pomiędzy stołem i podłogą. Przyczyną stabilności stanów mających dużo energii jest istnienie bariery energetycznej uniemożliwiającej samorzutne przejście pomiędzy dwoma stanami energetycznymi – rysunek 1.7. Do pokonania bariery energetycznej konieczne jest dostarczenie dodatkowej ilości energii lub wykorzystanie katalizatorów, które obniżają lub niwelują barierę energetyczną. W żywym organizmie takimi katalizatorami są enzymy.



Rysunek 1.7. Różnica energetyczna pomiędzy stanem początkowym i końcowym (np. substratami i produktami) reakcji chemicznej jest niewystarczająca do stwierdzenia, czy reakcja rzeczywiście zajdzie. Substratom należy najpierw dostarczyć energii wystarczającej do pokonania bariery energetycznej ΔE_B . Enzymy znoszą barierę energetyczną

Wzrost entropii wyznacza kierunek przemian zachodzących w przyrodzie. Jednym z takich zjawisk jest np. rozpuszczanie cukru w wodzie. Dlaczego, po pewnym czasie od wrzucenia cukru do wody, nawet bez mieszania, cała objętość staje się jednakowo słodka. Powróćmy do rozważań dotyczących błędzenia przypadkowego. Załóżmy, że cząstka na skutek zderzeń z cząsteczkami wody przenosi się w lewo lub w prawo o jeden krok, chyba że natrafi na ściankę naczynia. Jeżeli po lewej stronie jest więcej cząstek niż po prawej, to więcej cząstek przechodzi na prawą stronę niż odwrotnie. Stężenia będą się więc wyrównywać. W stanie

równowagi liczba molekuł przechodzących ze strony lewej do prawej jest równa liczbie cząsteczek przechodzących w stronę przeciwną.

Rozważanie powyższe prowadzi do wniosku, że nie istnieje żadna siła fizyczna w rodzaju grawitacyjnej lub elektrostatycznej, która powoduje dyfuzję cząsteczek, a wyrównywanie stężeń ma jedynie charakter błędzenia przypadkowego. Jeżeli proces fizyczny przebiega w jakąś stronę, to musi mu towarzyszyć zysk energetyczny. W tym przypadku za zysk energetyczny odpowiada zmiana entropii. Entropia odpowiada za dążenie każdego układu fizycznego do stanu chaosu. Jeżeli jednak wyrównywanie stężeń substancji jest procesem nieodwracalnym, to musi następować wzrost entropii układu. Jak opisać ten wzrost entropii?

Wyobraźmy sobie sytuację, że mamy cztery komórki i dwie cząsteczki. W każdej komórce może się zmieścić tylko jedna cząsteczka. Istnieje sześć możliwości rozmieszczenia cząsteczek, czyli:

$$\binom{4}{2} = \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6$$

Prawdopodobieństwo, że obie cząsteczki znajdą się po prawej stronie wynosi $p = 1/6$, a że jedna po prawej i jedna po lewej $p = 4/6$. Prawdopodobieństwo znalezienia się cząsteczek w określonej konfiguracji przestrzennej nazywa się prawdopodobieństwem stanu. O ile przy niewielkiej liczbie możliwości możemy posilkować się rysunkami, o tyle przy dużej liczbie cząstek pozostaje nam tylko matematyka. Przy rozkładzie 32 molekuł pomiędzy 64 komórki liczba możliwych stanów wynosi:

$$\binom{64}{32} = 1,83 \cdot 10^{18}$$

prawdopodobieństwo równego rozkładu po 16 molekuł po stronie lewej i prawej wynosi:

$$p = \frac{\binom{32}{16} \cdot \binom{32}{16}}{1,83 \cdot 10^{18}} = 0,20$$

a 17 po prawej i 15 po lewej:

$$p = \frac{\binom{32}{17} \cdot \binom{32}{15}}{1,83 \cdot 10^{18}} = 0,17$$

i odpowiednio po 18 i 14 – 12%, 19 i 13 – 6,5%, 20 i 12 – 3,5% itd.

Boltzmann powiązał prawdopodobieństwo stanu p_j z entropią S :

$$S = k \cdot \ln[p_j]$$

gdzie: $k = 1,38 \cdot 10^{-23}[\text{J/K}]$ to stała Boltzmanna. Przejście ze stanu $[j]$ do stanu $[j]$ powoduje zmianę entropii o:

$$\Delta S = S_j - S_i = k \cdot \ln \left[\frac{p_j}{p_i} \right]$$

Przejście ze stanu, w którym 32 cząsteczki znajdują się po stronie lewej, a zero po prawej do stanu, w którym po lewej i po prawej stronie znajduje się po 16 molekuł powoduje zmianę entropii o:

$${}_{32,0} \Delta S_{16,16} = k \cdot \ln \left[\frac{3,6 \cdot 10^{17}}{1} \right] = 40 \text{ k}$$

natomiast przejście ze stanu, w którym 17 cząsteczek znajduje się po stronie lewej, a 15 po prawej do stanu, w którym po lewej i po prawej stronie znajduje się po 16 molekuł powoduje zmianę entropii o:

$${}_{17,15} \Delta S_{16,16} = k \cdot \ln \left[\frac{3,6 \cdot 10^{17}}{3,2 \cdot 10^{17}} \right] = 0,12 \text{ k}$$

Dla procesów izotermicznych zmiana entropii o $T\Delta S = 40 \text{ kT}$ jest duża, a o $0,12 \text{ kT}$ niewielka. Energię poniżej $0,5 \text{ kT}$ ma 61% molekuł, podczas gdy energię 40 kT osiągają nieliczne. Oznacza to, że niewielkie fluktuacje stężenia są możliwe, podczas gdy znaczne odsunięcie układu od stanu równowagi jest bardzo mało prawdopodobne. Przy czym o ile sytuacja, w której w jednym z dwóch połączonych naczyń znajdują się 32 cząstki, a w drugim żadna jest tylko mało prawdopodobna, to w przypadku molekuł wypełniających np. pokój (ok. 10^{30}) ich zebranie się po jednej stronie jest tak bardzo mało prawdopodobne, że możemy uznać tę sytuację za praktycznie niemożliwą.

Przemiany stanu w przyrodzie dążą w kierunku wzrostu entropii, czyli powiększenia stopnia nieuporządkowania układu. Organizm żywy pozornie sprzeciwia się tej regule, utrzymuje bowiem znaczny stopień uporządkowania, czyli niską wartość entropii. Jednak organizm nie jest ani układem izolowanym (niewymieniającym z otoczeniem ani pracy, ani ciepła, ani masy), ani nawet zamkniętym (niewymieniającym z otoczeniem ciepła i masy). Organizm żywy wymienia z otoczeniem masę, ciepło i pracę. Utrzymanie niskiej wartości entropii organizmu odbywa się kosztem entropii otoczenia, która rośnie o wartość większą niż obniżenie wartości entropii organizmu. Na podstawie tej własności można podać jedyną zadowalającą definicję życia: organizm żywy jest układem termodynamicznym otwartym, utrzymującym stałą niską wartość entropii.