

# Wybrane Zagadnienia Biofizyki Molekularnej

(1100-5BM15)

**Jan M. Antosiewicz**

**Zakład Biofizyki  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki**

## **WKŁAD 6**

**23 października, 2024**

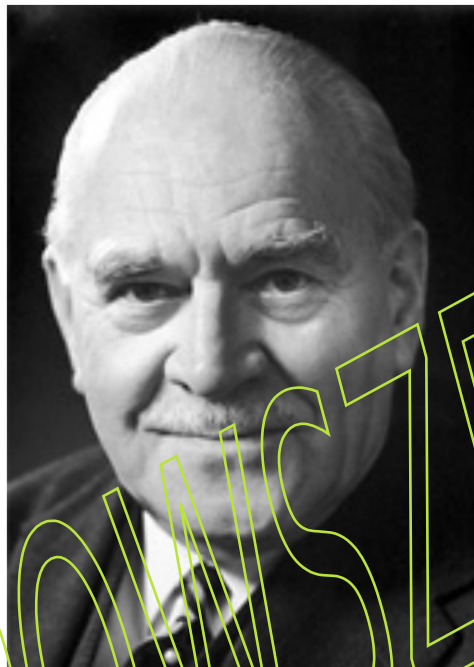
**Kinetyka biomolekularna  
(teoria - część 1)**

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

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



Manfred Eigen



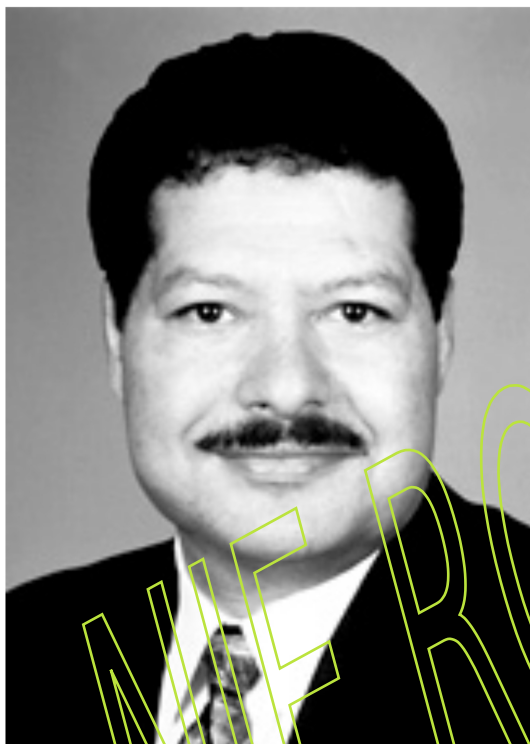
Ronald George  
Wreyford Norrish



George Porter

**Nagroda Nobla w dziedzinie chemii w roku 1967 została podzielona, połowa przyznana Manfredowi Eigenowi, druga połowa wspólnie Ronaldowi George'owi Wreyfordowi Norrishowi i George'owi Porterowi „za badania nad niezwykle szybkimi reakcjami chemicznymi, zachodzącymi w wyniku zakłócenia równowagi za pomocą bardzo krótkich impulsów energia”.**

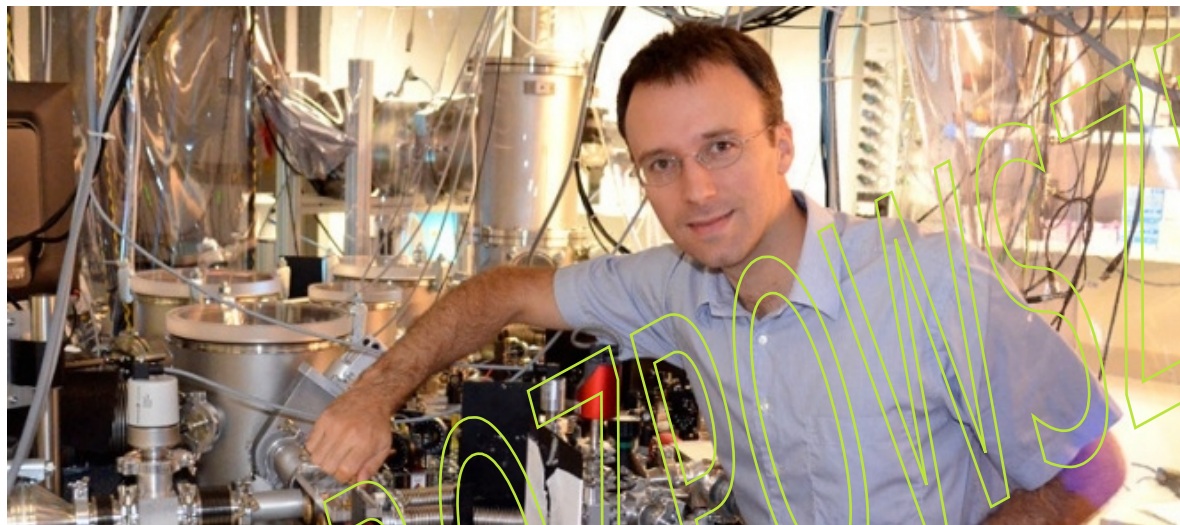
**Eigen pracujący w Niemczech opracował techniki, które stały się znane jako skok temperatury i skok ciśnienia. Norrish i Porter, pracując razem w Anglii, opracowali technikę fotolizy błyskowej.**



