

# **Biofizyka**

(1100-114BFIZ11)

**Jan M. Antosiewicz**

**Zakład Biofizyki  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki**

**Wykład 4**

**11 marca, 2025**

**Elementy fizyki przydatne w biofizyce molekularnej (cz. 2)**

**<http://www.fuw.edu.pl/~jantosi/>**

**[jantosi@fuw.edu.pl](mailto:jantosi@fuw.edu.pl)**

William H. Cropper, *Rudolf Clausius and the road to entropy*,  
Am. J. Phys., 54:1068-1074, 1986

“Większość podstawowych koncepcji klasycznej termodynamiki została opracowana w połowie lat pięćdziesiątych XIX wieku. Historia zaczyna się od pracy Sadi Carnota na temat silników cieplnych, opublikowanej w 1824 roku.”

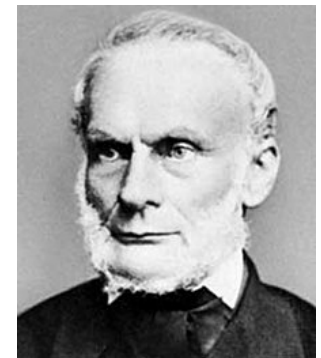
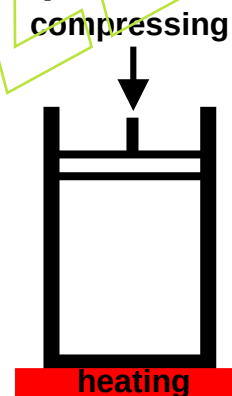
“Prace Carnota zostały wskrzeszone przez dwóch termodynamików drugiego pokolenia, Rudolfa Clausiusa i Williama Thomsona (późniejszego lorda Kelvina).”

“W 1865 roku Clausius doszedł ostatecznie do wniosku, że termodynamika powinna opierać się na dwóch koncepcjach: energii i entropii”.

Jeżeli układ o temperaturze  $T$  wymienia energię  $dQ$  ze swoim otoczeniem w postaci ciepła, jego entropia zmieni się o:

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

Innym sposobem na zmianę energii naszego układu jest wykonanie pracy poprzez naciśnięcie tłoka lub podniesienie go.



Rudolf Clausius  
(1822-1888)

“To była właśnie wskazówka, jakiej potrzebował Willard Gibbs, przedstawiciel trzeciego pokolenia fizyków zajmujących się termodynamiką, który rozwinął teorię entropii i energii Clausiusa w teorię równowagi o szerokim zakresie.”

“Ostatnie słowa Clausiusa na temat termodynamiki, słynnych zasad energii i entropii ***Energia wszechświata jest stała, Entropia wszechświata dąży do maksimum***, były pierwszymi słowami Gibbsa w jego wielkiej monografii z 1875 r. na temat zasad równowagi.”

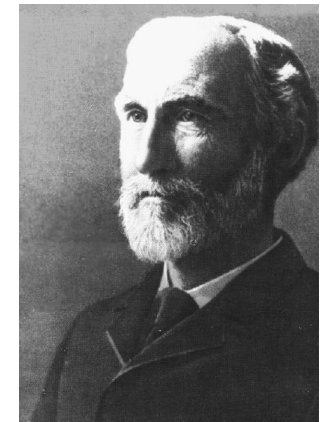
“Ostatnie słowa Clausiusa na temat termodynamiki, słynnych zasad energii i entropii **Energia wszechświata jest stała, Entropia wszechświata dąży do maksimum**, były pierwszymi słowami Gibbsa w jego wielkiej monografii z 1875 r. na temat zasad równowagi.”

## ON THE EQUILIBRIUM OF HETEROGENEOUS SUBSTANCES.

[*Transactions of the Connecticut Academy*, III. pp. 108–248, Oct. 1875–May, 1876, and pp. 343–524, May, 1877–July, 1878.]

“Die Energie der Welt ist constant.  
Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.”  
CLAUSIUS.\*

THE comprehension of the laws which govern any material system is greatly facilitated by considering the energy and entropy of the system in the various states of which it is capable. As the difference of the values of the energy for any two states represents the combined amount of work and heat received or yielded by the system when it is brought from one state to the other, and the difference of entropy is the limit of all the possible values of the integral  $\int \frac{dQ}{t}$ , ( $dQ$  denoting the element of the heat received from external sources.



J. Willard Gibbs  
(1839-1903)

B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, D. Morgan, M. Raff, K. Roberts, P. Walter  
*Molecular Biology of the Cell*, Sixth Edition. Garland Science, 2015: ...zdecydowanie najbardziej użyteczną funkcją złożoną dla biologów jest swobodna energia Gibbsa  $G$  (str. 103).

**B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, D. Morgan, M. Raff, K. Roberts, P. Walter**  
**Molecular Biology of the Cell, Sixth Edition. Garland Science, 2015: Porządek**  
**biologiczny jest możliwy dzięki uwalnianiu energii cieplnej z komórek (str. 52).**

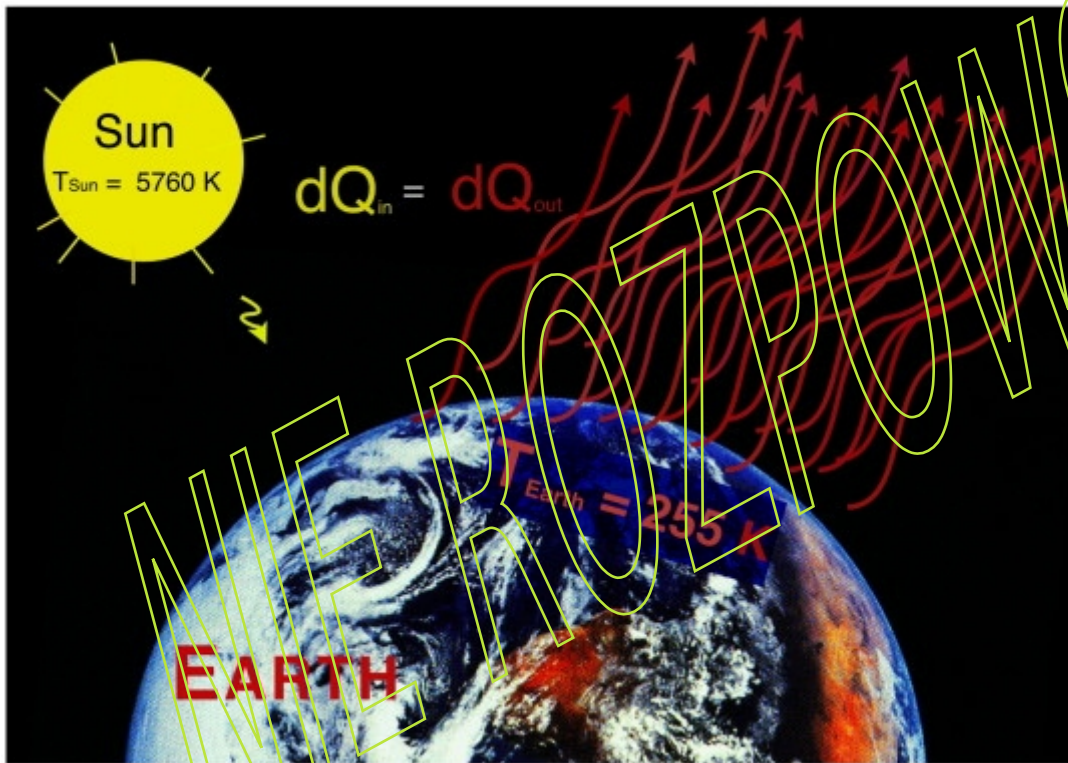
Porównajmy to ze zdaniem:

**L. A. Blumenfeld, Problems of Biological Physics (Springer-Verlag, 1981):**  
**Zgodnie z kryteriami termodynamicznymi, żaden układ biologiczny nie jest**  
**bardziej uporządkowany niż kawałek skały o tej samej wadze.**

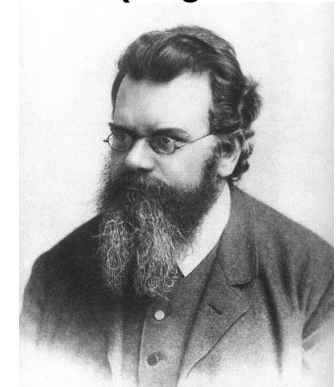
oraz z:

