

Biofizică

CURS 3

Noțiuni de termodinamica sistemelor vii (principii, funcții termodinamice
termodinamica proceselor biologice, metabolism, aplicații)

Termodinamică

Termodinamica este o ramură a fizicii care analizează mișcarea termică a materiei precum și trecerea acesteia în alte forme de mișcare

Termodinamică

Energia

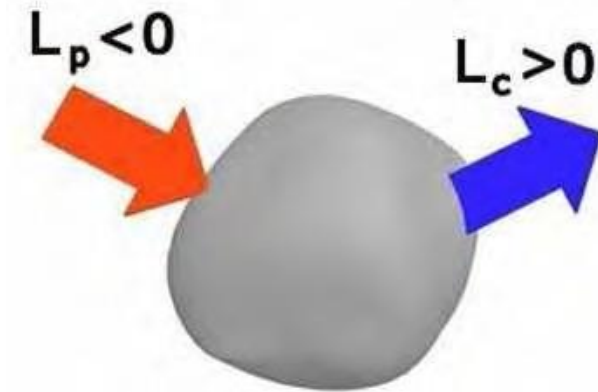
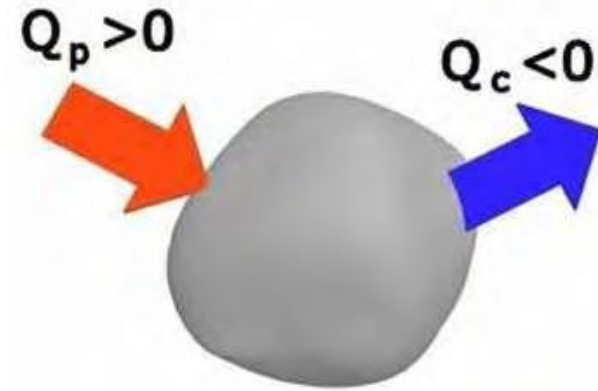
capacitatea unui sistem de a efectua lucru mecanic

- **tipuri de energie:**
 - energie cinetică (mecanică)
 - energie termică (temperatura este măsura energiei termice)
 - energie chimică
 - energie electromagnetică
 - energie potențială
- **forme de schimb de energie**
 - Căldura Q
 - Lucrul mecanic L

Termodinamică

Schimb de energie

- Căldura Q – mișcări dezordonate
- Lucrul mecanic L – mișcări ordonate



Termodinamică

Un sistem termodinamic reprezintă o colecție de elemente între care există anumite relații și/sau interacții

deschise, care pot schimba atât substanță cât și energie cu mediul înconjurător

închise, care nu schimbă substanță cu mediul extern, putând schimba însă energie sub forma de căldură sau lucru mecanic;

adiabatice, care schimbă, cu mediul înconjurător energie numai sub forma de lucru mecanic, nepermițându-se schimbul de căldură

izolate, care nu schimbă nici substanță nici energie cu mediul înconjurător;

Termodinamică

- *stare*:

totalitatea proprietatilor (parametrilor) sistemului la un anumit moment

- de echilibru
- de neechilibru

- *transformare (proces)*:

trecerea sistemului dintr-o stare de echilibru in alta stare de echilibru

- reversibila ($i \leftrightarrow f$)
- ireversibila ($i \rightarrow f$)

Termodinamică

Procese termodinamice

– reversibile

- sunt procese cvasistatice
- în orice moment sistemul este în echilibru
- la schimbarea semnului de variație a parametrilor termodinamici sistemul evoluează de la starea finală spre starea inițială pe același drum

– ireversibile

- procese necvasistatice
- nu pot decurge de la sine în sens invers

– ciclice:

- starea finală coincide cu starea inițială

Termodinamică

- Proces izocor ($V = \text{constant}$)
- Proces izobar ($p = \text{constant}$)
- Proces izoterm ($T = \text{const.}$)

Procese biologice: izoterm - izobare

Termodinamică

Parametri termodinamici

În funcție de întinderea sistemului

- extensivi (depind de marimea sistemului)

V, m, N, n, U

- intensivi (nu depind de marimea sistemului):

p, T

În funcție de mediu

- externi (depind de mediul extern):

- interni (nu depind de mediul extern):

Termodinamică

Mărimi de stare

***U - Energia internă** este suma energiilor tuturor componentelor sistemului; este o funcție de stare a sistemului.*

depinde doar de starea sistemului:

$$U = \frac{i}{2} \nu RT$$

gaz ideal

i=3 (monoatomic)

i=5 (biatomic)

i=6 (poliatomic)

Termodinamică

Marimi de proces

schimbate cu mediul la trecerea sistemului dintr-o stare în alta

- **Lucrul mecanic (de expansiune)**

$$dL = pdV$$

- **Caldura**

$$dQ > 0 \text{ (primita)}$$

$$dQ < 0 \text{ (cedata)}$$

Convenție: lucrul mecanic este pozitiv dacă este efectuat de sistem și negativ dacă este efectuat de mediul înconjurător asupra sistemului, iar căldura este pozitivă dacă este primită de sistem și negativă dacă este cedată de către acesta

