



МЕДИЦИНСКИ УНИВЕРСИТЕТ – ПЛЕВЕН

ФАКУЛТЕТ „Фармация“

ЦЕНТЪР ЗА ДИСТАНЦИОННО ОБУЧЕНИЕ

Лекция №5

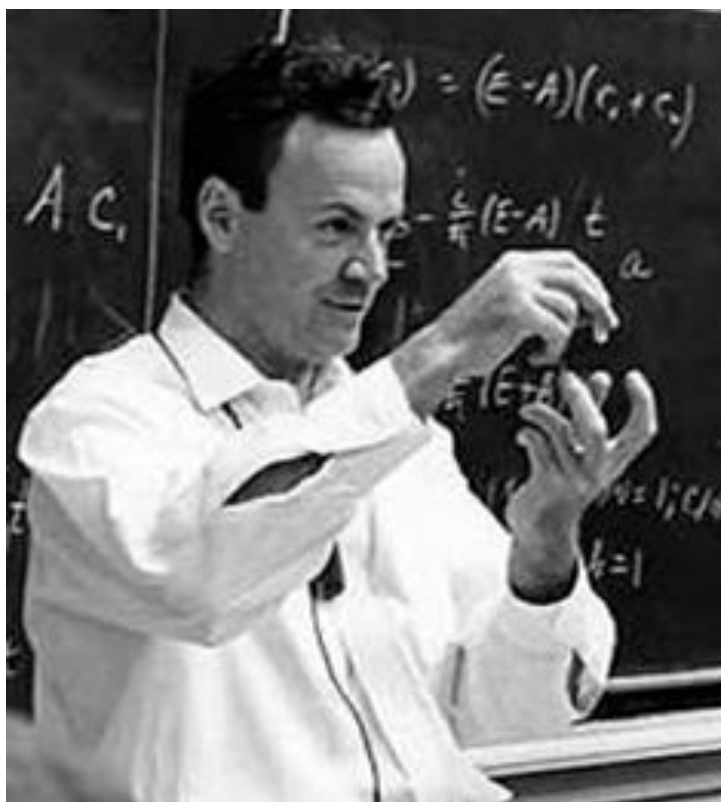
Физика и биофизика

**Молекулно-кинетична теория за строежа на веществата.
Междумолекулни сили и потенциална енергия на молекулите.
Молекулно движение и кинетична енергия на молекулите.
Топлинна енергия. Строеж на газове, течности и твърди тела.
Сили, свързващи атомите, енергия на връзката. Формиране на
връзки между атоми и молекули (йонни, ковалентни, диполни).**

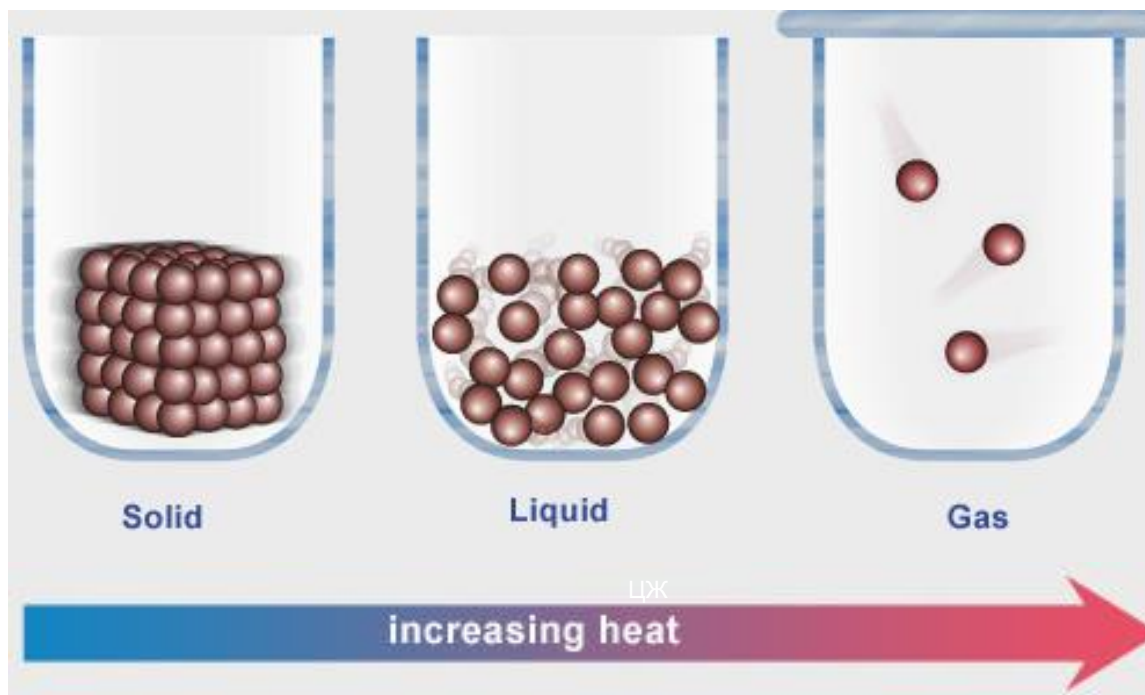
**Биотермодинамика. Термодинамични системи, параметри
и процеси. Обратими и необратими термодинамични процеси.
Градиенти, закон на Онзагер, процеси на пренос. Първи и втори
закони на термодинамиката. Пълна вътрешна енергия. Ентропия.
Свободна и свързана енергия. Термодинамично равновесие и
стационарно състояние. Свободна енергия и спонтанна посока на
природните процеси, енергия на активация, ензими.**

Проф. Константин Балашев, дхн

МОЛЕКУЛНО-КИНЕТИЧНА ТЕОРИЯ ЗА СТРОЕЖА НА ВЕЩЕСТВАТА



“Ако възникне някакъв световен катаклизъм, при който всички научни знания бъдат унищожени и човечеството има възможност да предаде на следващото поколение само едно изречение, кое твърдение би съдържало най-много информация с най-малко думи? Аз вярвам, че това е атомната хипотеза или че всички неща са направени от атоми....” Ричард Файман

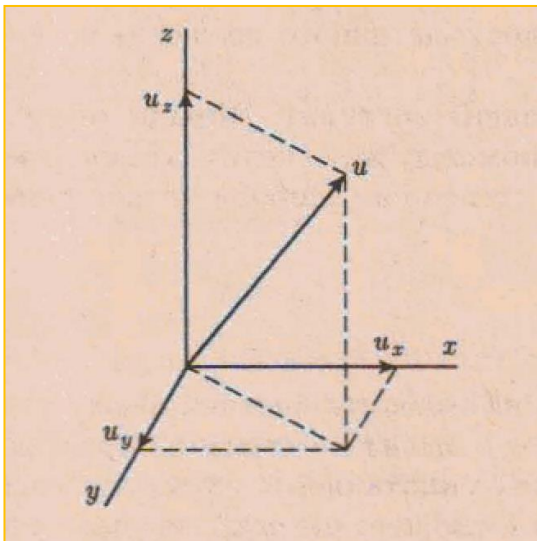


Добавянето на топлинна енергия към една субстанция увеличава общата кинетична енергия на молекулите ѝ, като повишава по такъв начин нейната температура. Отнемането на топлина понижава температурата. Ако на твърдо тяло се придаде достатъчно топлина, то се стопява, образувайки течност. Течността може да се превърне в газ чрез добавянето на още топлина. Допълнително прибавяне на топлина превръща газовите молекули в йони - получава се високотемпературна плазма.

А. Основни предпоставки за кинетичната теория на газовете

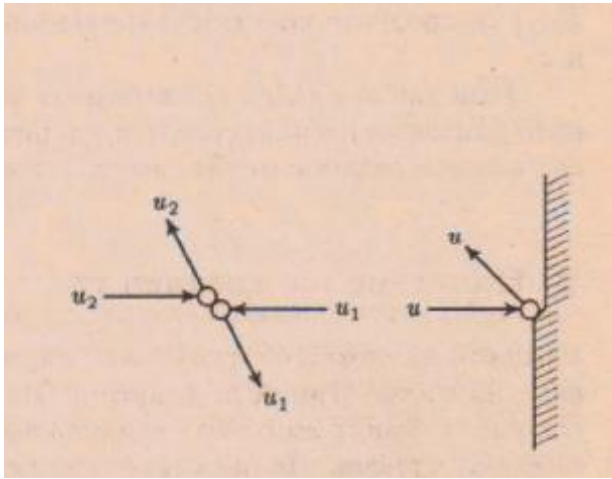
Кинетичната теория на газовете (или Кинетична теория) се опитва да обясни макроскопските свойства на газовете- налягане, температура и обем, като разглежда техния молекулен състав и движение. Моделът, който теорията използва за описание е следният.

1. Газът се състои от **много голям брой частици (атоми и молекули)**, които се движат и се сблъскват помежду си.
2. Ударите между молекулите са **еластични**, т.е общата кинетична енергия преди и след удара е еднаква.
3. Между частиците на идеалния газ **няма потенциални взаимодействия**.
4. Между частиците на реалния газ **има взаимодействие**, като $E_K > E_P$



За да се опише състоянието на газа е достатъчно да са известни **средните стойности на величините** - средни по времето и по всички направления на движението.

Например, ако скоростта на всяка молекула се дава с вектора $\vec{u}$, който има компоненти съответно u_x , u_z , u_y . Тази газова молекула има три степени на свобода на постъпателното движение по осите x , y , z .



Основен постулат на молекулно кинетичната теория на газовете е принципът за **хаотичния характер на молекулното движение**.

