



Wykład 1

Termodynamika (1)

Bogdan Walkowiak

*Zakład Biofizyki
Instytut Inżynierii Materiałowej
Politechnika Łódzka*

Zaliczenie

Aby zaliczyć przedmiot należy:

- uzyskać pozytywną ocenę z laboratorium
 - być obecnym na wykładach
 - uzyskać pozytywną ocenę z kolokwium końcowego
-
- Lista zagadnień do kolokwium z Biofizyki dla kierunku Inżynieria Biomedyczna dostępna będzie na stronie:
<http://www.biofizyka.p.lodz.pl/dydapol.html>

Liczba wykładów

- liczba zaplanowanych godzin wykładów: 15
Co daje 675 min ($15 \times 45 = 675$)
- jeden wykład trwa 75 min.
- daje to 9 wykładów ($675 / 75 = 9$)

Program wykładów

1. *Wprowadzenie do termodynamiki*
2. *Termodynamika systemów otwartych- informacja*
3. *Makrocząsteczki*
4. *Transport substratów*
5. *Potencjały, siły i strumienie*
6. *Struktura i działanie mięśnia*
7. *Przepływ krwi*
8. *Elektryczne i magnetyczne właściwości materii*
9. *Bioelektrochemia i biomateriały*

Wprowadzenie

Obszary zainteresowań:

- *ekosystemy*
- *obiekty makroskopowe*
- *obiekty mikroskopowe*
- *język biofizyki*

Wstęp do termodynamiki

- Obszary zainteresowania termodynamiki klasycznej (fenomenologicznej) i termodynamiki statystycznej
 - transport ciepła i praca mechaniczna
 - czarna skrzynka i relacja sygnałów wyjścia do wejścia
 - struktura wewnętrzna (cząsteczki) i statystyka
- Relacja pomiędzy termodynamiką i fizyką współczesną
 - zasada korespondencji
 - rozbieżność pomiędzy termodynamiką i równaniem Einsteina $E=mc^2$
- Użyteczność i ograniczenia termodynamiki

Klasyfikacja systemów termodynamicznych

- system izolowany
(brak wymiany jakiegokolwiek formy energii i materii) - system teoretyczny
- system adiabatyczny
(energia jest wymieniana z otoczeniem, z wyjątkiem ciepła) - system teoretyczny
- system zamknięty (izotermiczny)
(wymiana wszystkich form energii, ale nie materii)
- system rzeczywisty
- system otwarty
(wymiana wszystkich form energii i materii)
- system rzeczywisty

Parametry opisujące stan systemu

- *parametry ekstensywne - addytywne*
(masa, objętość, rozmiary liniowe)
- *parametry intensywne - nieaddytywne*
(ciśnienie, stężenie, temperatura)

$$T = (m_1 T_1 c_1 + m_2 T_2 c_2) / (m_1 + m_2)$$

Praca termodynamiczna

parametr

praca	intensywny	ekstensywny	równanie
Objętościowa	Ciśnienie (p)	Objętość(V)	$dW = - p dV$
Powierzchniowa	Napężenie powierzchniowe(S)	Powierzchnia (A)	$dW = - S dA$
Elektrochemiczna	SEM (E)	Ładunek (Z)	$dW = - E dZ$
Magntyczna	Indukcja magnetyczna (B)	Moment magnetyczny (M)	$dW = - B dM$

Stany systemu

- Stan równowagowy (wewnętrzne parametry systemu są równe parametrom zewnętrznym)
- Stan stacjonarny (parametry wewnętrzne mają stałą wartość, ale nie są równe parametrom zewnętrznym. Stan jest osiąganym dzięki obecności przepływów pomiędzy systemem i otoczeniem. Stan nazywany jest także Stanem równowagi wymiany)

Zmiany stanu systemu

- **Równanie stanu**

(równanie opisujące stan systemu z wykorzystaniem parametrów termodynamicznych, przykładowo: $pV=nRT$)

- **Proces termodynamiczny**

(przejście z jednego do drugiego stanu systemu, przykładowo gaz w cylindrze sprężony do mniejszej objętości)

Funkcje stanu ($V=\text{const}$)

- *Energia wewnętrzna* U

$$U=Q+W ;$$

$$Q_v = dU \text{ gdy } W=0$$

- *Energia swobodna* F

$$F=U-TS ;$$

S - entropia

F - Część energii wewnętrznej dostępnej dla wykonania pracy

Funkcje stanu ($p=\text{const}$)

- **Entalpia H**

$$H=U+pV; \quad Q_p = dH,$$

(ilość ciepła, dostarczonego do systemu dla $p=\text{const}$, użytego dla podwyższenia energii wewnętrznej i wykonania pracy mechanicznej, $dH=dU+pdV$)

