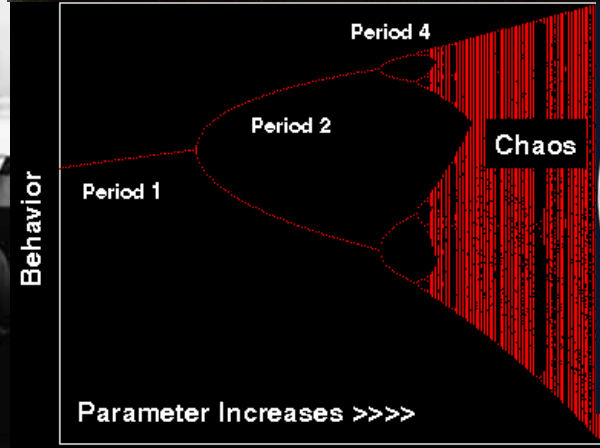
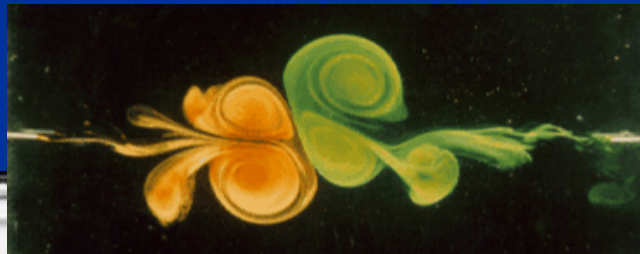


Přednášky z lékařské biofyziky

2011/2012 pro obor:

Nutriční terapeut

Ilya
Prigogine
* 1917



Termodynamika II

Termodynamické potenciály

- = stavové fce – vyjadřují energii sy
- Energie: míra schopnosti sy konat práci
- Stavová fce – **vnitřní energie U** k popisu sy nestačí,
protože schopnost sy konat práci je ovlivněna podmínkami, za kterých se práce koná.

Změna entropie

- Změna – nárůst entropie

(dle II.termodynamického zákona)

= kritérium samovolnosti termodynamických dějů = **kritérium samovolnosti dosažení termodynamické rovnováhy**

(pouze jen v izolovaných sy)!

Proto nutno zavést **stavové fce**

= termodynamické potenciály

- **Entalpie H**

- **Volná energie F**

- **Volná entalpie G = Gibbsova energie**

pro biologické procesy nejdůležitější!

Termodynamické procesy v živých sy probíhají prakticky vždy za konstantního tlaku a konstantní teploty = izobaricko – izotermické procesy, rozhodující jsou změny volné entalpie v jejich průběhu).

Entalpie (H)

- Aditivní stavová veličina, vhodná pro popis procesů za konstantního tlaku a objemu:

Př. Pokusu: zkumavka s konst. objemem za konst. (atmosferického) tlaku →

pokles entalpie = reakce exotermní

růst entalpie = reakce endotermní

$$H = U + p \cdot V$$

Volná energie (F)

= Helmholtzova energie (svého maxima dosahuje v rovnovážném stavu)

T – teplota

S - entropie

$$F = U - T \cdot S$$

Volná entalpie (G)

= Gibbsova energie = aditivní stavová veličina
(fce)

Při všech samovolně probíhajících chemických reakcích se hodnota volné entalpie (G) snižuje, v termodynamické rovnováze dosahuje svého minima!

$$G = H - T \cdot S \quad G = U + p \cdot V - T \cdot S$$



- Změna G
 - 1) udává směr chemických reakcí
 - 2) hybná síla chemických reakcí
(za konst. tlaku a teploty)

G roste = endergonní reakce

G klesá = exergonní reakce



Stavové fce:

- H (entalpie),
- F (volná energie),
- G (volná entalpie)

Při termodynamické rovnováze se nemění a **dosahují svého minima.**

- S (entropie)

Při termodynamické rovnováze **dosahuje svého maxima.**

Chemický potenciál

Procesy uvnitř termodynamického sy jsou chemické reakce →

- Chemický potenciál (μ) – je roven přírůstku vnitřní energie soustavy, vyvolané přidavkem jednoho molu látky při konstantní entropii a objemu, látkové množství ostatních složek sy se nemění.
- Chemický potenciál (μ) – je zobecněnou termodynamickou silou.