**Heinz R. Pagels, Physics Today vol. 38, str. 97-99 (1985): Większość naukowców**  
**zgodziłaby się z krytycznym poglądem wyrażonym w Problems of Biological**  
**Physics (Springer-Verlag, 1981) przez biofizyka L. A. Blumenfelda, gdy napisał:**  
**„Sensowne makroskopowe uporządkowanie struktury biologicznej nie powstaje w**  
**wyniku wzrostu pewnych parametrów układu powyżej ich wartości krytycznych.**  
**Struktury te są budowane zgodnie ze skomplikowanymi instrukcjami,**  
**przypominającymi programy komputerowe, zawierającymi sensowną biologicznie**  
**informację, wytworzonymi w ciągu wielu miliardów lat ewolucji chemicznej i**  
**biologicznej”.**

Otrzymujemy pojedyncze fotony o wysokiej energii ze Słońca, podczas gdy energia powracająca do przestrzeni jest w postaci fotonów o niskiej energii. Ze względu na wyższe energie liczba fotonów, które docierają do nas ze Słońca, jest niższa od liczby fotonów, które wracają do przestrzeni, co wynika z faktu, że przekazywana energia przekazywana przez padające fotony jest w przybliżeniu podobna do tej przekazywanej przez wychodzące fotony. Mniej fotonów ze Słońca oznacza mniej stopni swobody, a zatem mniejszy obszar przestrzeni fazowej i niższą entropię niż w przypadku fotonów opuszczających Ziemię. Rośliny wykorzystują tę energię o niskiej entropii w procesie fotosyntezy i w ten sposób zmniejszają swoją entropię. Następnie wykorzystujemy tę entropię roślin, aby zmniejszyć naszą własną, po prostu jedząc rośliny lub jedząc zwierzęta, które je zjadają, i wdychając tlen, który rośliny wydzielają (Roger Penrose, Droga do rzeczywistości).



Istnieje powszechne przekonanie, że nasze istnienie jest uwarunkowane energią dostarczaną przez Słońce. To nieporozumienie. Gdyby Słońce nie było gorącym punktem na całkowicie zimnym niebie, ta energia byłaby dla nas całkowicie bezużyteczna. W ciągu dnia energia dociera ze Słońca do Ziemi, ale w ciągu dnia i nocy wraca do kosmosu (Roger Penrose).

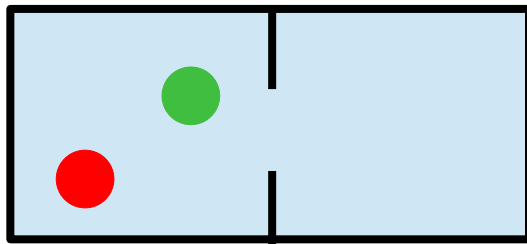


Ludwig Boltzmann (1844-1906)

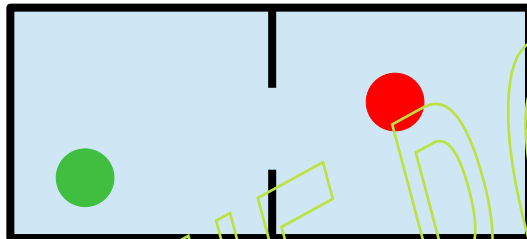
Ludwig Boltzmann 1866: Powszechna walka o byt istot ożywionych nie jest więc walką o surowce – tymi dla organizmów są powietrze, woda i gleba, wszystkie dostępne w obfitości – ani też o energię, która występuje w każdym ciele w postaci ciepła (choć niestety nieprzekształcalnego), lecz walką o entropię, która staje się dostępna dzięki przejściu energii z gorącego Słońca do zimnej Ziemi.

$$S_u = k_B \ln W_u$$

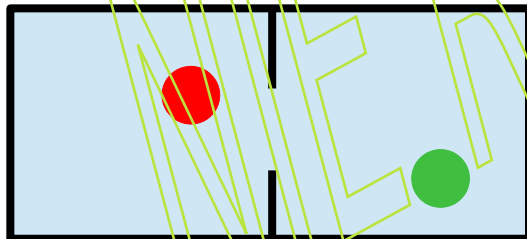
Wzór na entropię Ludwika Boltzmann (1877),  
 $W_u$  jest liczbą mikrostanów układu u realizujących jego rozważany stan makroskopowy.



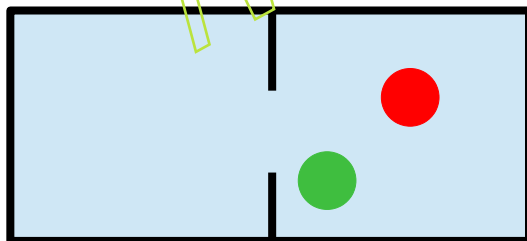
Mikrostan 1



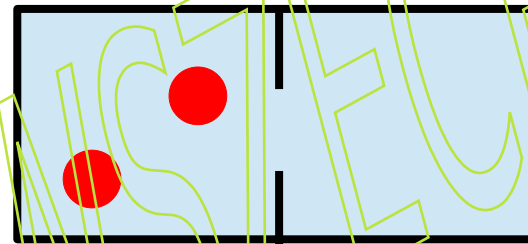
Mikrostan 2



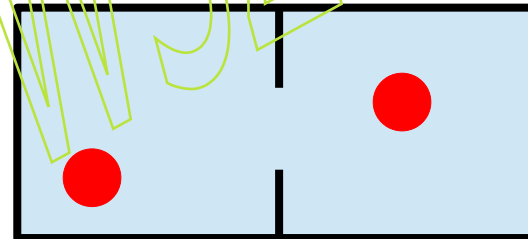
Mikrostan 3



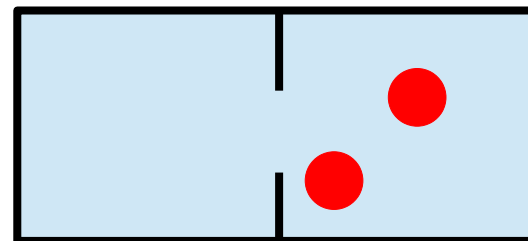
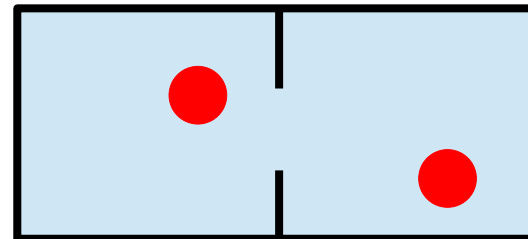
Mikrostan 4



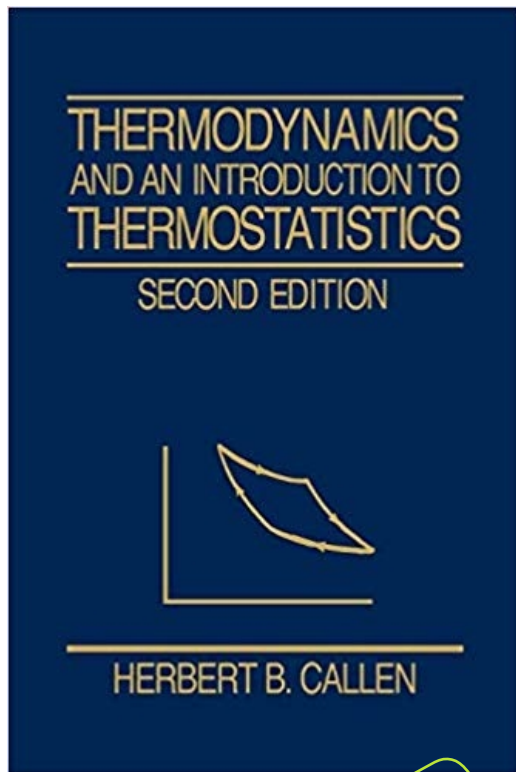
Makrostan 1  
 $S_u = k_B \cdot \ln 1 = 0$



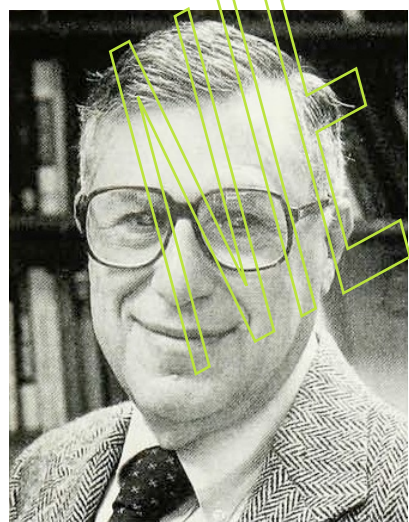
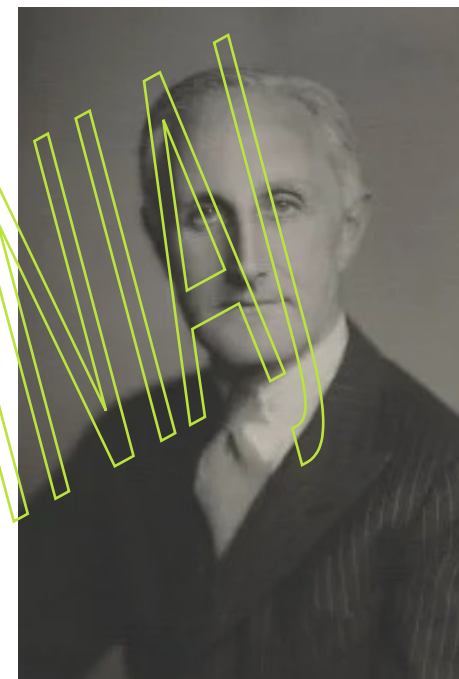
Makrostan 2  
 $S_u = k_B \cdot \ln 2 = 0.7k_B$