От този постулат следва, че във всички направления скоростите на газовите молекули са **равновероятни**

Броя на молекулите с компонента $(-u_x) =$ броя на молекулите с компонента $(+u_x)$

$\Rightarrow$ Средната слагаема $u_x = 0$

Средният квадрат от скоростната слагаема u_x е: $\overline{u_x^2} = \frac{\sum n_i(x) u_i^2(x)}{n}$ (1.1)

Тъй като всички посоки на движение са **равновероятни** $\Rightarrow \overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2}$ (1.2)

От усредняването на $u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$ се получава $\overline{u^2} = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2}$ (1.3)

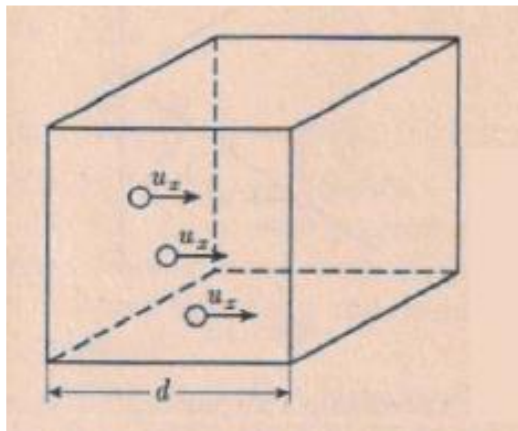
$$\text{или } \overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} = \frac{u^2}{3} \quad (1.4)$$

От (1.2) непосредствено следва **законът за равномерното разпределение на енергията**:

$$\frac{m \overline{u_x^2}}{2} = \frac{m \overline{u_y^2}}{2} = \frac{m \overline{u_z^2}}{2} \quad (1.5)$$

В. Налягане на идеален газ

Газовото **налягане** се дължи на ударите на газовите частици върху стените на съда. При тези удари те отдават определен **импулс**. Общия импулс за **единица време** е, **силата** която газа упражнява върху стената. Тази сила отнесена за **единица площ** е налягането.



Разглеждаме куб със страна d и обем V , в който се движат n газови частици всяка с маса m и скорост u

Приемаме, че всички молекули имат една скорост $u = u_x$ и $u_y = u_z = 0$

Импулса, който частицата отдава на двете срещуположни стени е:

$$mu_x - (-mu_x) = 2mu_x, \text{ а пътя който изминава е } 2d$$

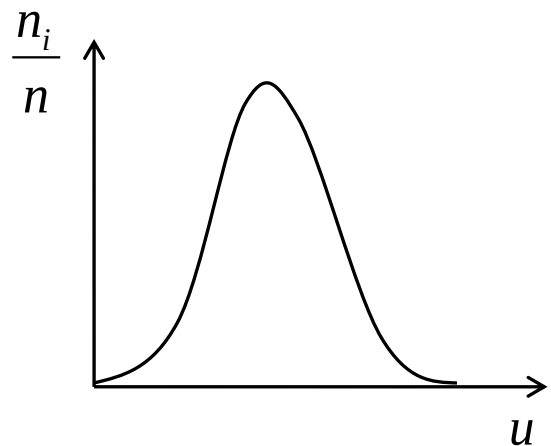
$$\text{броят на ударите за } 1s \text{ е } u_x / 2d$$

$$\text{общият броя на ударите за } 1s \text{ е } nu_x / 2d$$

$$\text{Силата упражняван а върху стената е } F = n \frac{u_x}{2d} 2mu_x$$

$$\text{За налягането се получава : } p = \frac{F}{d^2} = \frac{nmu_x^2}{d^3} = \frac{nmu_x^2}{V} \quad (1.6)$$

Максвеловото разпределение по скорости на частиците



$$p = \sum p_i = \frac{m}{V} \sum n_i(x) u_i^2(x) \quad (1.7)$$

$$p = \frac{m \overline{u_x^2}}{V} \quad (1.8)$$

Като се вземе под внимание хаотичния характер на движението на частиците на газа от:

$$\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} = \frac{\overline{u^2}}{3} \quad (1.4)$$

Заместването в (1.8) дава: $p = \frac{1}{3} \frac{n m \overline{u^2}}{V} \Rightarrow pV = \frac{1}{3} n m \overline{u^2} \quad (1.10)$

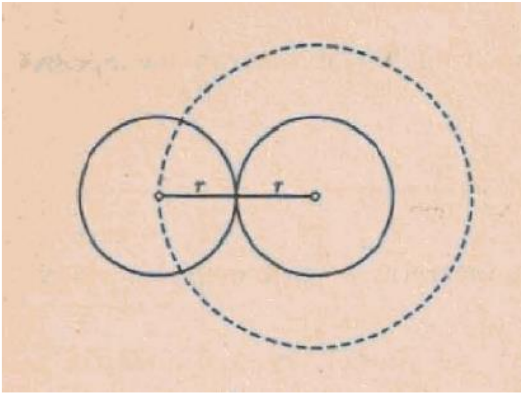
Отнесено за 1 мол, (1.10) дава: $pV = \frac{1}{3} N_A m \overline{u^2} = \frac{2}{3} N_A \overline{E_k} \quad (1.11)$

Уравнение на състоянието на идеален газ е: $pV = RT \quad (1.12)$

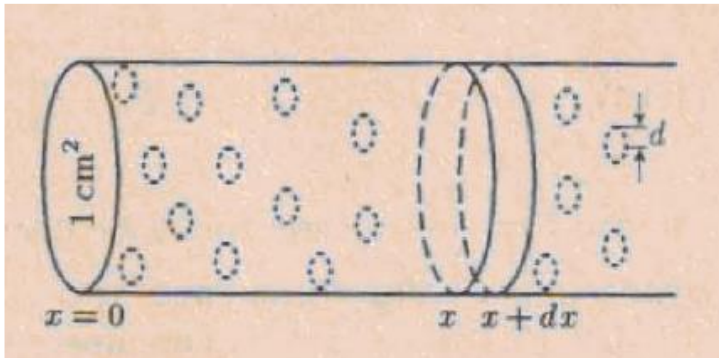
Сравнението на (1.11) с (1.12) дава: $\overline{E_k} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT \quad (1.13)$
 k е константа на Болцман

Съгласно (1.4) и (1.5) $\frac{\overline{m u_x^2}}{2} = \frac{\overline{m u_y^2}}{2} = \frac{\overline{m u_z^2}}{2} \Rightarrow \overline{E_{k(x)}} = \overline{E_{k(y)}} = \overline{E_{k(z)}} = \frac{1}{2} kT \quad (1.14)$

С. Среден свободен пробег и брой на ударите между молекулите на идеален газ



Среден свободен пробег е пътя, който молекулата изминава между два последователни удара. Разглеждаме двете молекули като твърди непроницаеми сфери с радиуси r , като между тях настъпва удар, ако разстоянието между центровете им стане $= 2r$. Разглежда се удар на материална точка движеща се към неподвижен диск с $d = 2r$.



n молекули

N_0 - точки, движещи се от $x = 0$ до x

$n dx$ брой на дисковете,

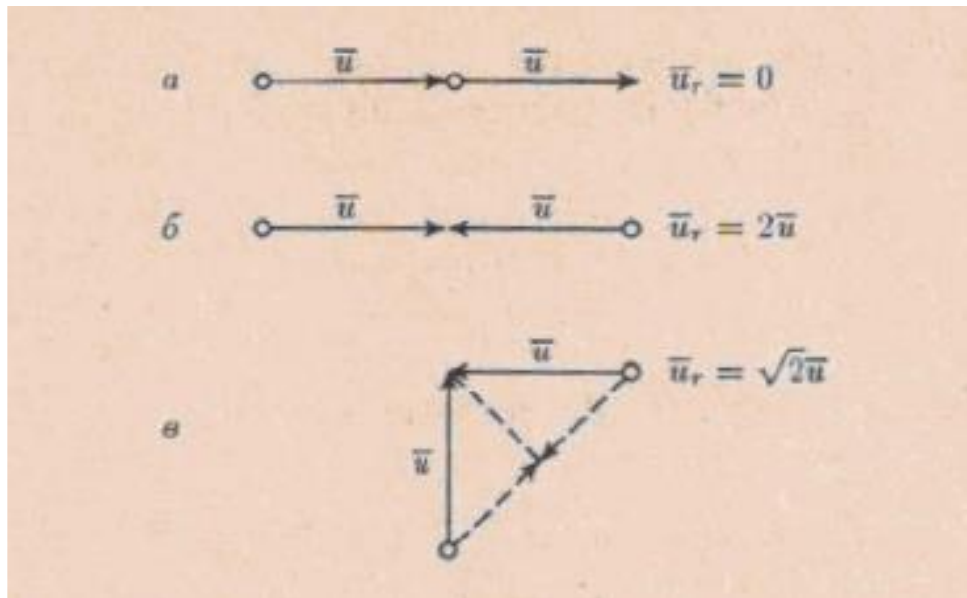
а общата им площ е $\pi d^2 n dx$

$$\bar{l} = \frac{1}{A} = \frac{1}{\pi d^2 n}$$

Средният свободен пробег $\bar{l}$, е свързан с броя на ударите z' , които една молекула претърпява за 1 s

$$z' = \frac{\bar{u}}{\bar{l}} \Rightarrow z' = \bar{u} \pi d^2 n$$

$$z = \frac{z'n}{2} = \frac{1}{2} \bar{u} \pi d^2 n^2$$



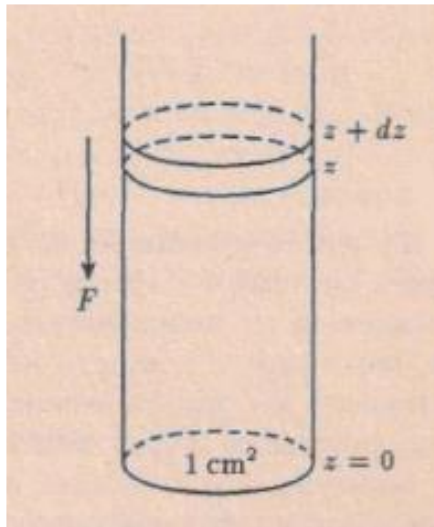
$$z = \frac{\sqrt{2}}{2} \bar{u} \pi d^2 n^2$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