Chemická rovnováha, chemická práce.....

Termodynamika živých systémů

- Rovnovážná termodynamika (reversibilní děje)
- Nerovnovážná termodynamika (ireversibilní děje) – živé systémy
- *stacionární stav*

Lars Onsager (1903 – 1976)- fyz. chemik

„lineární nevratná termodynamika“ (jen některé nevratné děje, blízké stavu termodynamické rovnováhy).

Termodynamika živých systémů

- „Nelineární nevratná termodynamika“

Ilya Prigogine (1917)

Stavové funkce:

- 1) Definovatelné pro každou soustavu nebo její část, i když není v rovnováze (objem, látkové mn., hmotnost, vnitřní energie,.....)
- 2) Nejsou definovány pro nevratné procesy (tlak, entropie, teplota,....)

Postulát lokální rovnováhy

Produkce entropie

Vnitřní zdroj entropie = ireversibilní procesy
uvnitř systému

$$dS = dS_i + dS_e$$

Celková změna entropie – dS

dS_i – změna entropie způsobená nevratnými
procesy uvnitř systému (úměrná produkci
entropie)

dS_e – změna entropie spojená s výměnou tepla a
látky s okolím

Prigoginův princip stacionární stav

- Pro stavy nepříliš vzdálené od tmd. rovnováhy platí **Prigoginův princip**:
- *Při neměnicích se vnějších podmínkách otevřený systém spontánně spěje do stavu s minimální produkcí entropie.*
- Tento stav se nazývá stacionární stav (stav dynamické rovnováhy, resp. homeostáza v biologii).
- Není totožný se stavem „termodynamické rovnováhy“!!!!

Stacionární stav

stav ustálený (steady state)“

v otevřeném systému (teplota, látkové složení, rychlost chemických reakcí) konstantní, ale systém sám koná práci ve smyslu trvale probíhající přeměny energie.

- plamen svíčky
- fermentor (biotechnologie)

Podle Prigoginova principu se v otevřeném systému ustavuje takový stacionární stav, který produkuje nejmenší množství entropie. Živé systémy se „snaží“ udržet stacionární stav mechanismy homeostasy

Homeostáza

Homeostáze nebo také homeostáza

(z řec. *homoios*, stejný, a *stasis*, trvání, stání)