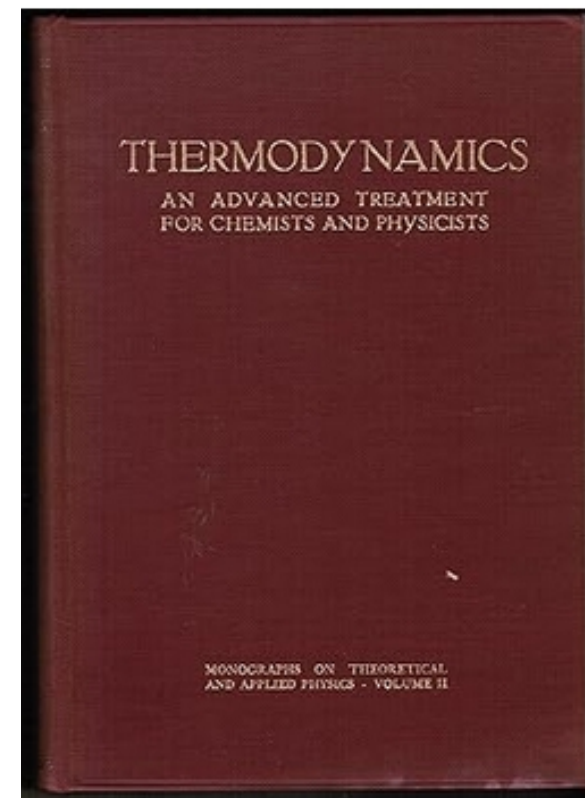
Makrostan 3  
 $S_u = k_B \cdot \ln 1 = 0$



Edward A. Guggenheim FRS (1901 – 1970) był angielskim chemikiem fizycznym, znanym ze swojego wkładu w termodynamikę. Guggenheim napisał jedenaście książek i ponad 100 artykułów. Jedną z ważnych książek Guggenheima była **Thermodynamics – an Advanced Treatment for Chemists and Physicists**. Jej pierwsze wydanie ukazało się w 1949 r. Książka ta jest przykładem konwencjonalnego indukcyjnego rozwoju termodynamiki.

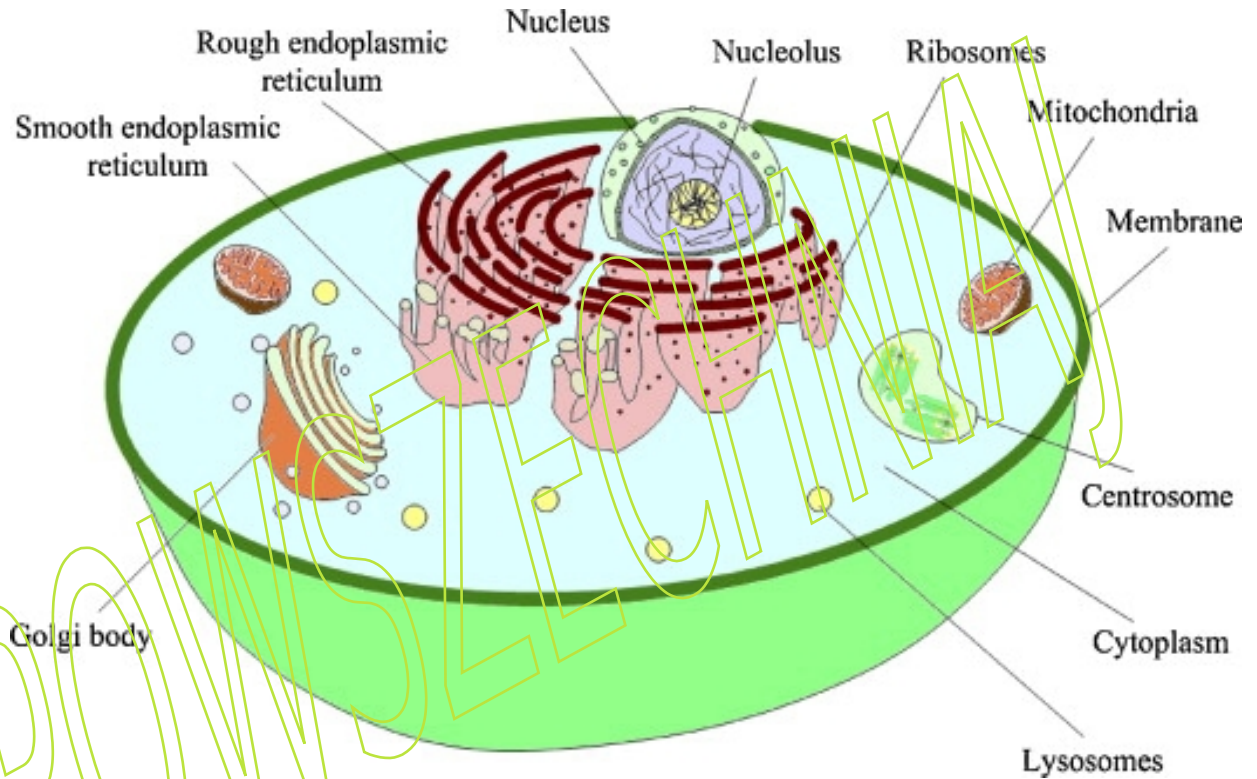


Herbert B. Callen (1919-1993) był amerykańskim fizykiem specjalizującym się w termodynamice i mechanice statystycznej. Napisał klasyczny podręcznik **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**, opublikowany w dwóch wydaniach (1960, 1985). Książka Callena wprowadziła postulatywną formułę termodynamiki, analogiczną do postulatywnej formuły mechaniki kwantowej. W wykładzie wykorzystamy jego podejście.

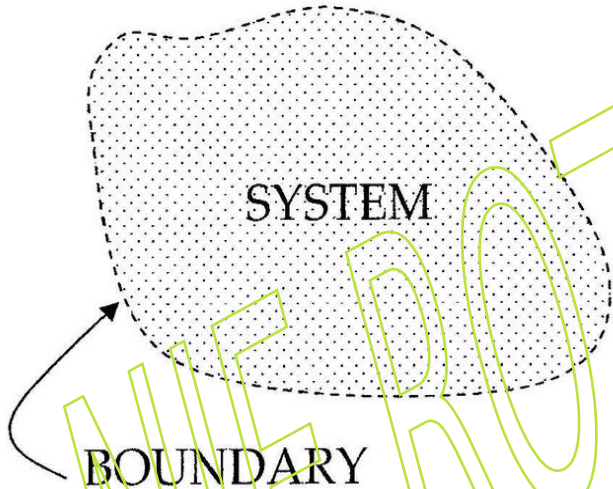


Z punktu widzenia fizyki molekularnej, żywa komórka to układ pewnej liczby cząsteczek otoczony granicą, odróżniającą go od świata zewnętrznego.

Układy składające się z dużej liczby cząsteczek stanowią przedmiot badań termodynamiki i fizyki statystycznej.



SURROUNDINGS



**Termodynamiczny opis układu makroskopowego**

ściany, ograniczenia,  
system izolowany,  
system zamknięty,  
system otwarty  
jednorodność,  
izotropia,  
faza

wielkości ekstensywne:

objętość,  $V$   
liczba moli "chemicznych" składników  $j, N_j$   
energia wewnętrzna,  $U$

**układ prosty:** jest to zbiór atomów i/lub cząsteczek, makroskopowo jednorodny i izotropowy, a do jego pełnej charakterystyki wystarczy podać energię wewnętrzną, objętość i liczbę moli składników chemicznych

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}}; \quad K = \frac{k_f}{k_b}$$

$$k_f = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger_{\rightarrow}}{RT}}; \quad k_b = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger_{\leftarrow}}{RT}}$$



## koncepcja energii wewnętrznej, $U$

Koncepcję **energii** wprowadził w 1807 roku angielski fizyk, fizjolog i lekarz Thomas Young, znany fizykom jako jeden z twórców falowej teorii światła.

Musimy zdać sobie sprawę, że współczesna fizyka nie wyjaśnia dokładnie, czym jest energia.