При условия $p = 1 \text{ atm}$ и $T = 20^\circ \text{C}$

$$z \approx 10^{28} \text{ s}^{-1} \quad \bar{l} \approx 10^{-4} \text{ cm}$$

D. Идеален газ в силово поле



n частици

Уравнение на състоянието на идеален газ е:

$$p = nkT \quad (V = 1 \text{ cm}^3)$$

Общата сила $Fndz$, която действа от двете страни на елементарния обем dz се уравнива от

разликата в наляганият а $dp = p(z + dz) - p(z)$

$$\Rightarrow dp = Fndz \quad (ndz - \text{броя на частиците})$$

$$kTdn = Fndz$$

$$kT \frac{dn}{n} = Fdz$$

$$kTd(\ln n) = Fdz$$

$-Fdz$, е работата за пренос на молекулата от $z + dz$ в z

$$d(\ln n) = -\frac{1}{kT} dE_p$$

Интегриране на $d(\ln n) = -\frac{1}{kT} dE_p$

$$\int_{n_0}^n d(\ln n) = - \int_0^{E_p} \frac{1}{kT} dE_p$$

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{E_p}{kT}$$

$$n = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}}$$

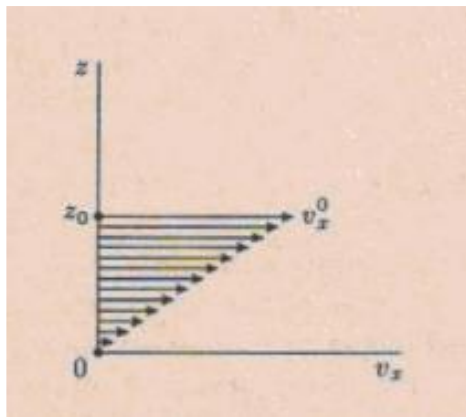
Формула за идеален газ в гравитационно поле се получава при :

$$F = mg \Rightarrow E_p = mgz$$

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

Е. Преносни явления в идеалния газ

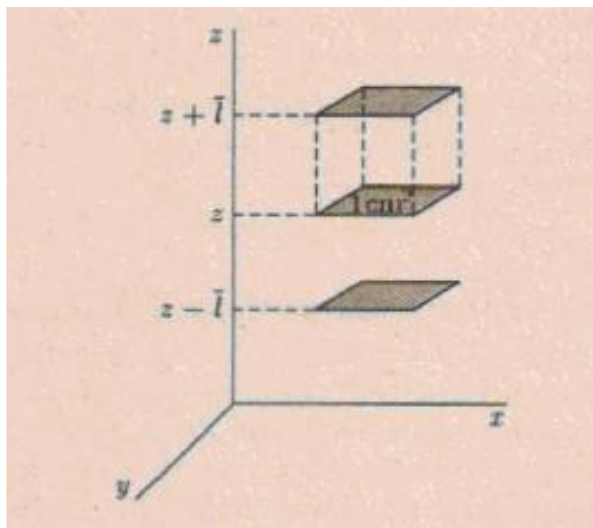
1. Вискозитет на идеалния газ.



Стационарно състояние, характеризиращо се с постоянен градиент на скоростта v_x по осата z .

$$\frac{dv_x}{dz} = \frac{v_x}{z} = \frac{v_x^0}{z_0} \Rightarrow \frac{d(mv_x)}{dz}$$

Поток от този тип се нарича **ламинарен поток**



Нека броя на газовите молекули в паралелепипед 1 cm^3 е n . Тогава броя им в паралелепипеда с основа 1 cm^2 и височина средния свободен пробег $\bar{l}$ е $n\bar{l}$

$1/3$ от молекулите се движат по оста z – половината от тях **нагоре** т.е. $1/6$ от общия брой и $1/6$ **надолу**.

Потока през равнината z **от долу нагоре** ще е :

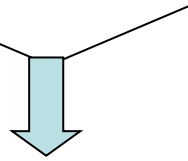
$$i_{mv_x} \downarrow = \frac{1}{6} n \bar{l} \bar{v}_{x(z+\bar{l})}$$

Аналогично за потока

от горе надолу имаме :

$$i_{mv_x} \downarrow = \frac{1}{6} n \bar{l} \bar{v}_{x(z-\bar{l})}$$

$$i_{mv_x} \downarrow = \frac{1}{6} \bar{n} \bar{u} m v_{x(z+\bar{l})} \quad i_{mv_x} \downarrow = \frac{1}{6} \bar{n} \bar{u} m v_{x(z-\bar{l})}$$



$$i_{mv_x} = \frac{1}{6} \bar{n} \bar{u} m (v_{x(z+\bar{l})} - v_{x(z-\bar{l})})$$

Понеже сме приели, че имаме **ламинарен поток**

$$m.e. \frac{dv_x}{dz} = \frac{v_x}{z} = \frac{v_x^0}{z_0}$$

$$\Rightarrow v_{x(z+\bar{l})} = \frac{dv_x}{dz}(z+\bar{l}) \text{ и респективно } v_{x(z-\bar{l})} = \frac{dv_x}{dz}(z-\bar{l})$$

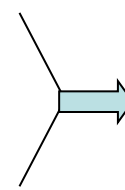
$$\Rightarrow i_{mv_x} = \frac{1}{6} \bar{n} \bar{u} m \left(\frac{dv_x}{dz}(z+\bar{l}) - \frac{dv_x}{dz}(z-\bar{l}) \right) = \frac{1}{6} \bar{n} \bar{u} m \left(\cancel{\frac{dv_x}{dz}z} + \frac{dv_x}{dz}\bar{l} - \cancel{\frac{dv_x}{dz}z} + \frac{dv_x}{dz}\bar{l} \right)$$

$$\Rightarrow i_{mv_x} = \frac{1}{3} \bar{n} \bar{u} \bar{l} m \frac{dv_x}{dz} \quad i_{mv_x} \equiv f_x \quad \Rightarrow f_x = \frac{1}{3} \bar{n} \bar{u} \bar{l} m \frac{dv_x}{dz}$$

От **Закона на Нютон**

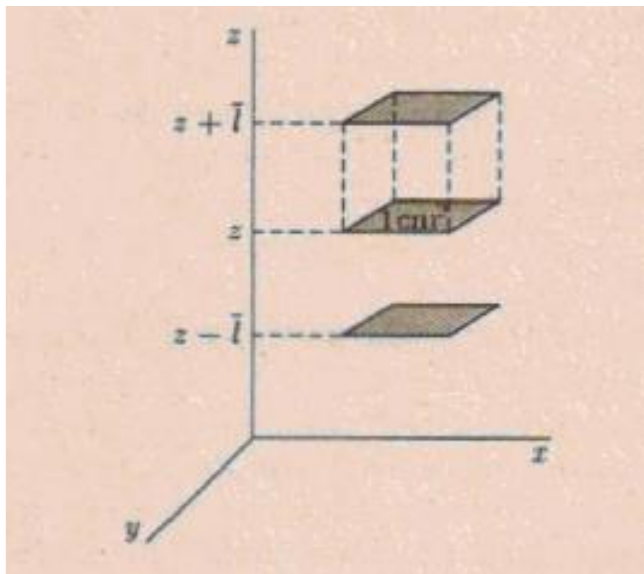
$$f_x = \eta \frac{dv_x}{dz}$$

η – вискозитета



$$\eta = \frac{1}{3} \bar{n} \bar{u} \bar{l} m$$

2. Дифузия на идеалния газ.



Материалните потоци през равнината Z ще са :

$$i_z \downarrow = \frac{1}{6} \bar{u} n_{(z+\bar{l})} \quad i_z \downarrow = \frac{1}{6} \bar{u} n_{(z-\bar{l})}$$

$$i_z = \frac{1}{6} \bar{u} (n_{(z+\bar{l})} - n_{(z-\bar{l})})$$

Приемаме линейна зависимост
на концентрацията в интервала
 $(\bar{l} + z, \bar{l} + z)$

$$\Rightarrow \frac{n_{(z+\bar{l})} - n_{(z-\bar{l})}}{2\bar{l}} = \left(\frac{dn}{dz} \right)_z$$

$$i_z = \frac{1}{3} \bar{u} \bar{l} \left(\frac{dn}{dz} \right)_z$$

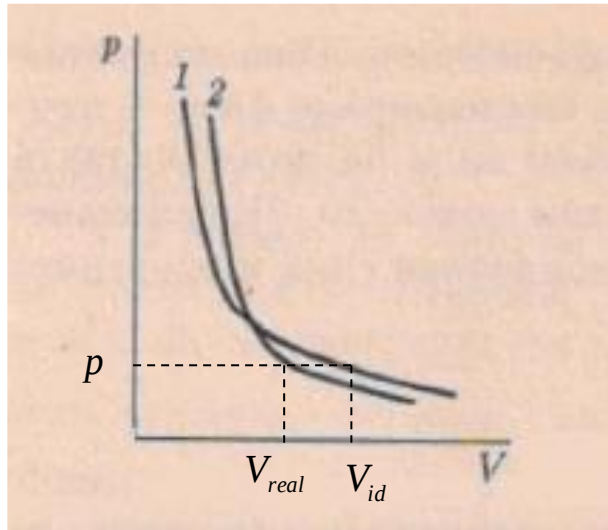
$$i_z = -D \left(\frac{dn}{dz} \right)_z$$

$$D = \frac{1}{3} \bar{u} \bar{l}$$

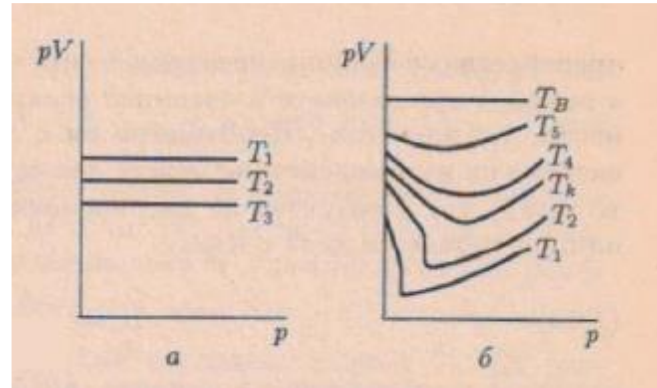
От I закона на Фик

D – дифузионен коефициент

Е. Реални газове



1. Изотерма на идеален газ, по уравнение на състоянието
2. Изотерма на реален газ.