Ahmed H. Zewail

**Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii w 1999 roku przyznano Ahmedowi Zewailowi „za badania stanów przejściowych reakcji chemicznych przy użyciu spektroskopii femtosekundowej”. Zewail był w stanie obserwować ruch atomów i w ten sposób wizualizować stany przejściowe na poziomie molekularnym. Obserwowanie dynamiki pojedynczych elektronów było wówczas jeszcze marzeniem.**

**Dzięki najnowszym osiągnięciom technologii laserowej i intensywnym badaniom w dziedzinie spektroskopii attosekundowej prof. Hans Jakob Wörner z Laboratorium Chemii Fizycznej ETH Zurich wraz z kolegami z Kanady i Francji był w stanie zarejestrować ruch elektronów podczas pełnej reakcji chemicznej [Science, 334:208-212 (2011)].**



**Głównym obszarem badań prof. dr Hansa Jakoba Wörnera (ETH Zürich) jest ultraszybka spektroskopia cząsteczek z rozdzielczością czasową wynoszącą attosekundę ( $1\text{as} = 10^{-18}\text{ s}$ ) oraz rozwój nowych metod eksperymentalnych w celu scharakteryzowania struktury i dynamiki powłok walencyjnych cząsteczek.**

**Nature Reviews Physics, 1:144-155 (2019)**

**Attosecond imaging of molecules using high harmonic spectroscopy**

**Peng Peng, Claude Marceau and David M. Villeneuve**

**Dostępność źródeł światła ultrafioletowego lub miękkiego promieniowania rentgenowskiego o czasie trwania attosekundy otworzyła nowe pola badań w fizyce atomowej i molekularnej. Impulsy te mogą mieć długość zaledwie 50 as i być wystarczająco szybkie, aby zamrozić ruch elektronów w cząsteczkach, określić sposób, w jaki elektrony zmieniają położenia po usunięciu jednego z nich i zbadać korelacje elektron-elektron.**

**Migrację ładunku w cząsteczkach można zaobserwować z rozdzielczością poniżej femtosekundy.**



# Relaxation methods

Słowo **relaksacja** zostało pierwotnie zastosowane do procesu molekularnego przez angielskiego fizyka Jamesa Clerka Maxwella. W pracy "O dynamicznej teorii gazów", którą przedstawił w 1866 r., Maxwell odniósł się do czasu wymaganego, aby siła sprężystości wytwarzana podczas odkształcania płynów zmniejszyła się do  $1/e$  początkowej wartości ( $e$  jest podstawą układu logarytmu naturalnego). Nazwał ten czas „czasem relaksacji” siły sprężystości.

W metodach relaksacyjnych roztwór badanych cząsteczek poddawany jest nagłej zmianie intensywnej zmiennej termodynamicznej i śledzi się dojście układu do równowagi termodynamicznej przy pomocy odpowiedniej aparatury.