Energia wewnętrzna  $U$  układu termodynamicznego jest sumą całkowitej energii kinetycznej i potencjalnej cząsteczek i atomów tworzących układ. Energia kinetyczna składa się z ruchów, translacji i rotacji cząsteczek oraz drgań zębów atomowych. Energia potencjalna składa się z energii zmagazynowanej w wiązaniach chemicznych i energii oddziaływań międzycząsteczkowych.

Zarówno na poziomie mikroskopowym, jak i makroskopowym, jedynie różnicom energii można przypisać konkretne znaczenie fizyczne.

Za stan odniesienia przyjmuje się stan układu, którego energię umownie przyjmuje się jako zerową, a energię układu w innym stanie, obliczoną w odniesieniu do energii układu w stanie odniesienia, nazywa się termodynamiczną energią wewnętrzną i oznacza symbolem  $U$ .

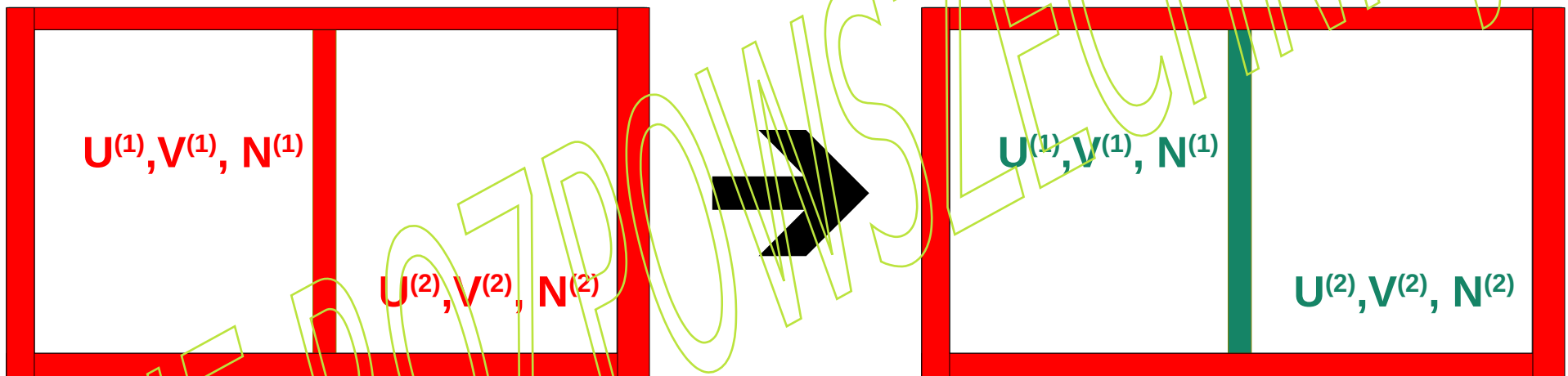
### Zasada zachowania energii

Układy makroskopowe to zbiory ogromnej liczby oddziałujących ze sobą jąder i elektronów, które mają określoną całkowitą energię, podlegającą ściśle spełnionej zasadzie zachowania.

Herbert B. Callen, Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics, second edition, John Willey & Sons, New York 1985, p. 26:

**Postulat I.** Istnieją szczególne stany (nazywane stanami równowagi) prostych układów, które makroskopowo są w całości charakteryzowane przez energię wewnętrzną  $U$ , objętość  $V$  i liczbę moli  $N_1, N_2, \dots, N_r$  składników chemicznych.

Problemy termodynamiki można sprowadzić do zadania określenia stanu równowagi, który ostatecznie powstaje po usunięciu ograniczeń wewnętrznych w zamkniętym układzie złożonym.



**Postulat II.** Istnieje funkcja (zwana entropią  $S$ ) parametrów ekstensywnych dowolnego układu złożonego, zdefiniowana dla wszystkich stanów równowagi i mająca następującą własność: wartości przyjmowane przez parametry ekstensywne przy braku ograniczenia wewnętrznego to wartości maksymalizujące entropię na rozmaitości ograniczonych stanów równowagi.

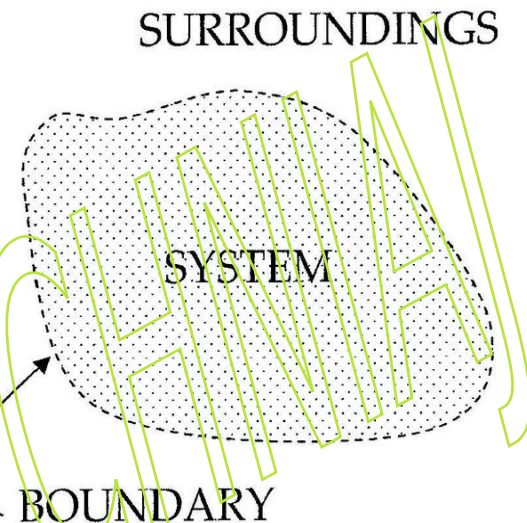
*“W danej temperaturze układ znajduje się w stanie równowagi fizycznej i chemicznej, jeżeli żadna z opisywalnych właściwości układu nie zmienia się średnio w miarę upływu czasu.”* (G.N. Lewis, Proc. Natl. Acad. Sci., 1925, 11:179-183).

Entropia to trudna koncepcja:

!!! “How physicists disagree on the meaning of entropy”, American Journal of Physics 79, 342 (2011)

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$$

Istnieje funkcja ekstensywnych parametrów układu złożonego, zwana entropią,  $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)^*$ , zdefiniowana dla wszystkich stanów równowagi, dla których wartości ekstensywnych parametrów są takie, że maksymalizują wartość entropii.



Równanie fundamentalne  $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$  zawiera wszelkie informacje termodynamiczne o układzie.

Entropia układu prostego jest funkcją jednorodną pierwszego rzędu parametrów ekstensywnych:  
 $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$ .

**Postulat III.** Entropia układu złożonego jest addytywna względem składowych podsystemów:  $S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)})$ . Entropia jest ciągła i różniczkowalna i jest monotonicznie rosnącą funkcją energii. Postulowana własność monotoniczności oznacza, że pochodna cząstkowa  $(\partial S / \partial U)_{V, N_1, \dots, N_r}$  jest wielkością dodatnią. W miarę rozwoju teorii zobaczymy, że odwrotność tej pochodnej cząstkowej jest definicją temperatury.

Entropię jako funkcję parametrów ekstensywnych można odwrócić względem energii  $U$ , co daje ciągłą i różniczkowalną funkcję  $U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ , która jest równaniem fundamentalnym, również zawierającym całą informację termodynamiczną o układzie. Postulat maksimum entropii w stanie równowagi zamienia się przy tym na postulat minimum energii wewnętrznej.

\*Przykład równania fundamentalnego układu z jednym składnikiem chemicznym:

$$S = \left( \frac{R^2}{v_o \theta} \right)^{1/3} (NVU)^{1/3}$$

( $v_o$ ,  $\theta$  i  $R$  są dodatnimi stałymi mającymi wymiary  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\text{mol}^{-1}$ , odpowiednio (patrz także slajd 13).

SURROUNDINGS

independent variables

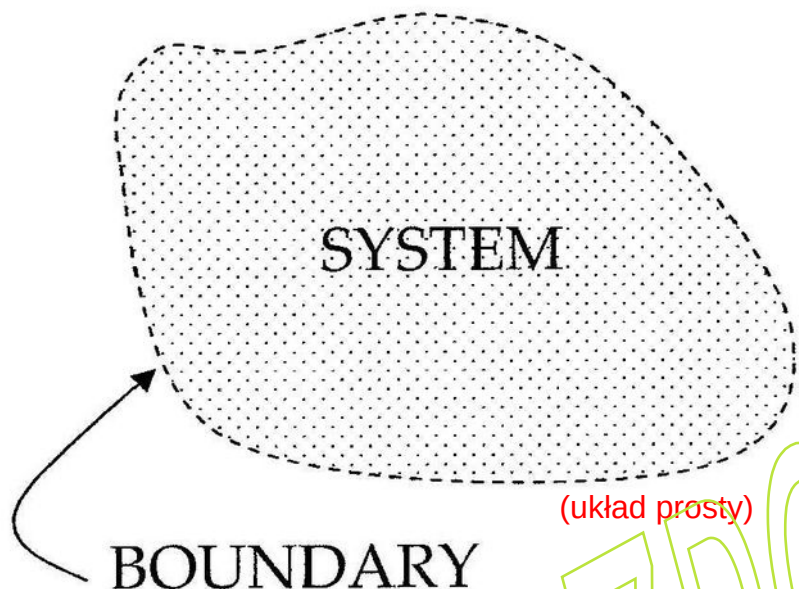
$$U, V, N_1, N_2, \dots, N_r$$

Równanie fundamentalne – reprezentacja entropowa

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$$

Równanie fundamentalne – reprezentacja energii wewnętrznej

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$$



$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_{k \neq j}} dN_j$$

Ważne definicje:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T; \quad - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv p; \quad \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_{k \neq j}} \equiv \mu_j$$

temperatura

ciśnienie

potencjał chemiczny  
j-tego składnika

(pojęcie "potencjał chemiczny" utworzył Gibbs)

## Z równania

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T$$

możemy zobaczyć, że wymiar temperatury jest równy wymiarowi energii podzielonej przez wymiar entropii. Ten ostatni można wybrać dowolnie, a w rozwoju termodynamiki dokonany wybór był taki, że entropia jest wielkością bezwymiarową. Stąd temperatura ma ten sam wymiar co energia, ale jest mierzona w różnych jednostkach. Wymiar energii i temperatury to [masa·(długość)<sup>2</sup>/(czas)<sup>2</sup>].