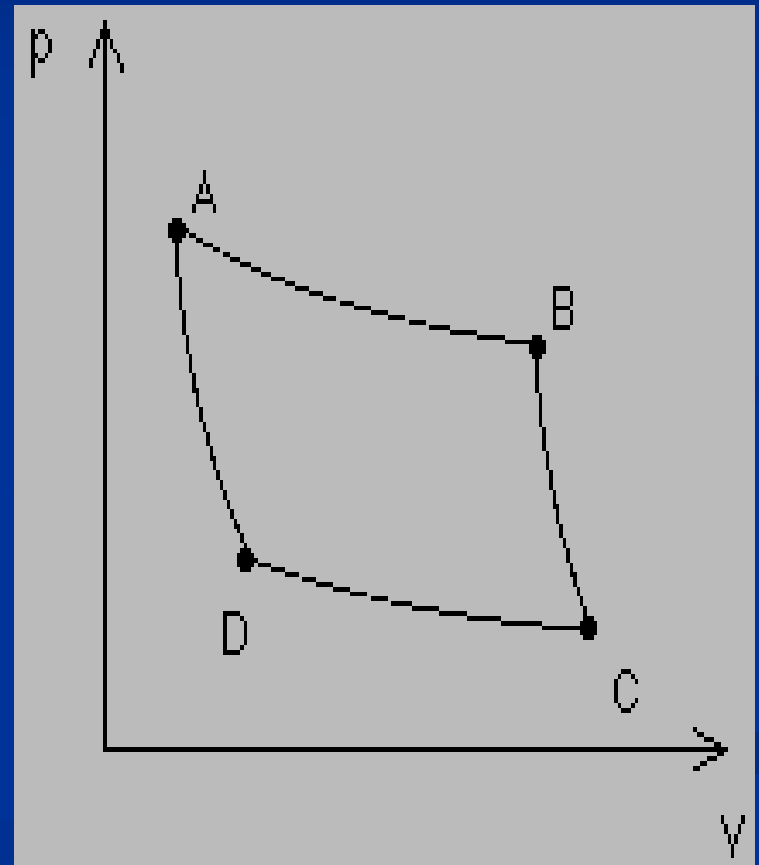
- Samočinné udržování hodnoty nějaké veličiny na přibližně stejné hodnotě.
- U živých organismů je to schopnost udržovat stabilní vnitřní prostředí, které je nezbytnou podmínkou jejich fungování a existence, i když se vnější podmínky mění. Příkladem organické homeostáze je udržování tělesné teploty nebo acidobazické rovnováhy u homoiotermních organismů.
- Kyberneticky se homeostáze vysvětluje jako záporná zpětná vazba, která na základě chybového signálu redukuje odchylky od normativní, správné hodnoty. Zařízení nebo systém, který takto funguje, se nazývá **homeostat**.
- Koncept homeostáze v biologii popsal a publikoval francouzský fyziolog Claude Bernard roku 1865, pojem pochází od amerického fyziologa W. B. Cannona (1932).



- Pokud se entropie procesu zvyšuje, je tento proces nevratný (ireverzibilní). Pokud zůstává konstantní, je tento proces vratný (reverzibilní), jako např. u ideálního Carnotova kruhového děje.
- Celková entropie uzavřeného systému se nemůže nikdy zmenšit. V přírodě tedy všechny děje směřují do více neuspořádaného stavu. Stejně tak roste entropie ve vesmíru. Dle předpokladů L. Boltzmana se jeví jako nejpravděpodobnější konečný stav vyrovnání pohybových energií molekul. To znamená, že by se konečné hodnoty entropie ve vesmíru dosáhlo tehdy, kdyby se vyrovnaly veškeré teplotní rozdíly (tepelná smrt).

Carnotův cyklus

- **Carnotův cyklus** je vratný kruhový děj, který se skládá ze čtyř vratných procesů:
- 1. adiabatické stlačování (na obrázku úsek DA)
- 2. izotermické rozpínání při teplotě **ohřívače** T_2 (AB)
- 3. adiabatické rozpínání (BC)
- 4. izotermické stlačování při teplotě **chladiče** T_1 (CD)
- 5. pak se opakuje bod 1. a děj pokračuje dál



- Při **izotermickém rozpínání** je potřebné dodávat stroji teplo Q_2 (toto teplo se odebírá **ohříváči**) a při **izotermickém stlačování** se stroji odebírá teplo Q_1 (toto teplo se odevzdá **chladiči**).

Teplo dodané soustavě má podle dohody kladnou hodnotu a teplo odebrané soustavě má zápornou hodnotu.

Při **adiabatickém ději** se teplo nedodává, ani neodebírá, tj. **nedochází k tepelné výměně**.

Vnitřní energie bude mít po skončení cyklu opět počáteční hodnotu,
tedy:

celková změna vnitřní energie je během jednoho cyklu nulová.