- **Entalpia swobodna G**

$$G=H-TS; \quad (\text{potencjał Gibbsa})$$

G - Część entalpii dostępna do wykonania pracy innej niż objętościowa, $dG=H-TdS$)

Procesy egzo- i endotermiczne

Zmiana entalpii swobodnej i energii swobodnej

- Proces egzotermiczny:

$$dG < 0$$

$$dF < 0$$

- Proces endotermiczny

$$dG > 0$$

$$dF > 0$$

Ciepło reakcji chemicznej w procesie izochorycznym jest równoważne zmianie energii wewnętrznej ($Q_V = dU$), a w procesie izochorycznym zmianie entalpii ($Q_p = dH$)

Prawo Hessa: ciepło reakcji jest zależne od początkowego i końcowego stanu układu, ale nie od sposobu przejścia.

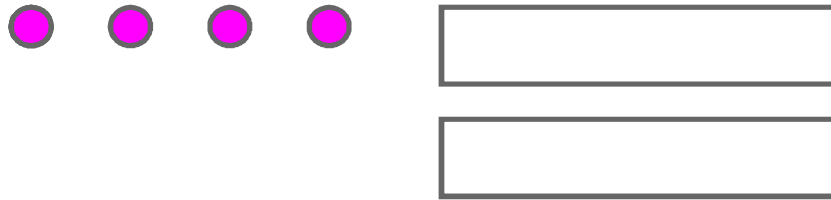
Entropia (1)

- *ciepło zredukowane* Q/T
- *zdegradowana forma energii* $dS = dQ/T,$
- *miara nieuporzadkowania (równanie Boltzmana)* $S = k \ln W,$

k - stała Boltzmana; $k=1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

W - prawdopodobieństwo termodynamiczne
(suma stanów)

Entropia (2)



$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_m!}$$

n - liczba kulek

n_i - liczba kulek w i -tym cylindrze

$n! = 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times n$
(silnia)

Case number	1	2	3	4	5
Number of bills in the first chamber	4	3	2	1	0
Number of bills in the second chamber	0	1	2	3	4
Thermodynamic probability (Sum of states W)	1	4	6	4	1

Entropia (3)

Entropia jest funkcją prawdopodobieństwa termodynamicznego

$$S = f(W)$$

Jeżeli S_1 i S_2 są entropiami dwóch podsystemów, a W_1 i W_2 są odpowiednimi prawdopodobieństwami termodynamicznymi, to entropia systemu jest sumą entropii podsystemów:

$$S = f(W) = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2)$$

Prawdopodobieństwo termodynamiczne systemu jest iloczynem prawdopodobieństw podsystemów:

$$f(W) = f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 W_2);$$

Jedynie funkcja logarytmiczna spełnia taką zależność:

$$\ln A + \ln B = \ln (A B)$$

Dlatego entropia musi mieć formę:

$$S = k \ln W$$

Pierwsza zasada Termodynamiki

*Całkowita energia wszechświata
jest stała:*

$$(U+Q+W=const)$$

Druga zasada Termodynamiki

*Entropia wszechświata ciągle
wzrasta: $dS > 0$*

*$dS > 0$ dla procesów nieodwracalnych
(rzeczywistych)*

*$dS = 0$ tylko dla procesów odwracalnych
(tylko procesy teoretyczne)*

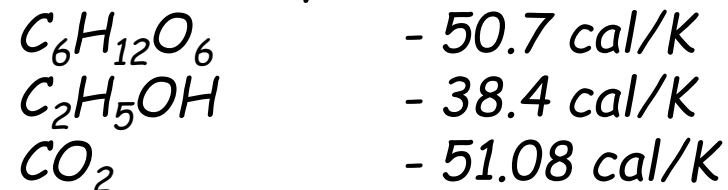
Druga zasada Termodynamiki

Przykład:

Zmiana entropii podczas fermentacji alkoholowej:



Standardowe entropie molarne:



$$dS = 2 \times 38.4 \text{ cal/K} + 2 \times 51.08 \text{ cal/K} - 50.7 \text{ cal/K} = 128,26 \text{ cal/K}$$

Proces może przebiegać tylko w prawą stronę wskazana przez wzrost entropii.

Trzecia zasada Termodynamiki

Dla $T=0$ entropia S jest równa 0

$$(\lim_{T \rightarrow 0} S = 0)$$

Inne funkcje stanu (U, F, H, G) dla $T=0$ osiągają wartości minimalne, ale nigdy 0 .

Dla $T=0$ procesy rzeczywiste mogą przebiegać bez zmiany entropii. Oznacza to, że dla $T=0$ każdy proces rzeczywisty może być procesem odwracalnym.