Jednostkami energii są dżul, erg, kaloria, itd.

Jednostkami temperatury są stopień Celsiusa (C), stopień Kelvina (K), itd.

Jednostkami entropii są 1 e.u. = 1 cal/K·mol = 4.184 J/K·mol

Zmiana temperatury o jeden kelwin i zmiana o jeden dżul oznaczają różne ilości tej samej rzeczy. Stosunek dżuli do kelwinów znany jest jako stała Boltzmanna,

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K} = 3.31 \times 10^{-24} \text{ e.u. (R=k}_B\text{N}_A)$$

Zatem,  $k_B T$  oznacza energię.

## Entropowe parametry intensywne

Równanie fundamentalne w reprezentacji entropowej:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

jego pierwsza różniczka:

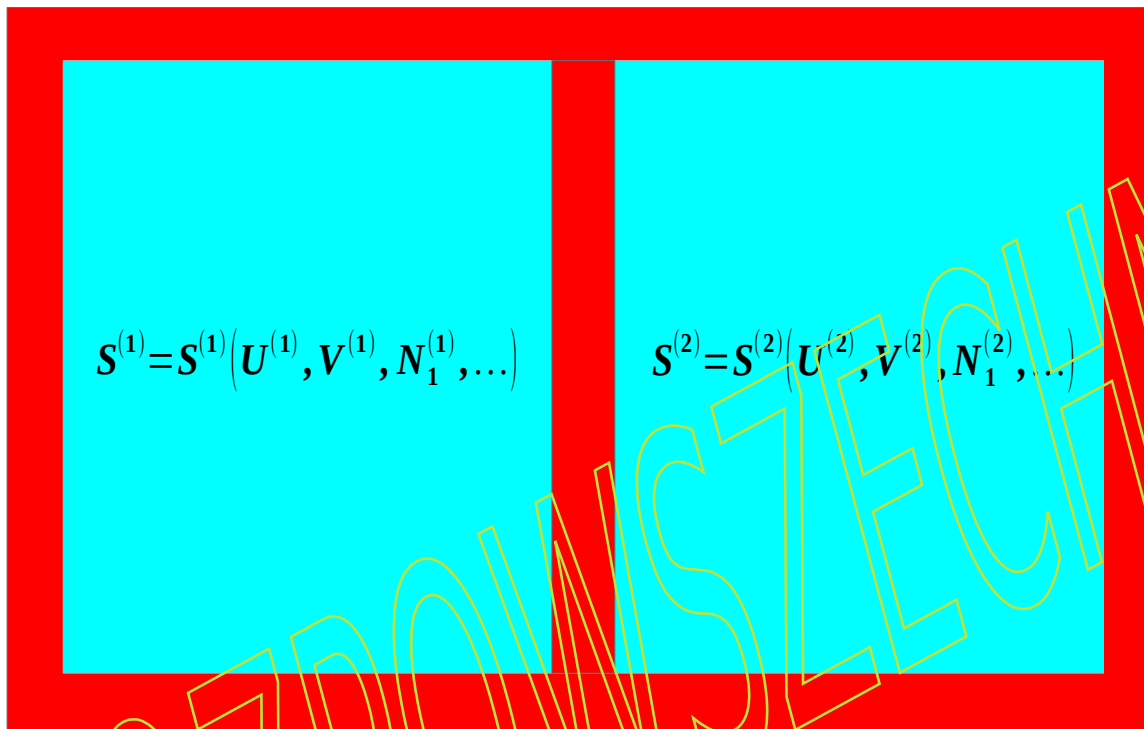
$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U, V, N_{k \neq j}} dN_j$$

Wykorzystując związki między pochodnymi cząstkowymi można wyprowadzić (zadanie nietrywialne) następujące równania:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} = \frac{1}{T}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_1, \dots, N_r} = \frac{p}{T}$$

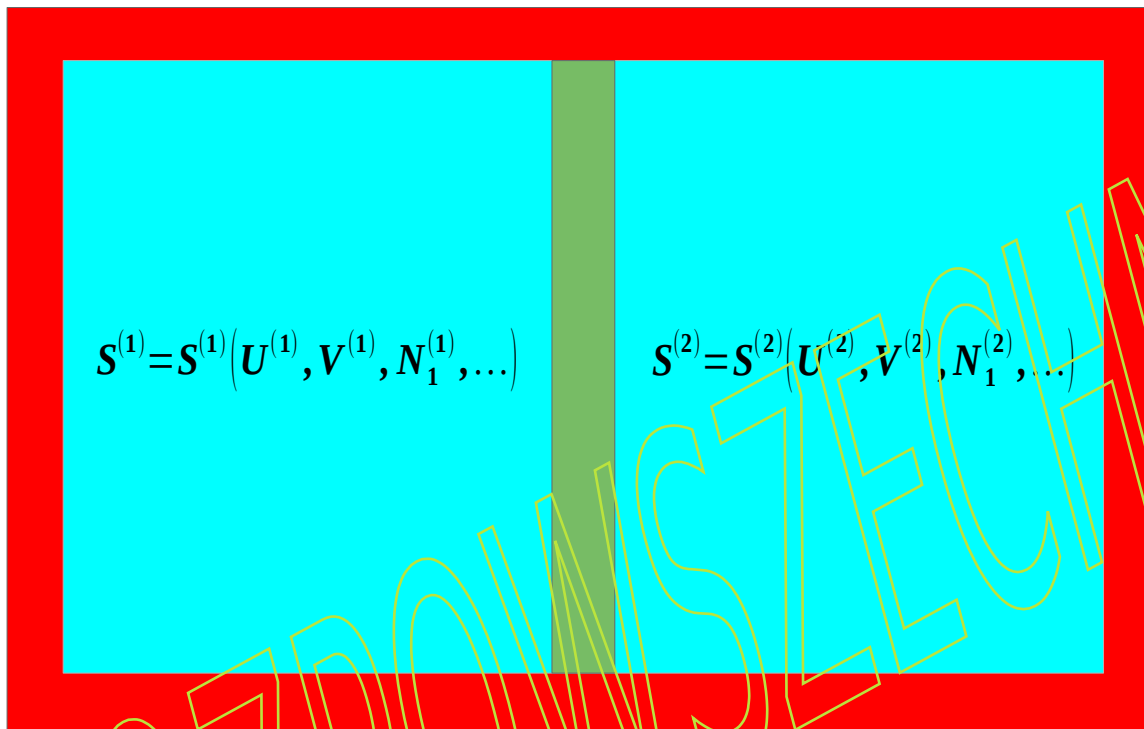
$$\left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U, V, N_{k \neq j}} = -\frac{\mu_j}{T}$$



Entropia układu złożonego jest addytywną funkcją entropii podukładów go tworzących (układów prostych):

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}; \quad S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots)$$

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)})$$



$$dS = \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}} dU^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}} dU^{(2)} = 0$$

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(1)} = 0$$

⇓

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}$$

Sztywna i adiabatyczna przegroda wewnętrzna zostaje zamieniona na ruchomą, diatermiczną:

$$dS = \left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left( \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} = 0$$

Nieprzepuszczalna ściana wewnętrzna zostaje zmieniona na ścianę przepuszczalną dla jednego rodzaju materiału (np.  $N_1$ ) i pozostaje nieprzepuszczalną dla wszystkich innych:

$$dS = \left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} - \left( \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dN_1^{(1)} = 0$$



Nasz złożony system zaczyna zmierzać w kierunku równowagi po tym, jak ściana izolacyjna stanie się diatermiczna. Załóżmy, że:

$$T^{(1)} > T^{(2)}$$

$$dU^{(1)} = \delta Q^{(1)} < 0; \quad dU^{(2)} = \delta Q^{(2)} = -\delta Q^{(1)} > 0$$