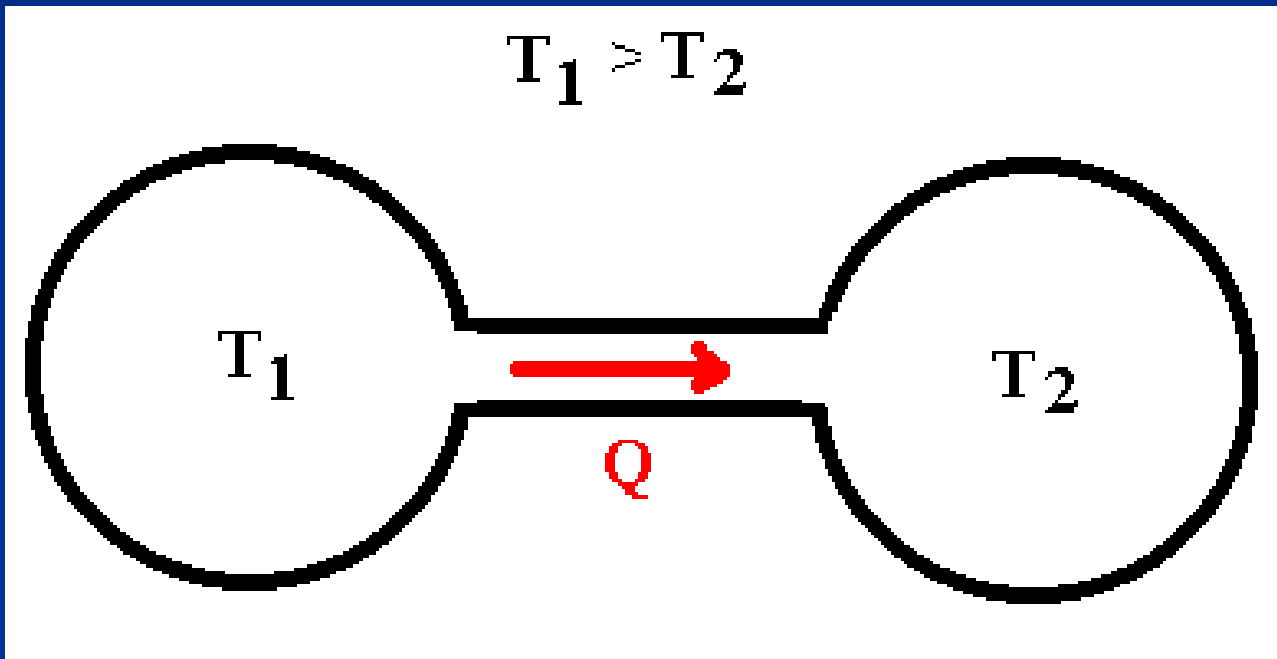
$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

Carnotův cyklus

- podle 1. termodynamického zákona se práce vykonaná strojem během jednoho Carnotova cyklu rovná :