$$\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right] = p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + V = pV \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{p} \right]$$

Компресибилитета (свиваемостта) се дава с относителното изменение на обема при изменение на налягането

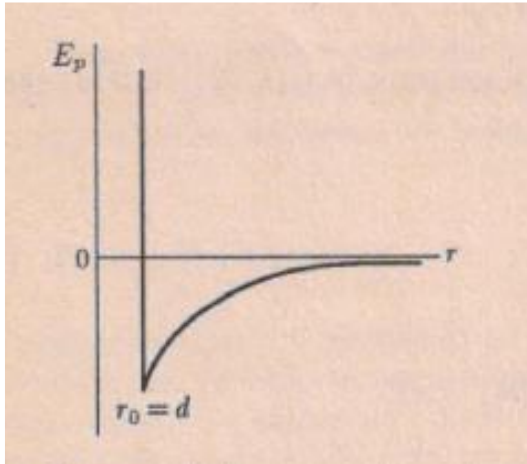
$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\kappa_{id} = \frac{1}{p}$$

$$\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right] = pV (\kappa_{id} - \kappa)$$

Потенциала на енергията на взаимодействие между две молекули се дава с:

$$E_a = -\frac{A}{r^6}$$

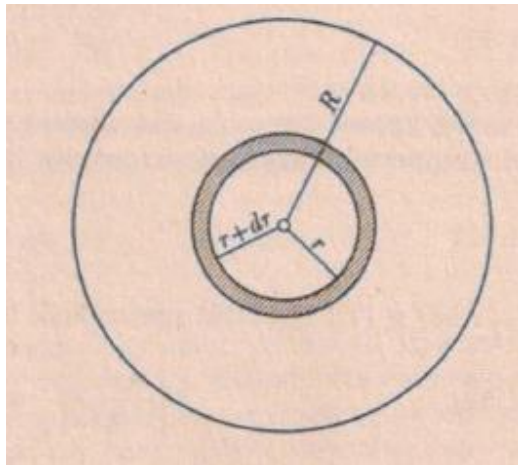


Според уравнението на Болцман вероятността молекулите да са на разстояние една от друга r се дава с:

$$\Omega(r) = e^{-\frac{E_p}{kT}}$$

$$\text{При } kT \gg E_p \quad \Omega(r) \rightarrow 0$$

$$\text{При } T(\downarrow\downarrow) \quad \Omega(r) \rightarrow (\uparrow\uparrow), \quad \Omega_{\max} = \Omega(r_0)$$



Разглеждаме сферичен съд с обем: $V = \frac{3}{4}\pi R^3$

Нека броя на газовите молекули в сферата е N , а в 1 cm^3 е N/V . Разглеждаме елементарния обем от r до dr .

Обема е равен на: $dV = 4\pi r^2 dr$

Броят на молекулите в него е: $dN = \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr$

За енергията на взаимодействие между централния атом и останалите молекули в елементарния обем:

$$dE_a = -\frac{A}{r^6} dN = -\frac{N}{V} \frac{A}{r^6} 4\pi r^2 dr \Rightarrow dE_a = -\frac{4\pi AN}{V} \frac{dr}{r^4}$$

$$dE_a = -\frac{4\pi AN}{V} \frac{dr}{r^4}$$

$$E_a^1 = -\int_{r=d}^R \frac{4\pi AN}{V} \frac{dr}{r^4} = \frac{4\pi AN}{3V} \left(\frac{1}{R^3} - \frac{1}{d^3} \right)$$

Като вземем под внимание, че $R \gg d$

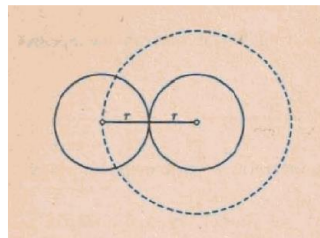
$$\Rightarrow E_a^1 = -\frac{4\pi AN}{3d^3V} \quad \text{взаимодействие на една молекула}$$

$$E_a = -\frac{4\pi AN}{3d^3V} * \frac{1}{2} * N = -\frac{4\pi AN^2}{3d^3V} \quad \text{взаимодействие на } N \text{ молекули}$$

Модификация на уравнението на идеалния: $p = \frac{RT}{V}$

$$p = \frac{RT}{V - b}$$

b- константа отчитаща недостъпния обем,
при срещата на две молекули:



обема при срещата на две сфери е: $\frac{4}{3}\pi d^3$

$$b = \frac{1}{2} N \frac{4}{3} \pi d^3 = \frac{2}{3} N \pi d^3$$

Обема на една молекула е: $v_0 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 \Rightarrow b = 4Nv_0$

$$p = \frac{RT}{V - b} - p_a$$

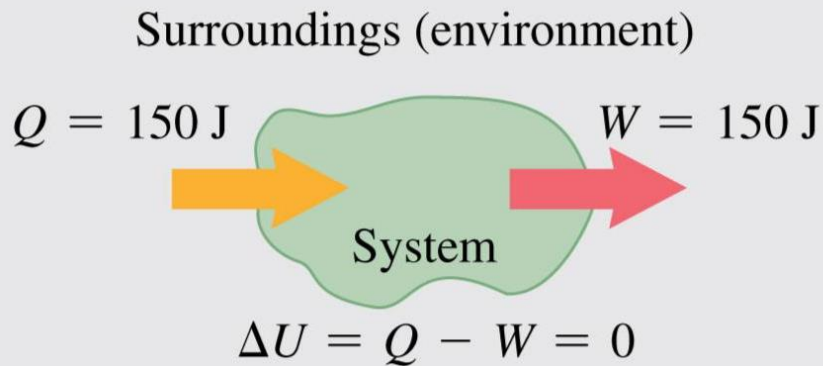
$$p_a = \frac{a}{V^2},$$


$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$a = \frac{2\pi AN^2}{3d^3}$$

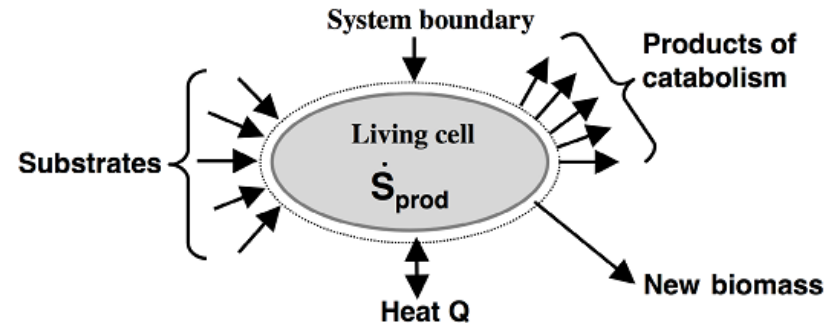
Уравнение на Ван дер Ваалс:

Биотермодинамика



Термодинамика:

дъл от физиката - превръщане на енергията от един вид в друг в материалните системи



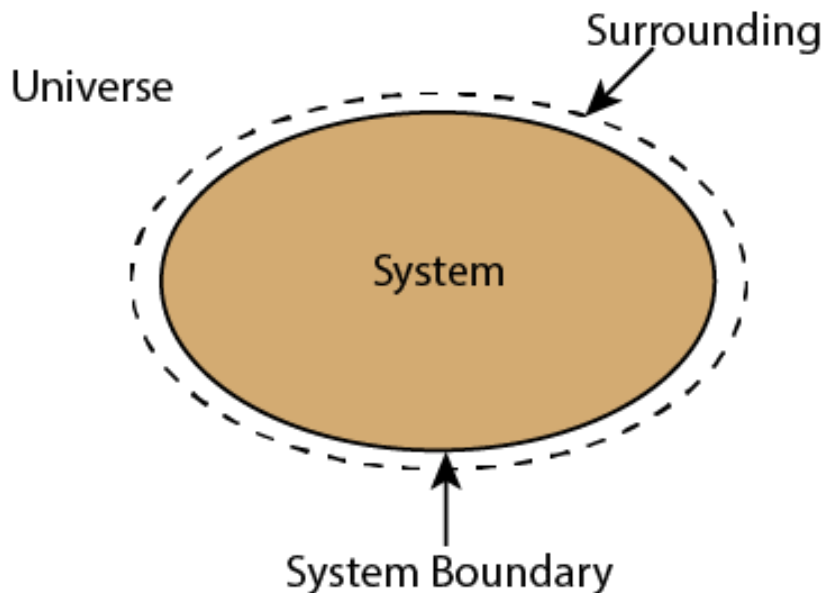
Биотермодинамика:

превръщане на енергията в живите системи

Основни термодинамични закони

Основни термодинамични понятия:

Термодинамична система- затворена част от пространството, чиито свойства се изучават.