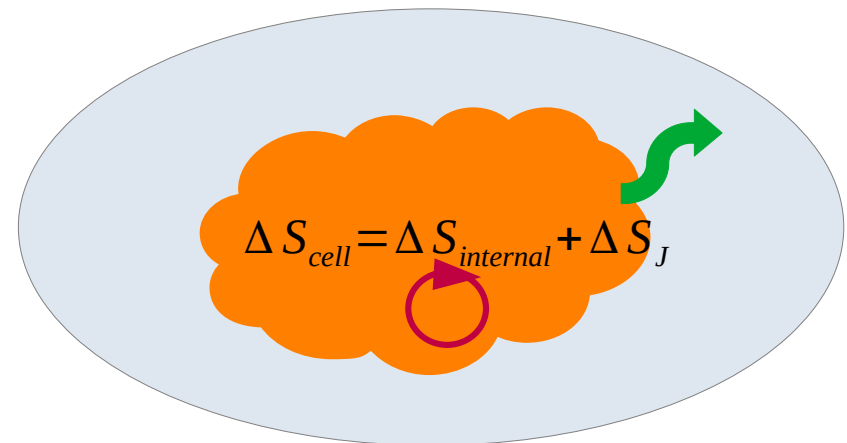
Po zmianie izolacyjnej ściany wewnętrznej na diatermiczną, przepływ energii, w postaci ciepła, następuje z podsystemu 1 do podsystemu 2:

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} \delta Q^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} \delta Q^{(2)} = \left( \frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}} \right) \delta Q^{(2)} > 0$$

$$\sigma \equiv \frac{dS}{dt} = \left( \frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}} \right) \frac{\delta Q^{(2)}}{dt}$$

Produkcja entropii spowodowana tym nieodwracalnym procesem jest równa iloczynowi powinowactwa termodynamicznego (siła) i sprzężonego z nim strumienia (odpowieź na istnienie siły).

istotą metabolizmu jest to, że każda komórka pozbywa się entropii, którą, dopóki żyje, musi nieuchronnie wytwarzać



**B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, D. Morgan, M. Raff, K. Roberts, P. Walter  
Molecular Biology of the Cell, Sixth Edition. Garland Science, 2015, page 103:**

**... zdecydowanie najbardziej użyteczną funkcją złożoną (ang. composed) dla biologów jest swobodna energia Gibbsa G. ... Definicja G jest następująca:**

$$G = H - TS$$

**gdzie dla pudełka o objętości V, H jest entalpią opisaną powyżej (E+PV), T jest temperaturą bezwzględną, a S jest entropią.**

**strona 102: Układ zamknięty jest definiowany jako układ, który nie wymienia z otoczeniem materii ani energii na sposób ciepła cy na sposób pracy. Każdy taki układ będzie zawierał cząsteczki o całkowitej energii E.**

**E jest identyczna z energią wewnętrzną, którą oznaczyliśmy symbolem U na poprzednich slajdach. Z kolei koncepcja energii wewnętrznej wywodzi się z naszego powszechnego rozumienia słowa „energia”. Wprowadzenie  $G=H - TS$  i  $H=U+pV$  jako dowolnych definicji nie pomaga w zrozumieniu, czym są G i H.  $G = H - TS$  i  $H = E + PV$  to dokładne relacje między wielkościami termodynamicznymi w nich występującymi, wynikające z twierdzenia Eulera o funkcjach jednorodnych.**

## Twierdzenie Eulera o funkcjach jednorodnych

Definicja funkcji jednorodnej rzędu  $k$ :

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r) = \lambda^k f(x_1, x_2, \dots, x_r)$$

Weź pochodną obu stron względem  $\lambda$ . Najpierw zmień zmienne niezależne po lewej stronie:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r) \equiv f(X_1, X_2, \dots, X_r); \quad X_i \equiv \lambda x_i$$

Następnie oblicz pierwszą różniczkę:

$$df(X_1, X_2, \dots, X_r) = \left( \frac{\partial f}{\partial X_1} \right)_{X_2, X_3, \dots, X_r} dX_1 + \dots + \left( \frac{\partial f}{\partial X_r} \right)_{X_1, X_2, \dots, X_{r-1}} dX_r$$

$$\frac{df(X_1, X_2, \dots, X_r)}{d\lambda} = \left( \frac{\partial f}{\partial X_1} \right)_{X_2, X_3, \dots, X_r} \frac{dX_1}{d\lambda} + \dots + \left( \frac{\partial f}{\partial X_r} \right)_{X_1, X_2, \dots, X_{r-1}} \frac{dX_r}{d\lambda}$$

dla każdego  $i$ :  $\frac{dX_i}{d\lambda} = x_i$

## Twierdzenie Eulera o funkcjach jednorodnych, ciąg dalszy

Zatem, mamy:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_1)} \right)_{x_2, x_3, \dots, x_r} x_1 + \dots + \left( \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_r)} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_{r-1}} x_r = k \lambda^{k-1} f(x_1, x_2, \dots, x_r)$$

co jest słuszne w szczególności dla  $\lambda=1$ :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3, \dots, x_r} x_1 + \dots + \left( \frac{\partial f}{\partial x_r} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_{r-1}} x_r = k f(x_1, x_2, \dots, x_r) \quad *$$

To właśnie jest twierdzenie Eulera o funkcjach jednorodnych rzędu  $k$ . W termodynamice mamy do czynienia z funkcjami jednorodnymi pierwszego rzędu, dla których  $k = 1$ . Dla  $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} S + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} V + \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}} N_i = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

stąd:

$$U(S, V, N_1, \dots, N_r) = T S - p V + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i$$

To jest równanie Eulera w reprezentacji energii. W reprezentacji entropii:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} N_i$$

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$$

$U + pV$  jest nazwane entalpią,  $H$

$U - TS$  jest nazwane energią swobodną Helmholtza,  $F$

$U + pV - TS \equiv H - TS$  jest nazwane energią swobodną Gibbsa,  $G$

**Entropia i objętość nie są wygodnymi zmiennymi do kontrolowania w eksperymentach.**

**Transformacje Legendre'a:**

$U=U(S,V,N_1,\dots,N_r) \rightarrow$  Potencjał termodynamiczny zależący od innych zmiennych niezależnych

$U=U(S,V,N_1,\dots,N_r) \rightarrow H(S,p,N_1,\dots,N_r) = U + pV$  entalpia

$U=U(S,V,N_1,\dots,N_r) \rightarrow F(T,V,N_1,\dots,N_r) = U - TS$  swobodna energia Helmholtza

$U=U(S,V,N_1,\dots,N_r) \rightarrow G(T,p,N_1,\dots,N_r) = U + pV - TS$  swobodna energia Gibbsa

W eksperymentach najłatwiejszymi do kontrolowania zmiennymi są temperatura i ciśnienie, zatem najwygodniejsza jest swobodna energia Gibbsa.

W symulacjach komputerowych najłatwiejszymi do kontrolowania zmiennymi są temperatura i objętość, zatem najwygodniejsza jest swobodna energia Helmholtza.

# Energia swobodna Gibbsa: $G = G(T, p, N_1, \dots, N_r)$

Twierdzenie Eulera dla funkcji jednorodnych daje:  $U(S, V, N_1, \dots, N_r) = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i$

$$G \equiv U - (TS - pV) = TS - pV + \sum_{j=1}^r \mu_j N_j - (TS - pV) = \sum_{j=1}^r \mu_j N_j$$

$$dG = dU - SdT - TdS + pdV + Vdp = TdS - pdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j - SdT - TdS + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$$

Cząstkowa wielkość molowa  
parametru ekstensywnego E:

$$(*) \quad G = \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, p, N_{k \neq j}} N_j \equiv \sum_{j=1}^r G_j^{(p)} N_j$$

$$E^{(p)} \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial N_j} \right)_{T, p, N_{k \neq j}}$$

$$\mu_j = G_j^{(p)}$$

$$\mu_j \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_{k \neq j}}$$

Potencjały chemiczne można wyrazić jako funkcje ułamków molowych T, p i r-1 składników chemicznych (cząsteczkowych):

$$G = \sum_{i=1}^r \mu_i(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) N_i$$

$$x_i \equiv \frac{N_i}{\sum_{j=1}^r N_j}$$

(\*) Równanie \* ze slajdu 20 zapisane dla G:  $\left( \frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{N_2, N_3, \dots, N_r} N_1 + \dots + \left( \frac{\partial G}{\partial N_r} \right)_{N_1, N_2, \dots, N_{r-1}} N_r = G(N_1, N_2, \dots, N_r)$