Termodinamică

Principiul zero al termodinamicii

Două sisteme aflate în echilibru termodinamic cu al treilea, vor fi în echilibru termodinamic și între ele

Termodinamică

Principiul I

(Legea transformării și conservării energiei)

variația de ***energie internă*** a unui sistem este diferența între **căldura** primită de sistem și **lucrul mecanic** efectuat

$$\Delta U = Q - L$$

Convenție: lucrul mecanic este pozitiv dacă este efectuat de sistem și negativ dacă este efectuat de mediul înconjurător asupra sistemului, iar căldura este pozitivă dacă este primită de sistem și negativă dacă este cedată de către acesta

Termodinamică

energie primita = - energie cedata
[mediu \rightarrow (+) sistem \rightarrow (-) mediu]

*un sistem nu poate primi sau ceda în același timp
și caldură și lucru mecanic*

\rightarrow Q primit L cedat

$$\rightarrow \Delta U = Q - L$$

Q cedat L primit

Termodinamică

Principiul II

- Imposibilitatea realizării unui *perpetuum mobile* de speța a II-a
- Stabilește direcția de evoluție a proceselor naturale
- Imposibilitatea transformării integrale a cantității de căldură în lucru mecanic de către o mașină termică

Termodinamică

Principiul II

entropie S

$$dS \equiv \frac{dQ_{rev}}{T}$$

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

$$S = k_B \ln W$$

unde W este probabilitatea de realizare a stării respective, iar k_B este constanta lui Boltzmann

parametru de stare (aditiv) care măsoară gradul de dezordine al unui sistem termodinamic

sensul de evoluție: ordonat \rightarrow dezordonat

$$dS > 0$$

Termodinamică

Evolutia sistemelor vii

- Dezordonat \rightarrow Ordonat:

$$dS_{\text{sistem}} < 0$$

- Sistemul viu cedeaza entropie mediului: $dS_{\text{mediu}} > 0$

- Entropia totala (sistem+mediu): $dS > 0$

$$dS_{\text{mediu}} > |dS_{\text{sistem}}|$$

Termodinamică

Entalpia H

$$H = U + pV$$

- Funcție de stare

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

Proces izobar

$$dH = dU + p \cdot dV$$

$$dH = \delta Q - pdV + p \cdot dV$$

$$dH = \delta Q$$

Într-o transformare la presiune constantă variația de entalpie este căldura primită (daca lucrul mecanic este dat doar de expansiune)

Termodinamică

Energia liberă (Helmholtz) F

$$F = U - TS$$

- Funcție de stare
- Capacitatea sistemului de a efectua lucru mecanic (in condiții *izoterme*)

$$dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT \qquad dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$dF \leq TdS - pdV - T \cdot dS - SdT \qquad \text{Proces izoterm, izocor}$$

$$dF \leq 0$$

Într-un proces spontan (la temp. și volum constant)
energia liberă Helmholtz scade

$$dF = \delta L$$

Variația de energie liberă Helmholtz este lucrul mecanic
maxim care apare într-un proces

Termodinamică

Energia liberă (Gibbs) G (entalpia liberă)

$$G = U - TS + pV$$

- Funcție de stare
- Capacitatea sistemului de a efectua lucru mecanic, altul decât cel de expansiune

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad \text{presiune și temperatură constante}$$

$$dG = \delta Q - \delta L - TdS + pdV \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$dG \leq TdS - pdV - TdS + pdV$$

$$dG \leq 0$$

proces spontan la presiune și temp. constante

$$dG = \delta L$$

lucrul mecanic maxim (altul decât cel de expansiune = $p\Delta V$)

Termodinamică

Alte tipuri de lucru mecanic:

$$dL = -pdV + dL'$$

dL' – altul decât cel datorat presiunii (expansiunii) (elastic, osmotic, electric, chimic etc.)

$$dL' = \sum_i X_i dx_i$$

X – forțe (elastică, tensiune superficială, potențial electric, potențial chimic)
 x – parametri (alungire, suprafață liberă, sarcină electrică, număr de moli)

Termodinamică

Potențialul chimic

Forța termodinamică: potențialul chimic

Parametrul termodinamic: numărul de moli

reprezintă modificarea în energia internă a unui sistem, atunci când sunt aduși un număr de n_i moli din specia i , iar restul parametrilor extensivi (volum, sarcină, alte specii chimice) ai sistemului sunt ținute constanți

$$L' = \mu \cdot dv$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a = \mu_0 + RT \ln fc$$

unde a este o mărime denumită *activitate chimică* (poate fi considerată ca o concentrație efectivă) iar μ_0 este o constantă denumită *potențial standard* depinzând de specia respectivă precum și de temperatură și presiune, f un coeficient; $f=1$ pentru soluții ideale