Енергия (E)



Способност на системата да извършва работа

Форми на енергията

механична (кинетична и потенциална), топлинна, химична, електрична, атомна, лъчева

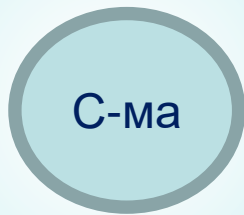
Енергията може да се превръща от един вид в друг



процеси

Видове термодинамични системи:

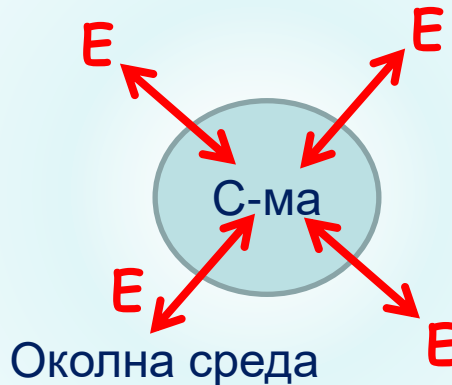
Изолирана



Околна среда

Не обменя енергия и
материя с ок. среда

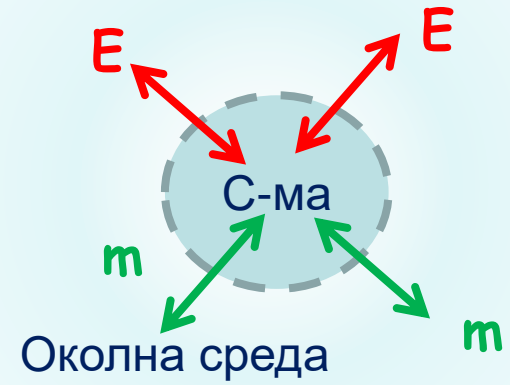
Затворена



Околна среда

Обменя енергия с
ок. среда

Отворена



Околна среда

Обменя енергия и
материя с ок. среда

**Живите системи са отворени
системи**

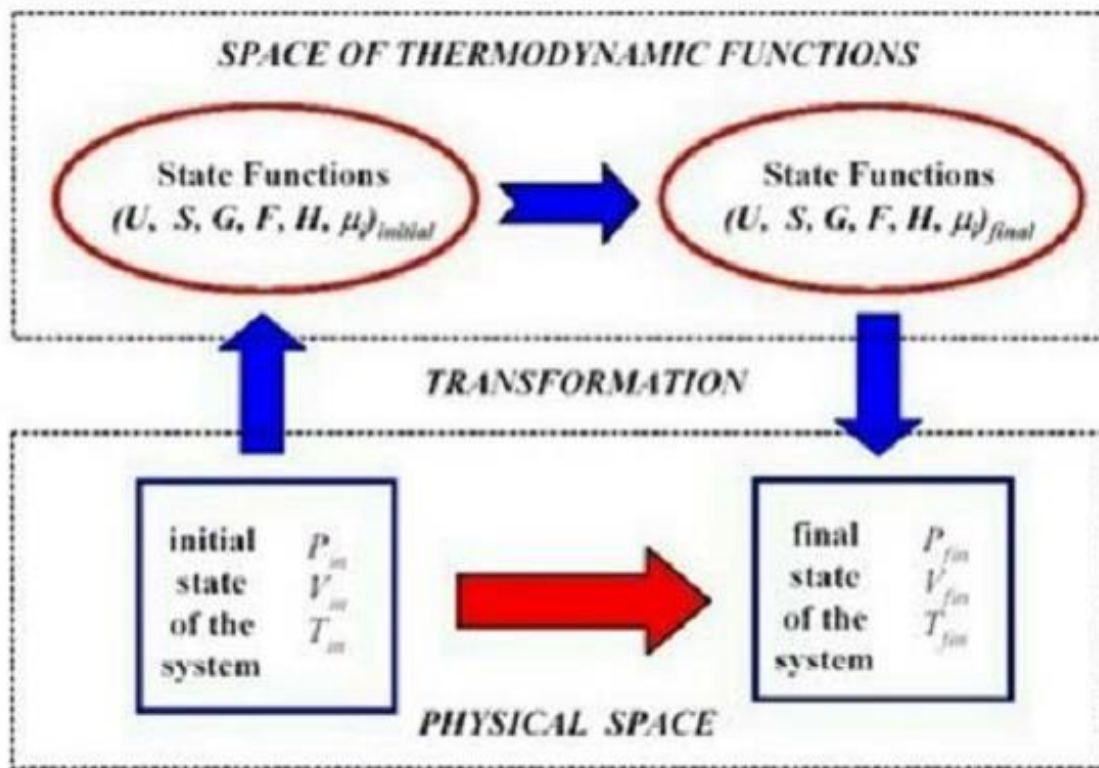


Състояние на термодинамичната система

Определя се:

- по отношение на околната среда - **равновесно** или **неравновесно**;
- от количеството енергия (**вътрешна енергия U**), т.е. от способността ѝ да извършва работа.

вътрешна енергия $U = \text{функция на състоянието}$

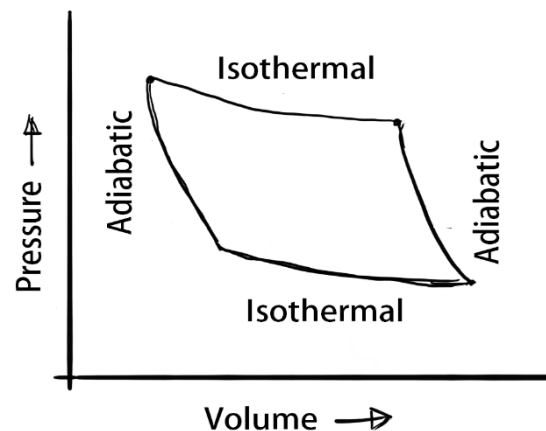


Параметри на термодинамичните системи

- измерими величини- температура (T), налягане (p), обем (V), маса (m), електричен заряд (q)
- стойностите им описват изцяло състоянието на системата

intensive	extensive
T temperature	S entropy
p pressure	V volume
H magnetic field	M magnetization
E electric field	P dielectric polarization
μ chemical potential	N particle number

Термодинамичен процес:
Преход на системата от едно състояние в друго



Топлина Q – пълната кинетична енергия на хаотичното движение на частиците на веществото:

$$\frac{1}{2}mv^2 \sim kT, \quad k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K} - \text{константа на Болцман}$$

Извършена работа ΔA: $\Delta A = p\Delta V$

Термодинамичните системи могат да извършват работа за сметка на вътрешната си енергия:

$$dA = pdV = \Delta Q - dV$$

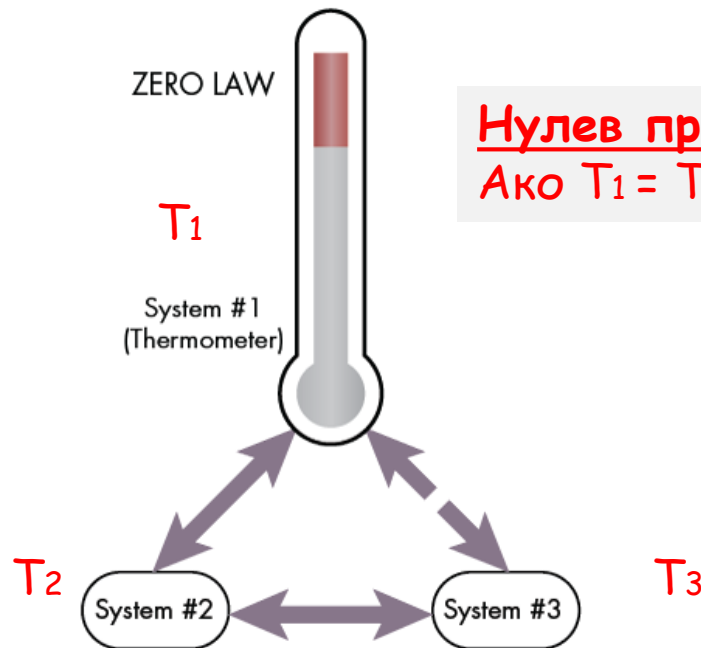
- Машина – система за превръщане на енергия (топлинна, електрична и т.н.) в работа.
- Организъм – извършва работа за сметка на химичната енергия на хранителните вещества.