## Równowaga chemiczna w stałych p i T

$$0 \Leftrightarrow \sum_{j=1}^r \nu_j M_j \quad (\text{np. } 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O})$$

$$G = G(T, p, N_1, \dots, N_r)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j = -SdT + Vdp - A d\xi$$

$$\frac{dN_j}{\nu_j} = \frac{dN_k}{\nu_k} \equiv d\xi; \quad A \equiv - \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

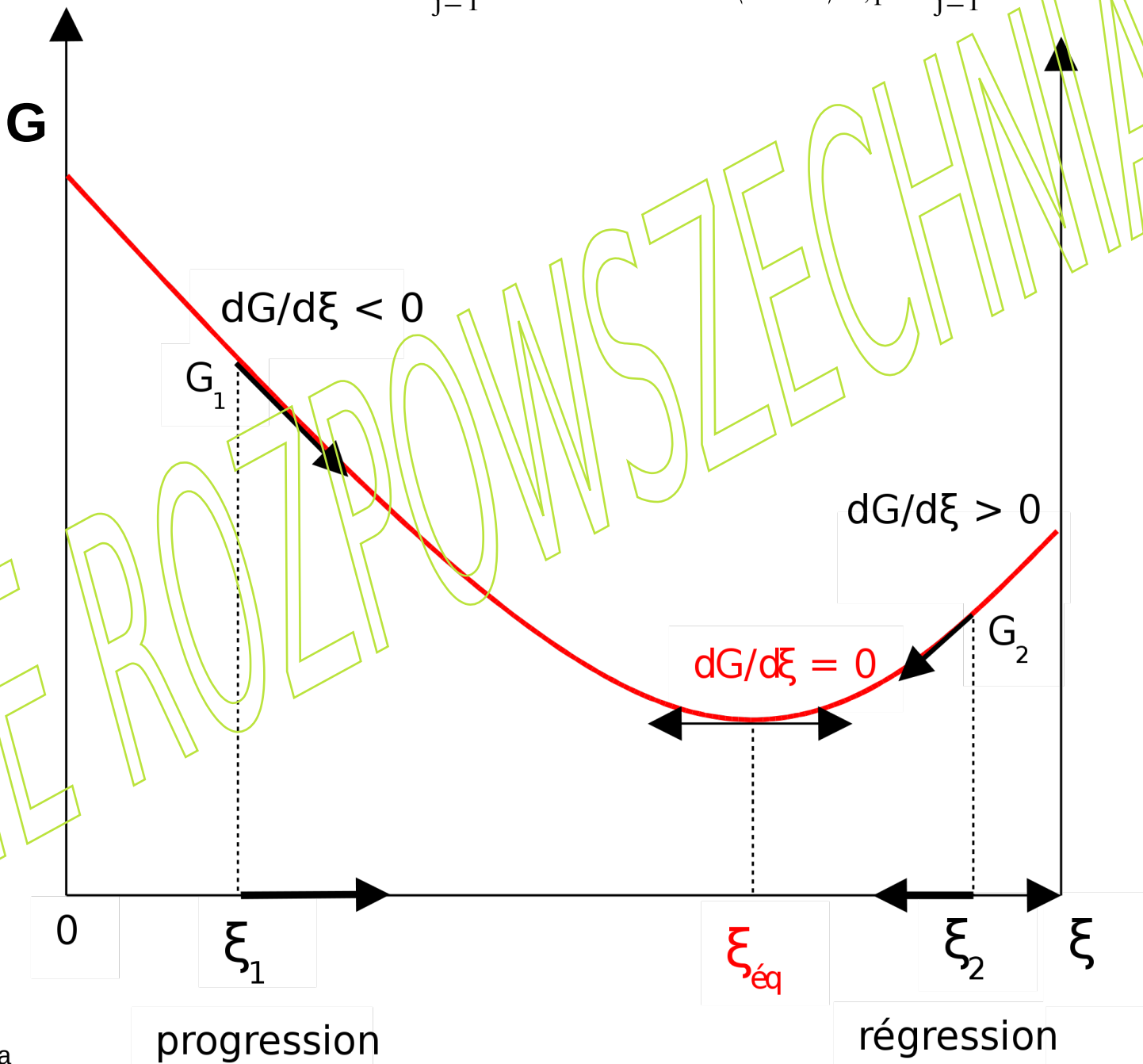
Powinowactwo chemiczne

$\xi$  – współrzędna reakcji (postęp reakcji, zakres reakcji).  
Równowaga chemiczna przy stałych T, p:

$$dG = \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j = \left( \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j \right) d\xi = -A d\xi = 0 \quad \Rightarrow \quad A = 0$$

Powyższe równania stosuje się również do równowag molekularnych zapisanych w postaci „odwracalnych reakcji chemicznych”.

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j d\xi \Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j$$





## Potencjał chemiczny jako suma funkcji standardowej i mieszania

$$G_k^{(p)} = \mu_k \quad \mu_k = \mu_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}); \quad (k=1, 2, \dots, r);$$

W termodynamice cząstkowe własności molowe, będące funkcjami  $T$ ,  $p$  i liczby moli składników chemicznych, wyrażane są jako suma dwóch funkcji, funkcji standardowej zależnej tylko od  $T$  i  $p$  oraz funkcji mieszania zależnej od  $T$ ,  $p$  i ułamków molowych  $r-1$  składników (jeśli w praktyce nie jest to możliwe, funkcja standardowa jest równoważna funkcji zerowej; wykluczamy takie przypadki):

$$\mu_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^\ominus(T, p) + \mu_k^{(m)}(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (k=1, 2, \dots, r)$$

W 1907 r. Gilbert Lewis wprowadził pojęcie (bezwymiarowej) aktywności chemicznej, aby wyrazić skłonność danych substancji chemicznych do uczestnictwa w reakcji chemicznej. Zaproponował związek między aktywnością a potencjałem mieszania:

$$a_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) \stackrel{\text{def}}{=} \exp\left(\frac{\mu_k^{(m)}(T, p, x_1, \dots, x_{r-1})}{RT}\right)$$

zatem

$$\mu_k^{(m)}(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) = RT \cdot \ln\left(a_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1})\right) \quad \left[\mu_k^{(m)} = RT \cdot \ln a_k\right]$$

Następnym krokiem Lewisa było wprowadzenie koncepcji współczynnika aktywności:

$$\gamma_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) \equiv \frac{a_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1})}{x_k}$$

(dla układu idealnego wszystkie  $\gamma_k$  są równe 1)

$$\begin{aligned}\mu_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) &= \mu_k^\ominus(T, p) + RT \ln a_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) \\ &= \mu_k^\ominus(T, p) + RT \ln x_k + RT \ln \gamma_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1})\end{aligned}$$

W równowadze  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_k \nu_k \mu_k = 0$

$$\sum_{k=1}^r \left( \mu_k^\ominus(T, p) + RT \ln \bar{a}_k(T, p, x_1, \dots, x_{r-1}) \right) \nu_k = 0$$

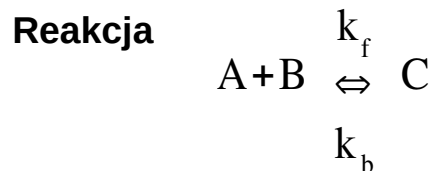
$$\sum_{k=1}^r \nu_k \mu_k^\ominus = -RT \sum_{k=1}^r \nu_k \ln \bar{a}_k = -RT \sum_{k=1}^r \ln \bar{a}_k^{\nu_k} = -RT \cdot \ln \prod_{k=1}^r \bar{a}_k^{\nu_k}$$

$$\sum_{k=1}^r \nu_k \mu_k^\ominus = -RT \cdot \ln \prod_{k=1}^r \bar{a}_k^{\nu_k}$$

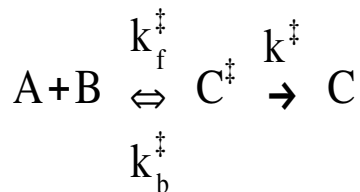
$$K(T, p) \equiv e^{-\sum_{k=1}^r \frac{\nu_k \mu_k^\ominus}{RT}}$$

$$\Rightarrow K = \prod_{k=1}^r \bar{a}_k^{\nu_k} \stackrel{\text{(ideal system)}}{=} \prod_{k=1}^r \bar{x}_k^{\nu_k} \quad \left( K_c = \prod_{k=1}^r \bar{c}_k^{\nu_k}; \text{ e.g. } \frac{\bar{c}_{H_2O}^2}{\bar{c}_{H_2} \bar{c}_{O_2}} \right)$$

$$\sum_{k=1}^r \nu_k \mu_k^\ominus = \Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus \quad \Delta G^\ominus = -RT \cdot \ln K \quad \Rightarrow \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right)$$



jest rozważana jako przechodząca przez stan przejściowy  $C^\ddagger$ :



gdzie  $k^\ddagger$  jest częstością drgań w stanie przejściowym.