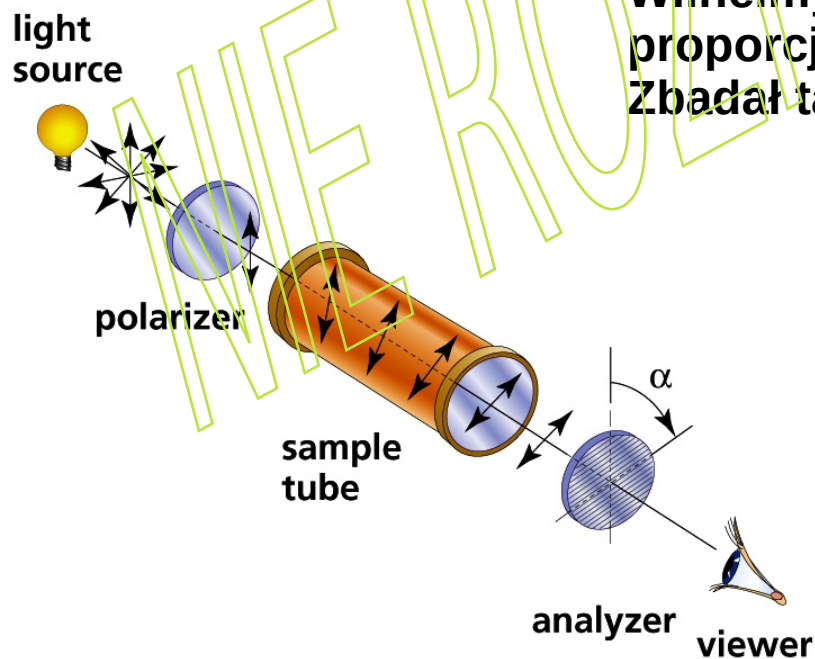




<http://ilblogdellasci.wordpress.com/>

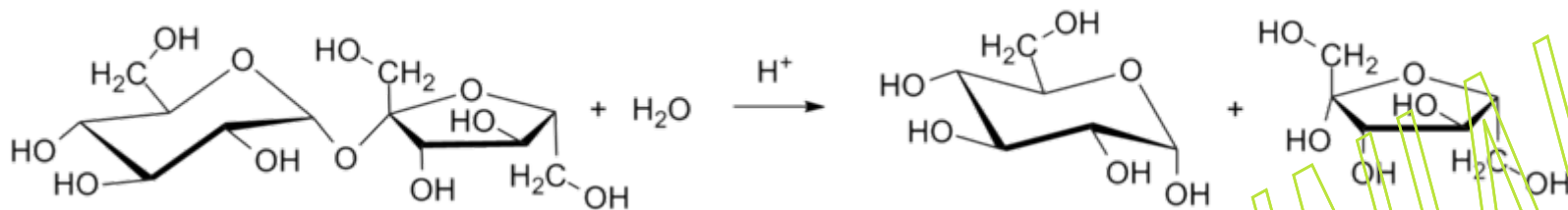
Ludwig Ferdinand Wilhelmy, niemiecki naukowiec, któremu zwykle przypisuje się opublikowanie pierwszego badania ilościowego z zakresu kinetyki chemicznej (1850). Prace Wilhelmy'ego w dziedzinie kinetyki chemicznej dotyczyły katalizowanej kwasem konwersji roztworu sacharozy w mieszaninę fruktozy i glukozy w stosunku 1:1. Reakcję tę śledził za pomocą polarymetru. Napisał równanie różniczkowe opisujące reakcję, scałkował je i wykorzystał do interpretacji eksperymentu [Wilhelmy, Ludwig (1850). "Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet (Prawo, według którego zachodzi działanie kwasów na cukier trzcinowy)". Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 81: 413–433.]

Wilhelmy stwierdził, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia sacharozy i obecnego kwasu. Zbadał także wpływ temperatury na reakcję.