Принципи на термодинамиката

Валидни за всички термодинамични процеси

Нулев принцип, дефинира:

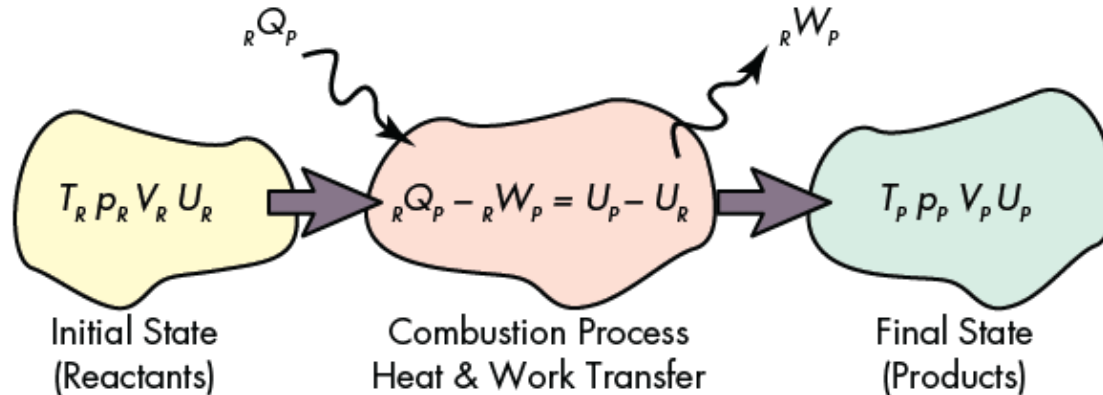
- **температурата**
- **топлинно равновесие** – температурата във всички точки на системата е еднаква и е равна на температурата на околната среда



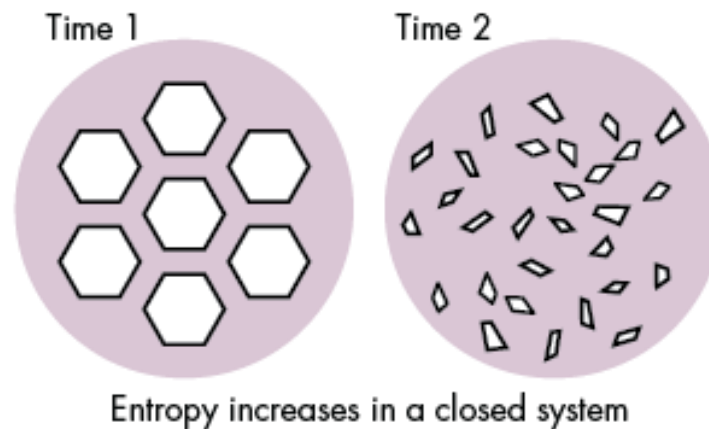
Нулев принцип:

Ако $T_1 = T_2$ и $T_1 = T_3 \Rightarrow T_2 = T_3$

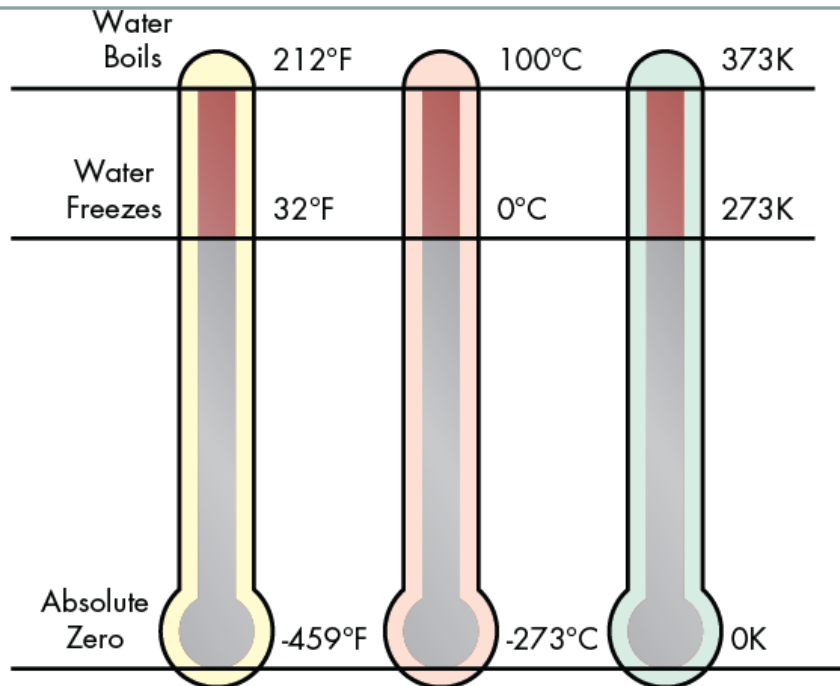
Първи принцип – дефинира величините **вътрешна енергия** и **топлина**, обяснява промените на вътрешната енергия в съгласие с общия **закон за запазване на енергията**.



Втори принцип - дефинира величината **ентропия** и посоката на протичане на термодинамичните процеси.



Трети принцип - при абсолютната температурна нула, ентропията на тялото е равна на нула ($0^{\circ}\text{K} = -273,15^{\circ}\text{C}$), всички атоми и молекули се намират в пълен покой.



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

И в трите основни фази на материята имаме движение на молекулно ниво. При абсолютна нула движението на атомите или молекулите е нула. Тъй като, обаче ентропията постоянно нараства, следователно достигането на абсолютната нула е невъзможно.

Вътрешна енергия U – сума от **кинетичната и потенциална енергия** на всички частици, изграждащи системата

- **Кинетична енергия** – произхожда от движението на частиците (**транслационно, ротационно, вибрационно**)
- **Потенциална енергия** - произхожда от **силите**, които действат върху частиците (**външни** и **вътрешни**)

Първи принцип на термодинамиката

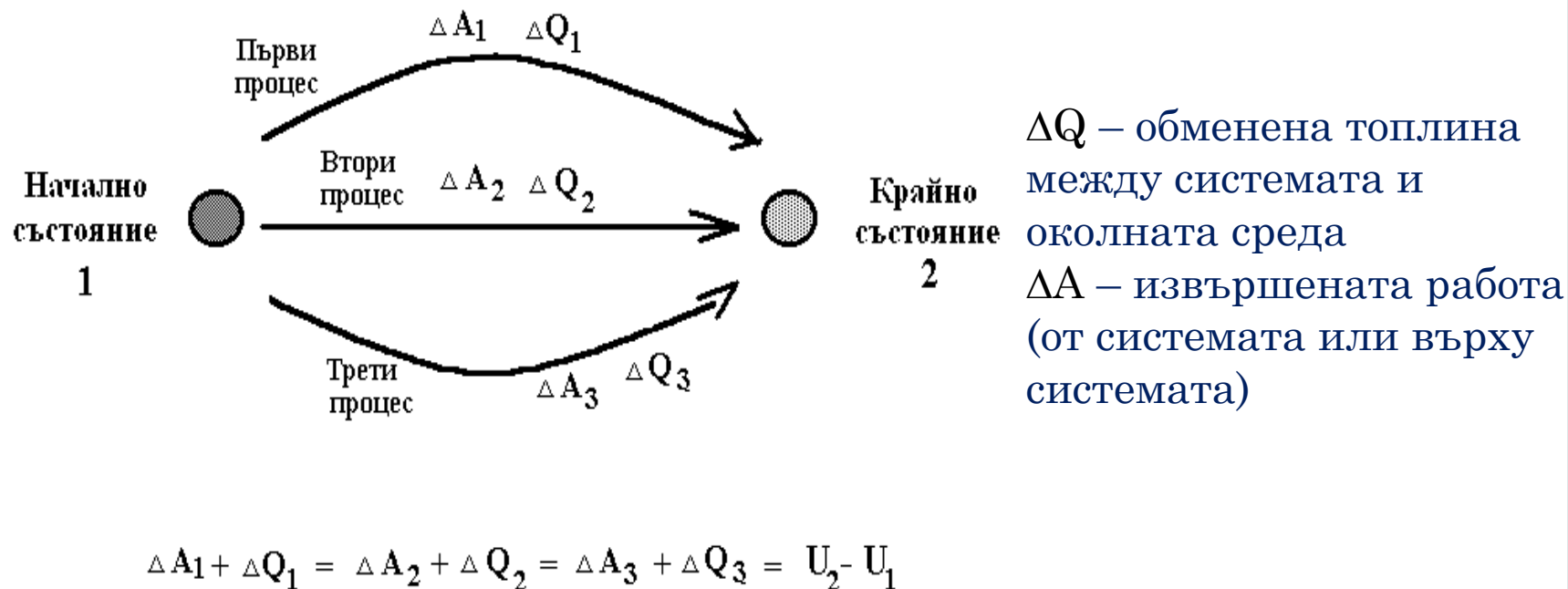
Всяко **състояние** на дадена система се характеризира с **точно определена стойност на вътрешната енергия U** - **функция на състоянието**. За да премине от едно състояние в друго системата или трябва да обмени енергия (топлина ΔQ) с околната среда, или да извърши работа ΔA .



Частен случай на закона за запазване на енергията

При всеки процес, довеждащ системата от състояние (1) в състояние (2), промяната на вътрешната енергия

$dU = U_2 - U_1 = \Delta Q + \Delta A$ е постоянна величина.



dU не зависи от начина (пътя), по който се достига от едното до другото състояние = функция на състоянието

Втори принцип на термодинамиката. Ентропия, свободна енергия и подреденост

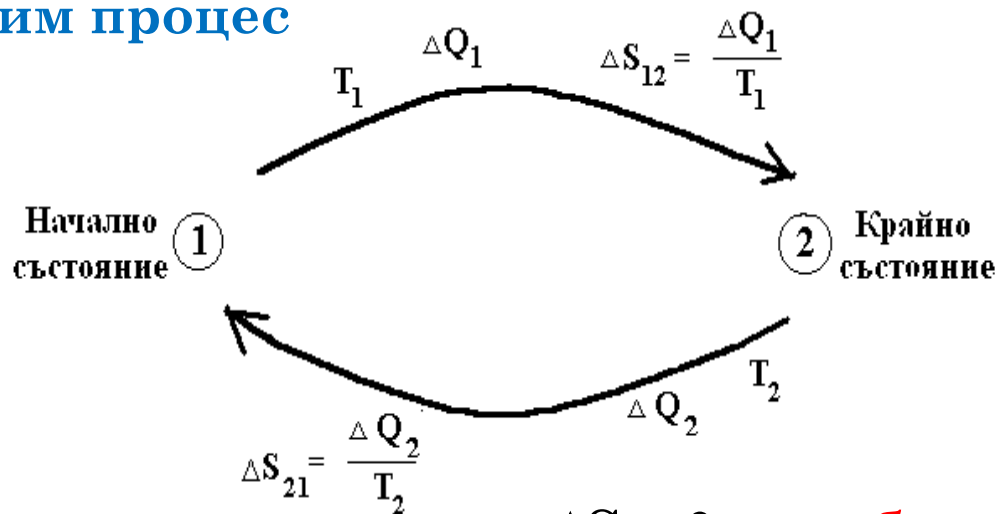
Ентропия (приведена топлина)