Przyrównując  $k^\ddagger h = kT$ , otrzymujemy

$$k^\ddagger = \kappa \frac{kT}{h}$$

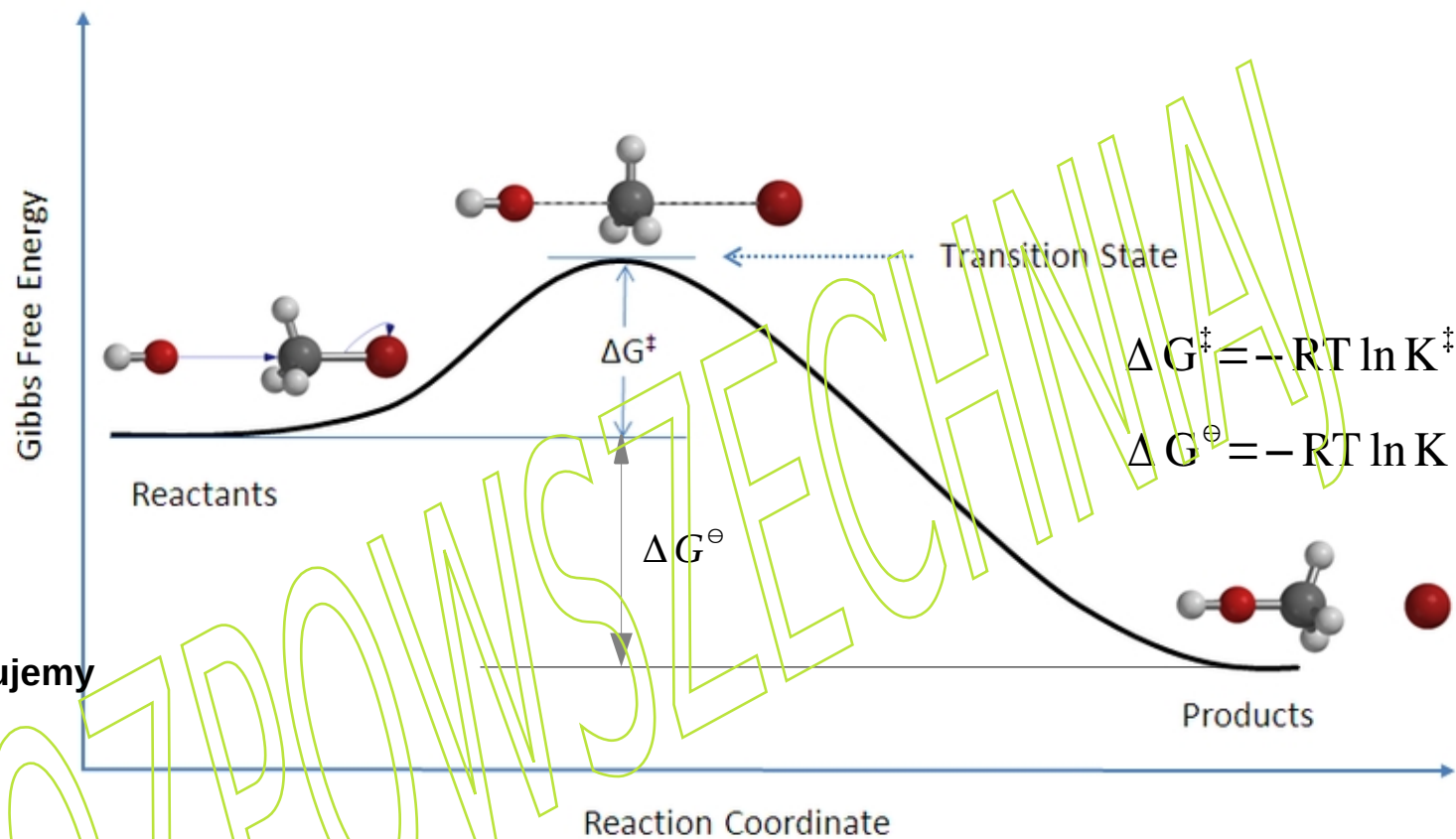
gdzie  $\kappa$  jest współczynnikiem transmisji.

Szybkość reakcji jest zdefiniowana wzorem:

$$v = k^\ddagger [C^\ddagger] = k_f [A][B]$$

$$k_f = \kappa \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Teoria stanu przejściowego (TST) wyjaśnia szybkość reakcji elementarnych reakcji chemicznych. Teoria zakłada szczególny rodzaj równowagi chemicznej (quasi-równowagi) między reagentami i aktywowanymi kompleksami stanu przejściowego.



$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

## Prawo rozkładu Boltzmann

Rozważamy układ s w równowadze termicznej z termostatem o temperaturze T (zasobnik energii, r), układ i termostat tworzą układ izolowany, którego całkowita energia,  $E_{\text{tot}}$ , jest stała. Jakie jest prawdopodobieństwo, że nasz układ będzie w stanie energetycznym  $E_s$ ?

$$E_{\text{tot}} = E_s + E_r \quad \frac{p(E_s^{(1)})}{p(E_s^{(2)})} = \frac{W_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(1)}) W_s(E_s^{(1)})}{W_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(2)}) W_s(E_s^{(2)})} \quad S = k_B \ln W \Rightarrow W = e^{S/k_B}$$

$W_r$  jest liczbą mikrostanów zbiornika dla danej energii.  $W_s$  jest liczbą mikrostanów układu s dla danej energii. Zakładamy tylko jeden mikrostan dla układu s ( $W_s=1$ , stan niezdegenerowany,  $W_s>1$  dla stanu zdegenerowanego).

$$\frac{W_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(1)})}{W_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(2)})} = \frac{e^{S_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(1)})/k_B}}{e^{S_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(2)})/k_B}} \quad E_s \ll E_{\text{tot}} \Rightarrow S_r(E_{\text{tot}} - E_s) \approx S_r(E_{\text{tot}}) - \frac{\partial S_r}{\partial E} E_s$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad \frac{p(E_s^{(1)})}{p(E_s^{(2)})} = \frac{e^{S_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(1)})/k_B}}{e^{S_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(2)})/k_B}} = \frac{e^{-E_s^{(1)}/k_B T}}{e^{-E_s^{(2)}/k_B T}} \quad p(E_s^{(i)}) = \frac{e^{-E_s^{(i)}/k_B T}}{\sum_j e^{-E_s^{(j)}/k_B T}}$$

Dla stanów zdegenerowanych układu s

$$p(E_s^{(i)}) = \frac{W_s(E_s^{(i)}) e^{-E_s^{(i)}/k_B T}}{\sum_j W_s(E_s^{(j)}) e^{-E_s^{(j)}/k_B T}}$$

## Prawo rozkładu Boltzmann-Gibbsa

Rozważmy układ s w równowadze z termostatem i zbiornikiem cząstek. Użyjmy metody z poprzedniego zadania, aby określić prawdopodobieństwo, że nasz układ będzie w stanie energetycznym  $E_s$  i będzie zawierał  $N_s$  cząstek.

$$E_{\text{tot}} = E_s + E_r \quad p(E_s^{(1)}, N_s^{(1)}) = \frac{W_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(1)}, N_{\text{tot}} - N_s^{(1)})}{W_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(2)}, N_{\text{tot}} - N_s^{(2)})} \quad S = k_B \ln W \Rightarrow W = e^{S/k_B}$$

$$N_{\text{tot}} = N_s + N_r$$

$$\frac{W_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(1)}, N_{\text{tot}} - N_s^{(1)})}{W_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(2)}, N_{\text{tot}} - N_s^{(2)})} = \frac{e^{S_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(1)}, N_{\text{tot}} - N_s^{(1)})/k_B}}{e^{S_r(E_{\text{tot}} - E_s^{(2)}, N_{\text{tot}} - N_s^{(2)})/k_B}}$$

$$E_s \ll E_{\text{tot}} \wedge N_s \ll N_{\text{tot}} \Rightarrow S_r(E_{\text{tot}} - E_s, N_{\text{tot}} - N_s) \approx S_R(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - \left(\frac{\partial S_r}{\partial E}\right)_N E_s - \left(\frac{\partial S_r}{\partial N}\right)_E N_s$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{p(E_s^{(1)}, N_s^{(1)})}{p(E_s^{(2)}, N_s^{(2)})} = \frac{e^{-(E_s^{(1)} - \mu N_s^{(1)})/k_B T}}{e^{-(E_s^{(2)} - \mu N_s^{(2)})/k_B T}}$$

$$p(E_s^{(i)}, N_s^{(i)}) = \frac{e^{-(E_s^{(i)} - \mu N_s^{(i)})/k_B T}}{\sum_j e^{-(E_s^{(j)} - \mu N_s^{(j)})/k_B T}}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T}$$