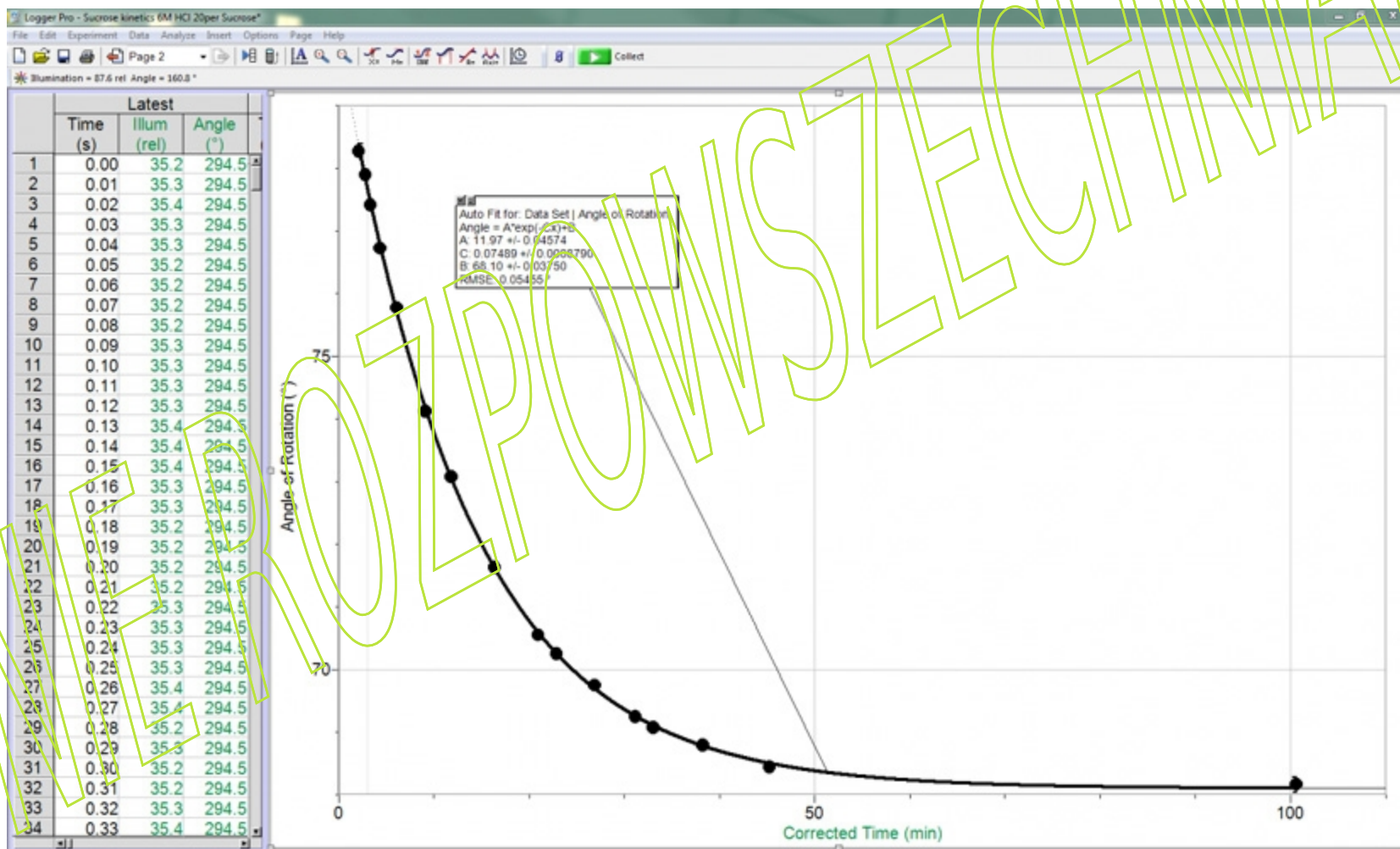


[http://en.wikipedia.org/wiki/Ludwig\\_Wilhelmy](http://en.wikipedia.org/wiki/Ludwig_Wilhelmy)

Polarymetr to przyrząd naukowy służący do pomiaru kąta obrotu spowodowanego przejściem spolaryzowanego światła przez substancję optycznie czynną (<http://www.tadjhizyaran.org>).



<http://en.wikipedia.org>



Krzywa kinetyczna i pojedyncze dopasowanie wykładnicze dla reakcji inwersji sacharozy katalizowanej przez HCl.



## Schallausbreitung in teilweise dissoziierten Gasen.

Von A. EINSTEIN.

Während unsere Kenntnis von dem chemischen Gleichgewicht von Gasen weit vorgeschritten ist, besitzen wir über die Reaktionsgeschwindigkeit von Gasreaktionen nur unzureichende Kenntnisse. Eine besonders große Schwierigkeit für die experimentelle Erforschung der Reaktionsgeschwindigkeiten liegt darin, daß letztere durch feste Wände katalytisch beeinflußt werden. Auch die hohe Temperatur, an welcher die meisten Gasreaktionen gebunden sind, macht Schwierigkeiten, nicht minder die zu erwartenden hohen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit. Es scheint mir nun, daß sich all diese Schwierigkeiten dadurch umgehen ließen, daß man die Reaktionsgeschwindigkeiten indirekt aus Untersuchungen über die Schallausbreitung in teilweise dissoziierten Gasen ermittelt.

Daß solche Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit dienen können, erkennt man aus folgender Überlegung. Ändert man das Volumen eines teilweise dissoziierten Gases adiabatisch so rasch, daß in der Zeit der Volumänderung praktisch keine merkliche chemische Umsetzung stattfinden kann, so verhält sich das Gas hierbei wie ein gewöhnliches Gemisch. Ändert man das Volumen dagegen so langsam, daß der Vorgang praktisch zur instanten chemischen Gleichgewichtszustand besteht, so wird die Abhängigkeit des Druckes von der Dichte eine andere sein, damit, daß die Kompressibilität des Gemisches geringer ist als im ersten Falle. Die Schallgeschwindigkeit wird also mit der Frequenz von einem Anfangswerte bis zu einem Grenzwert zunehmen müssen. Bei Frequenzen, die zwischen jenen beiden Extremen liegen, wird die Reaktion hinter der Verdichtung zurückbleiben, d. h. die Art der Dichtezurückbleiben der Druckkurve gegenüber der Kurve der Dichtigkeit unter Verwandelung von mechanischer Arbeit in Wärme stattfindet. Im folgenden sind vorläufig nur eine theoretische Untersuchung der Schallausbreitung in einem teilweise dissoziierten Gase gegeben, wo-

**Najwcześniejsza sugestia efektu relaksacji chemicznej zawarta jest w rozprawie (Berlin, 1910) opartej na badaniach kierowanych przez niemieckiego fizykochemika Walthera Nernsta. Pomiary propagacji dźwięku przez gazowy czterotlenek azotu, który dysocjuje na dwie cząsteczki dwutlenku azotu, skłoniły Nernsta do zasugerowania, że eksperymenty prowadzone przy częstotliwościach, przy których reakcja dysocjacji nie jest w stanie nadążać za zmianami temperatury i ciśnienia zachodzącymi w fali dźwiękowej umożliwiłoby ocenę szybkości dysocjacji. Dziesięć lat później na posiedzeniu Pruskiej Akademii Nauk Albert Einstein przedstawił artykuł, w którym opisał różne teoretyczne aspekty tego efektu relaksacji.**