$$W = Q_2 + Q_1$$

Rozdíl mezi rovnovážným a stacionárním stavem

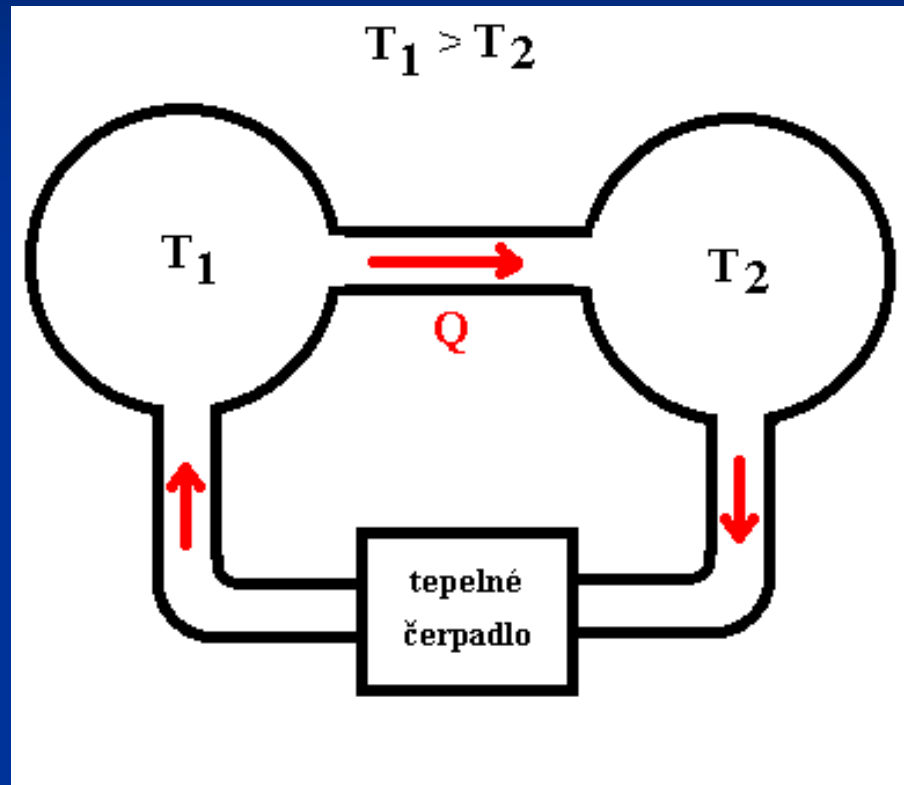


Lze udržet stav s rozdílnými teplotami v izolovaném systému?

Základní pojmy nerovnovážné termodynamiky živých systémů

- V nerovnovážných systémech existuje vnitřní zdroj entropie.
- Množství entropie vyprodukované v jednotkovém objemu za jednotku času se nazývá produkce entropie ■

Rozdíl mezi rovnovážným a stacionárním stavem



Rozdíl teplot lze udržet pouze v otevřeném systému s tepelnou pumpou, která spotřebovává energii.

Rozdíl mezi rovnovážným a stacionárním stavem

Zahřívání (T_1) x ochlazování (T_2) – trvalé!!!

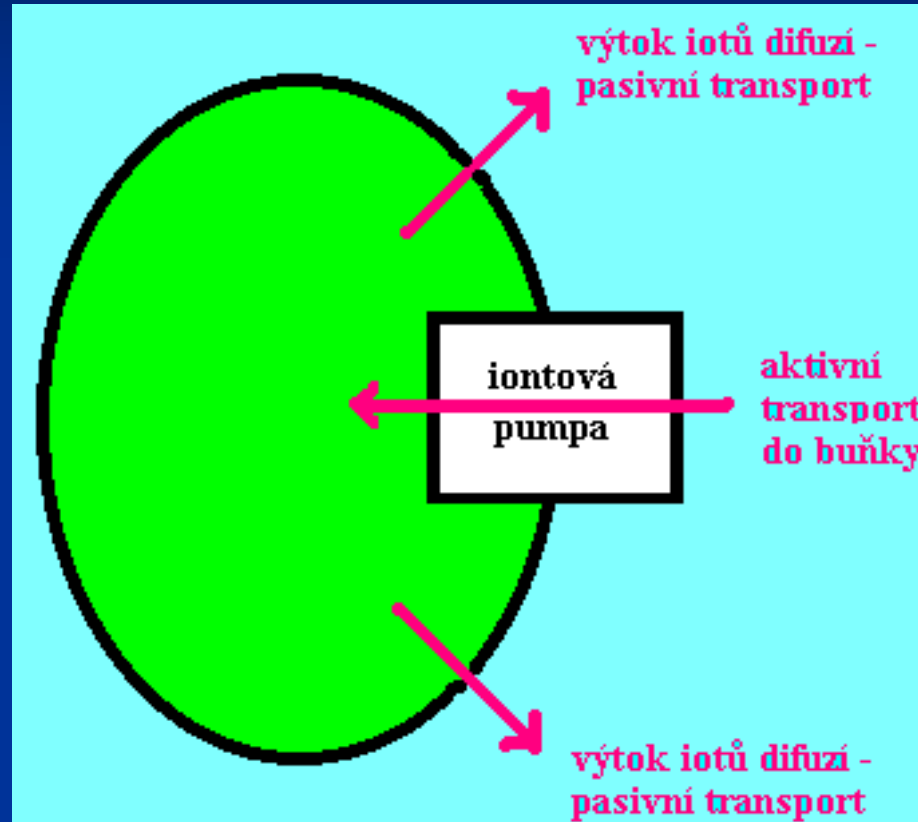
→ nerovnovážný termodynamický stav – gradient teploty, trvalé dodávání energie, tok tepla systémem.