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{също е функция на състоянието}$$

В изолирана термодинамична система настъпват спонтанно само процеси, при които ентропията нараства.

$$\Delta S \geq 0$$

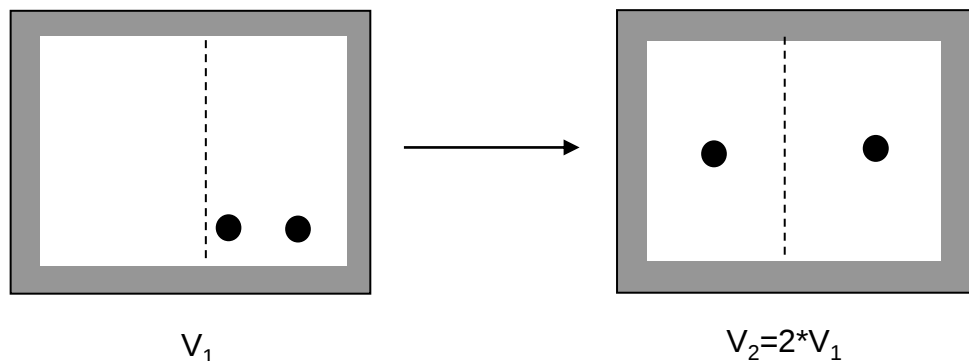
$\Delta S = 0$ - обратим процес



$\Delta S > 0$ - необратим процес

Молекулно- кинетичен подход за интерпретация на Ентропията

При предоставянето на по-голям обем един газ спонтанно се разширява.



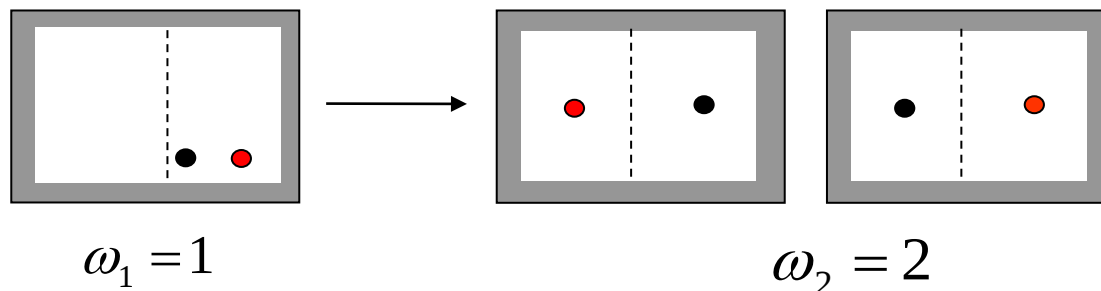
Вероятността да намерим една молекула от общо N_A в обема V_1 е равна на отношението на този обем към общия достъпен обем V_2

Вероятността да намерим *две молекули* $\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2$

$$\omega_1' = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{N_A}$$

Термодинамична вероятност ω

Термодинамичната вероятност е равна на броя на начините, с които може да се реализира дадено състояние при хаотичното движение на молекулите.



Изобщо **броят на начините**, по които може да се разместят N молекули в n положения се дава с изрази:

$$\omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$$

В разглеждания пример броят на молекулите е 2 ($N=2$) и броят на положенията в лявата и дясната половина на съда е две ($n=2$).

$$\omega_1 = \frac{2!}{2!0!} = 1 \qquad \omega_2 = \frac{2!}{1!1!} = 2$$

Термодинамичната вероятност е функция на състоянието, *расте* при протичане на процесите и *достига максимална стойност при равновесие*, но не е екстензивна величина. Болцман е показал, че такава функция на състоянието може да се дефинира чрез:

$$S = k \ln \omega$$

Свободна енергия

Други функции на състоянието

Свободна енергия (енергия на Хелмхолц):

$$\Delta U = \Delta A + \Delta Q$$

$$\Delta Q = T \Delta S$$

– I. принцип

– от дефиницията на ентропията

$$\Rightarrow \Delta F = \Delta U - T \Delta S =$$

$$= \Delta(U - TS) = \Delta F \Rightarrow F = U - TS - \text{свободна енергия, т.е. част от } U, \\ \text{която може да се превърне в работа}$$

TS

- свързана енергия – част от U , която не може да се използва за работа

3. В изолирана термодинамична система настъпват спонтанно само процеси, при които ентропията нараства, а свободната енергия намалява: $\Delta S \geq 0$ $\Delta F \leq 0$

Свободна енергия на Гибс: $G = H - ST$

Функции на състоянието = термодинамични потенциали

Основни понятия на термодинамиката на неравновесните процеси (биотермодинамиката). Степен на спрягане между процесите. Ефективност на превръщане на енергията.



За да съществуват живите организми трябва непрекъснато да обменят с околната среда **енергия, материя** и **информация**. Те не са и не могат да бъдат източници на енергия, а могат само да трансформират получена външна енергия от една форма в друга.

1 . Основни понятия на термодинамиката на неравновесните процеси.

Някои основни принципа от равновесната термодинамика

- Равновестното състояние на една термодинамична система се характеризира с постоянство на свойствата на системата във времето.
- Критерийте за равновесие, които класическата термодинамика дава са: **максимална**, постоянна с времето стойност на ентропията на една **изолирана** система и **минимална**, постоянна с времето стойност на свободната енергия в **неизолирана** система.
- Понятието **скорост на протичане** на процесите е чуждо на класическата термодинамика.

Как неравновесната термодинамика разширява приложението на класическата термодинамика?

- Като разглежда неравновесните процеси и структури, които се установяват в **близост** или **далече** от равновесието. Тези процеси се наричат още **необратими**.

В близост до равновесието

- Установяване на стационарни състояния в област, близка до равновесието. Тези състояния се анализират от **линейната неравновесна термодинамика**.
- Основният принцип в линейната неравновесна термодинамика е общият физичен *принцип за линейната реакция на една система на външно въздействие*.

Необратимите процеси дисипират (разсейват) енергия и ентропията се продуцира непрекъснато. Скоростта, с която се разсейва енергията, при един необратим процес, е пропорционална на произведението на температурата T и скоростта на продукция на ентропия $\sigma = \frac{dS}{dt}$:

$$T\sigma = jX$$

T - Температурата

σ - Скоростта на продукция на ентропия

j - Потока в системата

X - Силата генерираща потока

Пример: При протичане на електрически ток, разсеяната топлина е пропорционална на тока (J) и електродвижещата сила (X).

Интуитивно можем да допуснем, че потокът и силата, която го предизвиква, трябва да са функционално зависими $j=j\{X\}$.

При равновесие тази сила е равна на 0, т.е $j\{0\} = 0$.

Ако $j\{X\}$ се развие в ред на Тейлър около точката на равновесието ($X = 0$), се получава:

$$j\{X\} = \sum_0^{\infty} a_n X^n = \sum_0^{\infty} \frac{f^{(n)}\{0\}}{n!} X^n$$
$$= \cancel{j\{0\}} + j'\{0\} \frac{X}{1!} + j''\{0\} \cancel{\frac{X^2}{2!}} \dots$$

$$j \propto X$$

- В общият случай е възможно **наличие на повече от един градиент в системата**. Като наличието на градиент от едно вещество може да води до възникване на градиент на друго. Така в общият случай, **потокът зависи от всички „термодинамични сили“, действащи в системата**.

- Обобщено- потокът на ***i*-тото свойство j_i** зависи линейно от **всички термодинамични сили X_k** , действащи в системата:

$$j_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots n)$$

или в развит вид:

$$j_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + \dots + L_{1n}X_n$$

$$j_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + \dots + L_{2n}X_n$$

...

$$j_n = L_{n1}X_1 + L_{n2}X_2 + \dots + L_{nn}X_n$$

Уравнения на Онзагер

- Уравненията на Онзагер описват поведението на системата, в която протичат едновременно n неравновесни процеса с потоци съответно $j_1, \dots, j_n$

- Коефициентите L_{ik} имат смисъл на коефициенти на проводимост, тъй като определят големината на потока, протичащ при единица движеща сила.

- $L_{ik} \ i = k$ - от диагонала на матрицата се отчита зависимостта на потока от градиента на силата

- $L_{ik} \ i \neq k$ - не са нули, потокът зависи линейно и от други сили в системата

- Линейната неравновесна термодинамика постулира симетричността на матрицата от коефициенти L_{ik}

$$L_{12} = L_{21}, L_{13} = L_{31}, L_{32} = L_{23} \dots$$

$$L_{ik} = L_{ki} \text{ за } i \neq k$$

- Смисълът на това съотношение на Онзагер е, че взаимното влияние между едновременно протичащите неравновесни процеси е симетрично.
- В основата на съотношението на Онзагер стои принципа на микроскопичната обратимост, според който при всяка обратима реакция, скоростите на правите и обратните процеси в равновесие са равни и в едната, и в другата посока.

- Когато имаме повече от един дисипативен процес с обобщени движещи термодинамични сили X и съответните потоци j , дисипативната функция е:

$$T\sigma = \sum_{i=1}^n j_i X_k > 0$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

Анализиране на спрегнатото протичане на два процеса от позициите на линейната неравновесната термодинамика.