<http://www.britannica.com/>



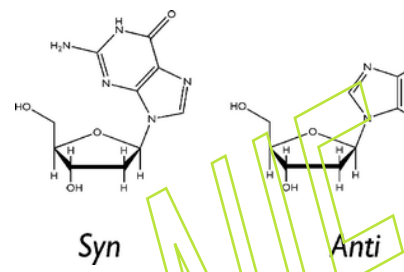
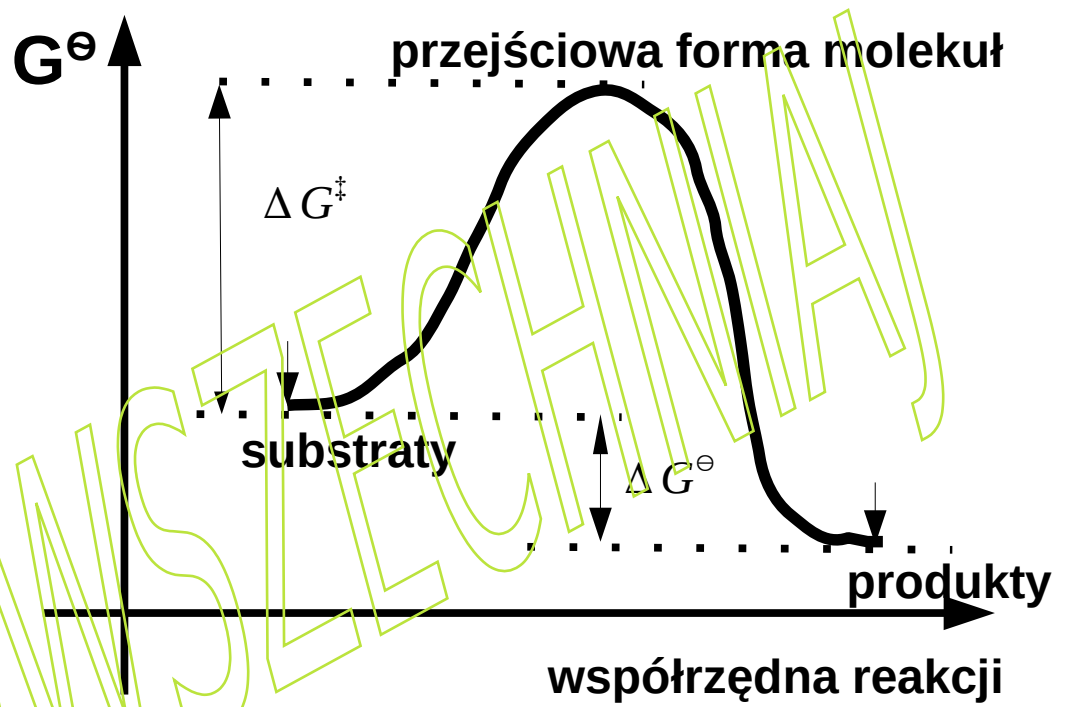
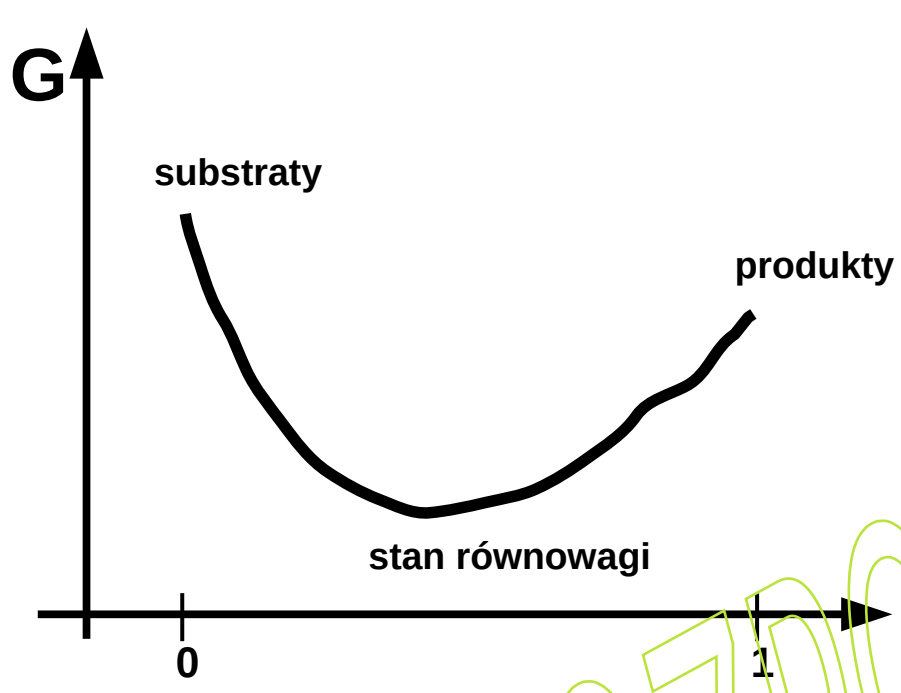