Zastavení toku energie = návrat systému do rovnovážného stavu ($T_1 = T_2$)

Analogie: rozdíl koncentrace iontů na propustné membráně (iontová pumpa)

Stabilní gradient (konstantní, stacionární rozdíl teplot) = stacionární stav

Rozdíl mezi rovnovážným a stacionárním stavem



Iontová pumpa udržuje konstantní rozdíl v koncentracích iontů a spotřebovává energii.

Fluktuace a poruchové síly

Významné termíny popisující nerovnovážnou termodynamiku:

- Fluktuace - malé odchylky od rovnovážného nebo stacionárního stavu – mají vnitřní příčinu v náhodných procesech. Rovnovážný nebo stacionární stav = nejpravděpodobnější makrostav (statistický přístup)
- Podobně se projevují následky působení poruchových sil – malých zásahů do systému z vnějšku.

Le Chatelierův princip

- Zobecněný le Chatelierův princip:
- *V blízkosti stacionárního stavu vyvolávají fluktuace či poruchové síly takové toky látky a energie, že se jimi tyto fluktuace (účinky poruchových sil) likvidují = obnovení stacionárního stavu.*
- Kritický neboli bifurkační bod: systém vzdaluje od rovnováhy, v určitém okamžiku narazí na meze své stability a dosáhne **tzv. bifurkačního (čili větvicího) bodu**- systém pak může dosáhnout dvou či více stacionárních stavů