- ❖ Феноменологичните уравнения на Онзагер имат вида:

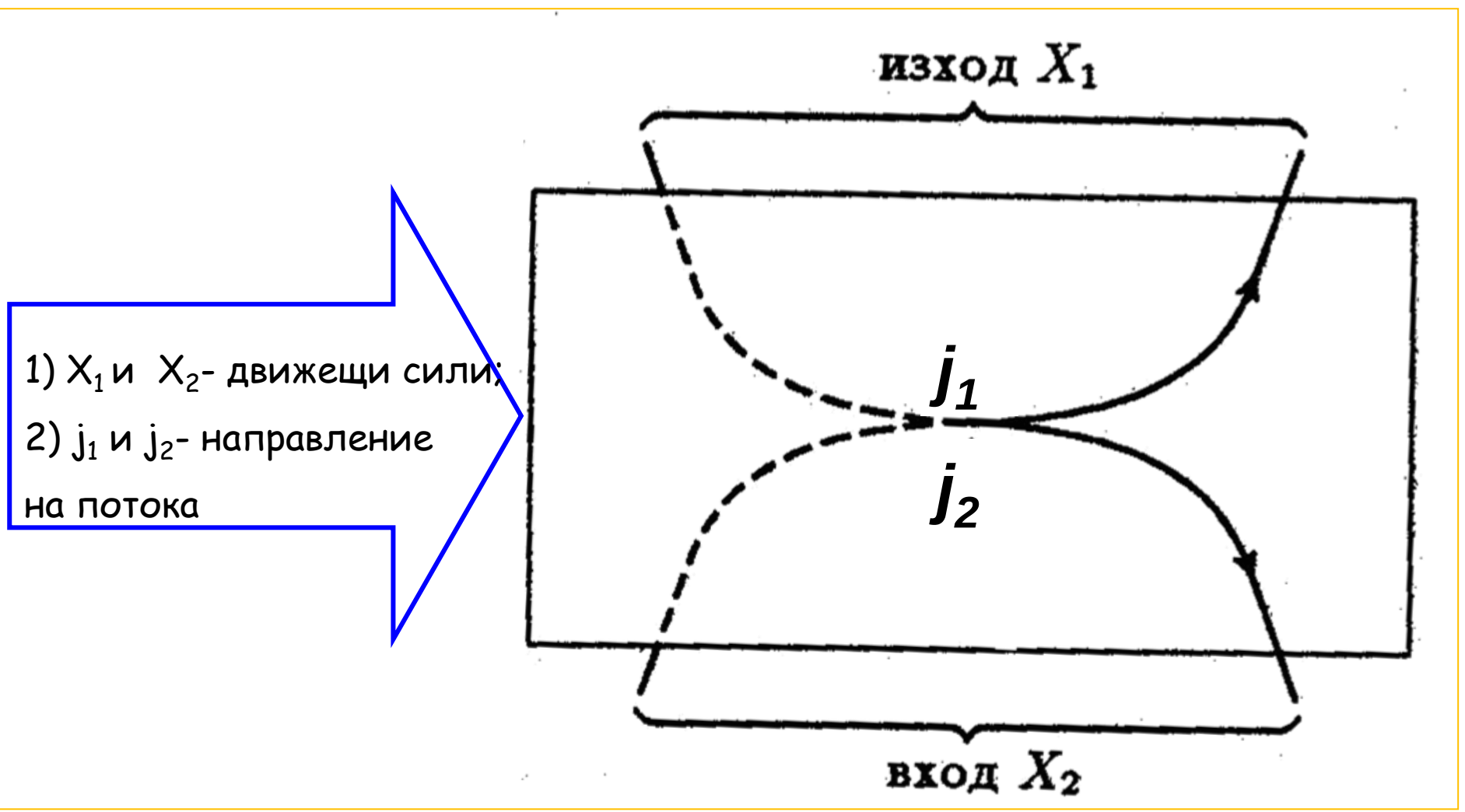
$$j_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2$$

$$j_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$$

- ❖ Уравнението за дисипативната функция е:

$$\sigma T = j_1X_1 + j_2X_2 > 0$$

Системата на спрягане, представена схематично:



❖ Степен на спрягане между двете реакции (1 и 2)

Дефинира се с израза:

$$q = \frac{L_{12}}{\sqrt{L_{11}L_{22}}}$$

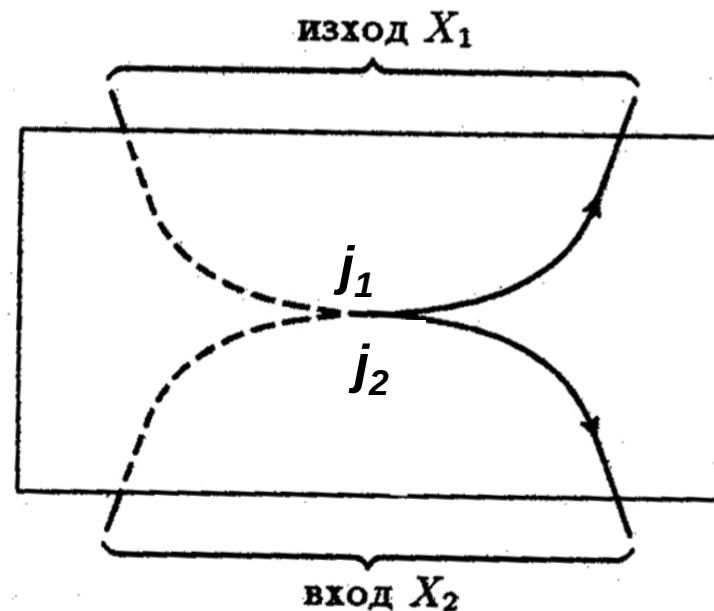
• При $q = 0$

От $q = \frac{L_{12}}{\sqrt{L_{11}L_{22}}} \Rightarrow L_{12} = L_{21} = 0$

$$j_1 = L_{11}X_1 + \cancel{L_{12}X_2}$$

$$j_2 = \cancel{L_{21}X_1} + L_{22}X_2$$

- Двата дифузионни потока през разглежданата повърхност са независими.



- $q = \pm 1$ - имаме пълно спрягане на процеса

От
$$q = \frac{L_{12}}{\sqrt{L_{11}L_{22}}} \quad L_{12} = L_{21} = \pm \sqrt{L_{11}L_{22}}$$

- $q > 0$ - вещество 2 увелича другото вещество в същата посока през граничната повърхност.
- $q < 0$ - го изтласква през нея.

Ефективност на превръщане на енергията

$$\sigma T = j_1 X_1 + j_2 X_2 > 0$$

• Изходна енергия • Внесена енергия

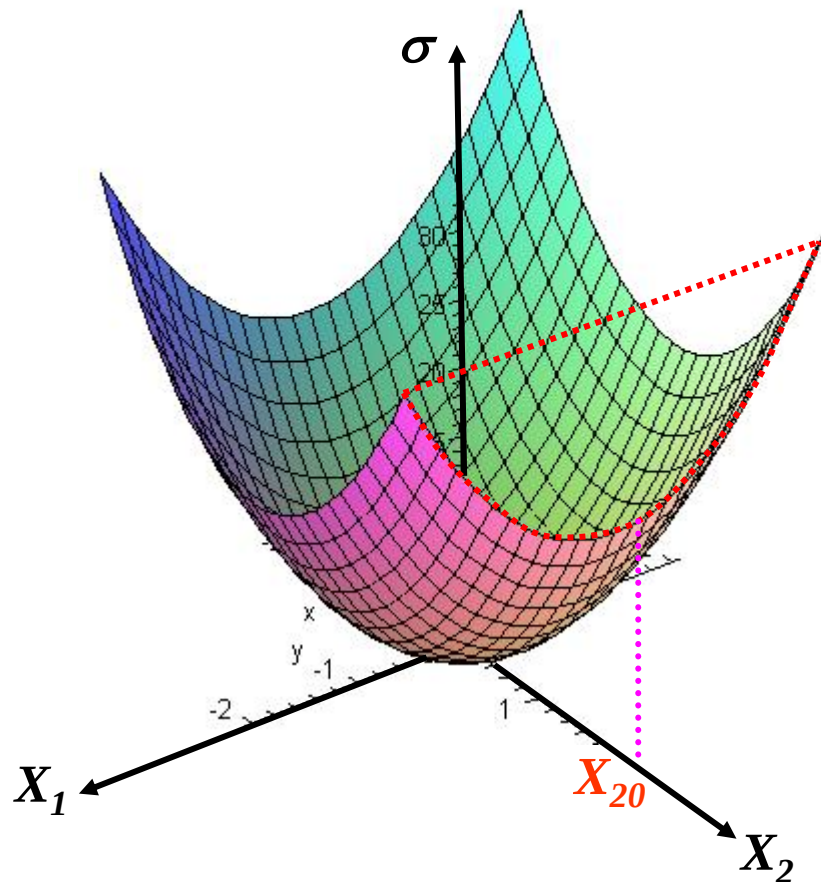
❖ Процесът 2 внася енергия има положителен принос, докато 1, има отрицателен принос.

❖ Ефективността на превръщане на енергията се дава с коефициент на полезно действие:

$$\eta = \frac{\text{енергия на изхода}}{\text{енергия на входа}} = \frac{-j_1 X_1}{j_2 X_2}$$

- ❖ Ако свържем израза за продукцията на ентропия с уравненията на Онзагер:

$$\sigma T = L_{11}X_1^2 + L_{22}X_2^2 + 2L_{12}X_1X_2$$



- ❖ Ако в системата не се поддържат отвън движещите сили, тя еволюира свободно към състоянието на равновесие.
- ❖ Ако една от силите се поддържа постоянна, системата ще еволюира към стационарно състояние, характеризиращо се с минимална стойност на производство на ентропия (*Теорема на Пригожин*)