Relaksacja chemiczna czterotlenku azotu jest łatwa do wizualizacji i ilustruje ona zasady wspólne dla wszystkich zjawisk relaksacji. Czterotlenek azotu (wzór  $N_2O_4$ ; zwany także czterotlenkiem diazotu) w rzeczywistości jest dimerem (cząsteczka utworzona z dwóch podobnych składników zwanych monomerami), który dysocjuje na dwie cząsteczki dwutlenku azotu (wzór  $NO_2$ ). **Monomer i dimer można łatwo rozróżnić: pierwszy to brązowy gaz; ten drugi jest bezbarwnym gazem.**

Produkt i reagenty istnieją w równowadze, reprezentowanej przez odwracalną reakcję:



W temperaturze otoczenia (pokojowej) i pod ciśnieniem atmosferycznym około 80 procent cząsteczek w mieszaninie to dimery, a pozostałe cząsteczki to monomery. Rozkład cząsteczek pomiędzy obiema formami pozostaje niezmienny, dopóki temperatura i ciśnienie utrzymują się na stałym poziomie. Kiedy jednak system zostaje zakłócony przez nagłą zmianę temperatury lub ciśnienia, gazy ostatecznie osiągną nowe stężenia równowagowe, dostosowane do nowych warunków. Jeśli warunki zewnętrzne ulegną zmianie, wówczas stosunek monomerów do dimerów przyjmie nową wartość. Zależność równowagi od ciśnienia jest intuicyjnie zrozumiała w następujący sposób: w dobrym przybliżeniu objętość zajmowana przez gaz przy danym ciśnieniu i temperaturze zależy bezpośrednio od liczby cząsteczek gazu. Dysocjacja jednej cząsteczki czterotlenku azotu na dwie cząsteczki dwutlenku azotu powoduje ekspansję gazu – podwojenie cząsteczek – czemu przeciwdziała ciśnienie zewnętrzne. Jeśli ciśnienie zewnętrzne zostanie zwiększone, system działa w celu złagodzenia naprężenia poprzez zmniejszenie jego objętości – tj. poprzez łączenie monomerów w celu utworzenia dimerów, a tym samym zmniejszenie liczby cząsteczek. Równowaga przesuwana się na korzyść dimerów pod zwiększonym ciśnieniem i na korzyść monomerów pod obniżonym ciśnieniem. Przy każdym stałym ciśnieniu stosunek obu form ostatecznie staje się stały.



David Zwicker i współp.,  
Nature Physics,  
13:408-414, 2017

$$\frac{s_{\rightarrow}}{s_{\leftarrow}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

$s_{\rightarrow}$  strumień reakcji wprost

$s_{\leftarrow}$  strumień reakcji odwrotnej

$\Delta G$  zmiana chemicznej energii swobodnej związana z zajściem reakcji wprost

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\theta}}{RT}\right)$$

$$k \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)$$

$R = 8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = k_b N_A$

$k_b = 1.3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$



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

“Praca Carnota została wskrzeszona przez dwóch termodynamików kolejnego pokolenia, Rudolfa Clausiusa i Williama Thomsona (późniejszego Lorda Kelvina).”

“W 1865 roku Clausius ostatecznie doszedł do wniosku, że termodynamika powinna opierać się na dwóch koncepcjach: energii i entropii. To była właśnie wskazówka potrzebna termodynamikowi trzeciego pokolenia, Willardowi Gibbsowi, który przekształcił obraz entropii energii Clausiusa w teorię równowagi o ogromnym 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 o zasadach równowagi z 1875 roku.

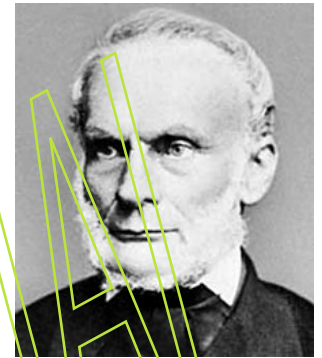
ON THE EQUILIBRIUM OF HETEROGENEOUS SUBSTANCES.

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

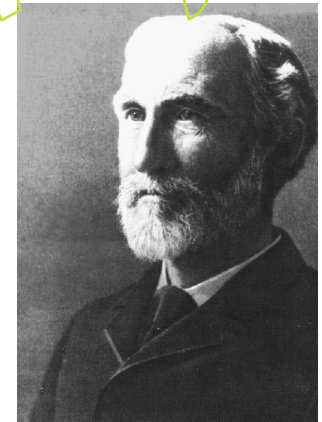
“Die Energie der Welt ist constant.  
Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.”  
CLAUSIUS.\*

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.

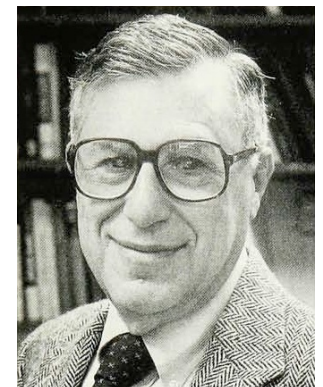
Herbert B. Callen (1919-1993) amerykański fizyk specjalizujący się w termodynamice i mechanice statystycznej. Był autorem klasycznego podręcznika **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**, opublikowany w dwóch wydaniach (1960, 1985). Książka Callena wprowadziła postulacyjne sformułowanie termodynamiki, analogiczne do postulacyjnego sformułowania mechaniki kwantowej.



Rudolf Clausius (1822-1888)

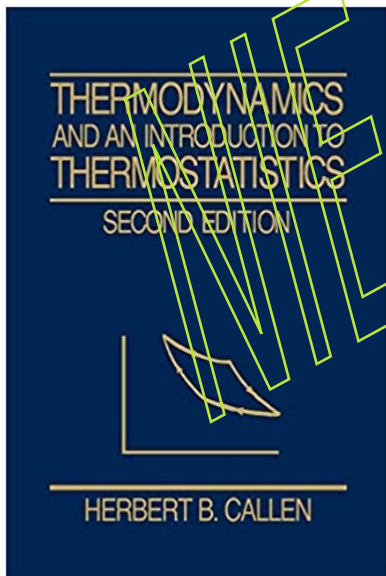


J. Willard Gibbs (1839-1903)



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

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$





SURROUNDINGS

zmiennie niezależne

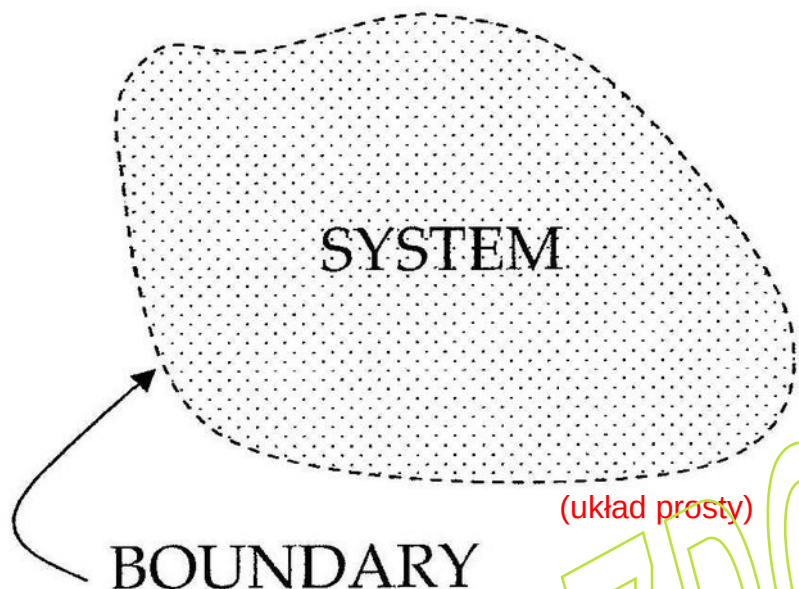
$$U, V, N_1, N_2, \dots, N_r$$

relacja fundamentalna – reprezentacja entropowa

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

relacja fundamentalna – reprezentacja energii wewnętrznej

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



(układ prosty)

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

definicje:

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

temperatura

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

ciśnienie

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

potencjał chemiczny  
*j*-tego składnika

## RÓWNANIA STANU

Temperatura, ciśnienie i potencjały chemiczne są cząstkowymi pochodnymi równania podstawowego  $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$  względem zmiennych ekstensywnych  $S, V, N_1, \dots, N_r$ , i same są funkcjami tych zmiennych (nazywane są funkcjami stanu):

$$\begin{aligned}T &= T(S, V, N_1, \dots, N_r) \\p &= p(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ \mu_j &= \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r)\end{aligned}$$

Funkcje stanu są funkcjami jednorodnymi stopnia 0 parametrów ekstensywnych  $S, V, N_1, \dots$ , np:

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

Relacje fundamentalne, jak  $U=U(S, V, N_1, \dots)$  są jednorodnymi funkcjami stopnia 1 parametrów ekstensywnych:

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

## ENTROPOWE PARAMETRY INTENSYWNE

Relacja fundamentalna w reprezentacji entropowej:

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

Jej różniczna pierwszego rzędu:

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

Wykorzystując związki między pochodnymi cząstkowymi, można wykazać że:

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

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

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



# Entropia i wymiana energii w postaci ciepła

Korzystając z definicji parametrów intensywnych, możemy napisać:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{j=1} \mu_j dN_j$$

Definicja  $T$  jest zgodna z ludzkimi zmysłami, definicja  $p$  zgadza się z jego definicją w mechanice;  $-p dV$  jest elementarną pracą mechaniczną w procesie kwazistatycznym ( $-p dV \equiv \underline{d}W_M$ ).

Gdy liczba moli składników chemicznych jest stała, możemy napisać

$$T dS = dU - \underline{d}W_M$$

Porównanie ze zwykłym wyrażeniem pierwszej zasady termodynamiki

$$\underline{d}Q = dU - \underline{d}W_M$$

Wnioskujemy, że  $T dS$  jest energią wymienioną na sposób ciepła:  $\underline{d}Q = T dS$

Ponadto,  $\sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$  definiuje zmianę energii wewnętrznej  $U$  na sposób elementarnej “pracy chemicznej”

w procesie kwazistatycznym:  $dU = \underline{d}Q + \underline{d}W_M + \underline{d}W_c$

**Z równania**

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

widzimy, że wymiar temperatury jest równy wymiarowi energii podzielonemu przez wymiar entropii. Wymiar entropii może być wybrany dowolnie, historycznie ten wybór był taki, że entropia jest wielkością bezwymiarową. Zatem temperatura ma ten sam wymiar co energia, ale jest mierzona w różnych jednostkach. Wymiarem energii i temperatury jest [masa·(długość)<sup>2</sup>/(czas)<sup>2</sup>].

**Jednostki energii to dżul, erg, kaloria itp.**

**Jednostkami temperatury są stopnie Celsjusza (C), stopnie Kelvina (K) itp.**

**Jednostką entropii jest 1 e.u. = 1 kal/K**

**Zmiana temperatury o jeden kelwin i zmiana o jeden dżul oznaczają różne ilości tego samego. Stosunek dżula do kelwina nazywany jest stałą Boltzmann,**

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K} = 3.31 \times 10^{-24} \text{ e.u.}$$

**Zatem,  $k_B T$  ma sens energii.**

**Wzór Boltzmann na entropię: jeśli  $W$  jest liczbą mikrostanów odpowiadających danemu makrostanowi, to:**

$$S = k_B \ln W$$

**Entropia układu złożonego jest funkcją addytywną entropii jego składników (układy proste):**

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)};$$

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

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

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





$T^{(1)}$

$T^{(2)}$

Układ złożony składa się z dwóch prostych układów 1 i 2. W chwili  $t=0$  ściana otaczająca układ 2 zmienia się z izolacyjnej w diatermiczną.



$T_f$

$T_f$

Końcowy stan równowagi charakteryzuje się równymi temperaturami 1 i 2.

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

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

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

⇓

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

Niech:

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

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

Po zamianie 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 (siły) i strumienia sprzężonego (odpowiedzi na istnienie siły).

**Warunki równowagi dla niektórych innych zmian ograniczeń wewnętrznych:**

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

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

**W przypadku przepływu materii następuje on z podukładu o wyższym potencjale chemicznym przenoszonej substancji do podukładu, w którym potencjał chemiczny tej substancji jest niższy:**

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



# Twierdzenie Eulera dla funkcji jednorodnych

Definicja jednorodnej funkcji stopnia k:

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

Wyznaczamy pochodną obu stron względem  $\lambda$ . Najpierw zmieimy 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 liczymy 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 dla funkcji jednorodnych, cd.

Zatem mamy:

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

Powyższy związek jest prawdziwy dla  $\lambda=1$ :

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

(Twierdzenie Eulera dla funkcji jednorodnych stopnia k). For  $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$

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

Stąd:

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

(Równanie Eulera). W reprezentacji entropowej:  $S(U, V, N_1, \dots, N_r) = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} N_i$

# Potencjały termodynamiczne

Zaczynamy od wyrażenia na energię wewnętrzną  $U$  i wykonujemy trzy kolejne odejmowania:

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i$$

$$U - (-pV) = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i - (-pV) = TS + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i \equiv H$$

$$U - TS = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i - TS = -pV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i \equiv F$$

$$U - (TS - pV) = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i - (TS - pV) = \sum_{i=1}^r \mu_i N_i \equiv G$$

Wprowadzając  $N = \sum_{j=1}^r N_j$  mamy  $\frac{G}{N} = \sum_{j=1}^r \mu_j x_j$ , dla układu jednoskładnikowego:  $\frac{G}{N} = \mu$

# Pierwsze różniczki potencjałów termodynamicznych

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

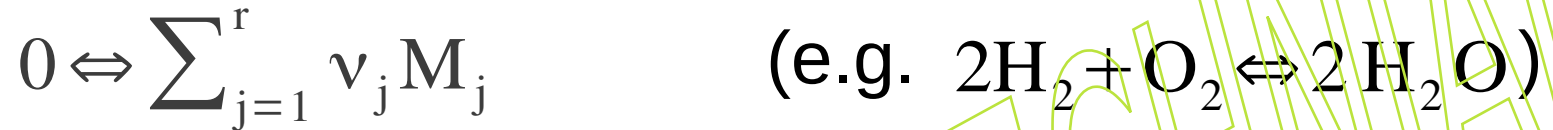
$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp = T dS - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i + p dV + V dp \\ &= T dS + V dp + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT = T dS - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i - T dS - S dT \\ &= -S dT - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dG &= dU - T dS - S dT + p dV + V dp = T dS - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i - T dS \\ &\quad - S dT + p dV + V dp = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \end{aligned}$$



## Równowga chemiczna



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

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

powinowactwo chemiczne

$\xi$  – współrzędna reakcji (postęp reakcji, stopień reakcji).

Równowga chemiczna przy stałej T, p:

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