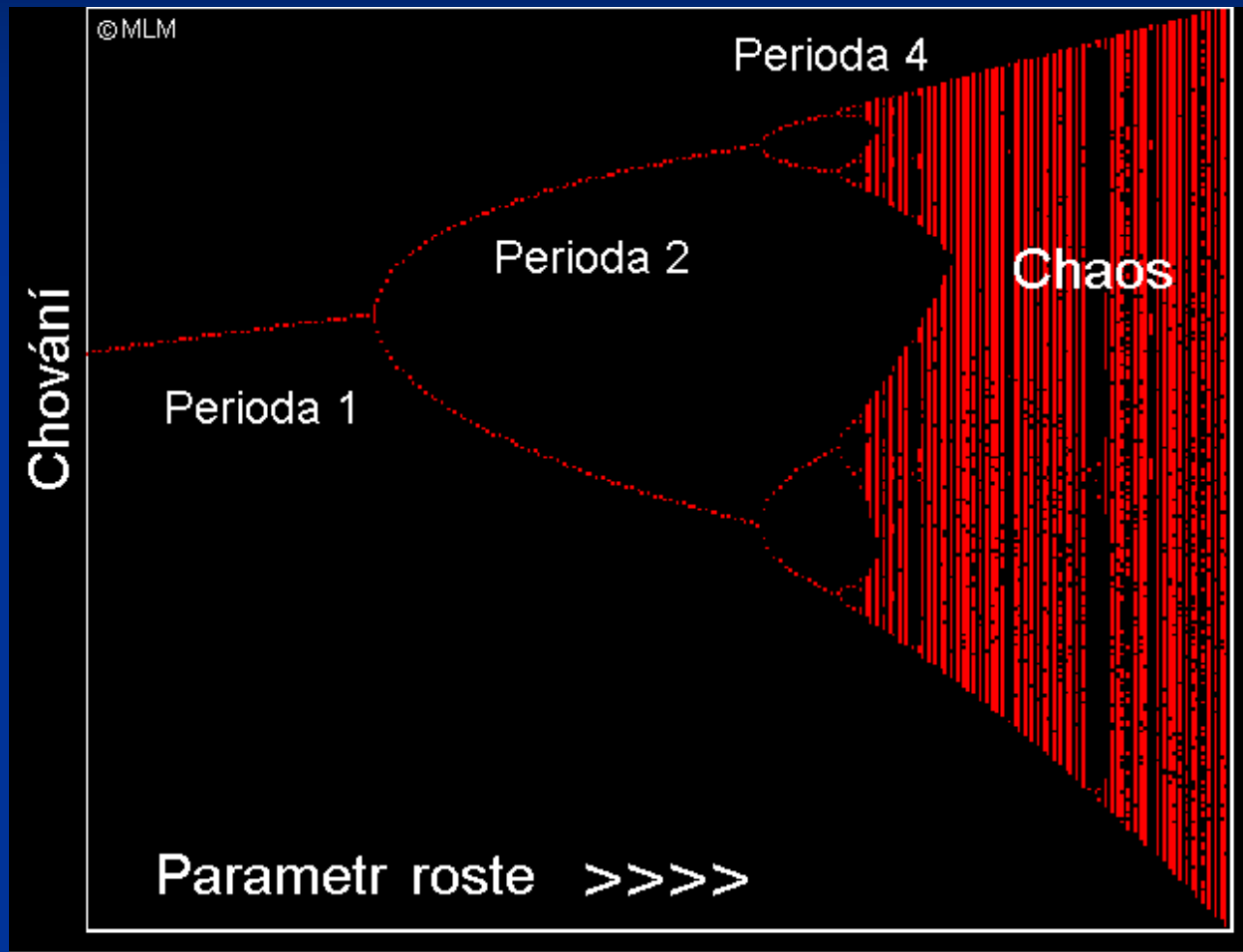
Porušení rovnováhy vnějším vlivem (akcí) vyvolává děj (reakci) směřující k rušení účinků tohoto vlivu.

Kritický neboli bifurkační bod

Působení fluktuací a poruchových sil překročí-li tzv. kritický, bifurkační bod

(nestabilní stav vzdálený od termodynamické rovnováhy): termodynamický systém dospěje do
JINÉHO STACIONÁRNÍHO STAVU

Přechod systému k chaotickému chování



•Podle: <http://www.exploratorium.edu/complexity/CompLexicon/bifurcation.html>

Disipativní struktury

- Uspořádané nerovnovážné časově-prostorové struktury se nazývají disipativní struktury. Na disipativní struktury nelze aplikovat Boltzmannův vztah. Podle *Prigogina* vznikají jako důsledek fluktuace a jsou stabilizovány výměnou energie s okolím. Disipativní struktury patří k problémům řešeným nelineární nerovnovážnou termodynamikou. Mohou vzniknout pouze v podmínkách dostatečně vzdálených od rovnováhy při dostatečném toku energie a látky. („Bénardova nestabilita“)

Disipativní struktury

Příklad: Město s dopravou, průmyslem, infrastrukturou,.....je funkční pouze na základě neustálé výměny energie a látek s okolím. Izolace města, zastavení výměny, degradace → zánik města

=

Chování živého organismu

(Život lze proto pochopit pouze na základě nelineární nerovnovážné termodynamiky)

Disipativní struktury

Živý objekt = vysoce strukturně a funkčně organizovaná disipativní struktura, velmi vzdálená od termodynamické rovnováhy.

Autoreprodukce, přirozený výběr (selekce), biorytmy atd. = čistě biologické jevy lze vysvětlit pomocí teorie autokatalytických reakcí

Autokatalytické reakce

- Autokatalytickou reakci lze zapsat pomocí chemické rovnice:



příčemž může následovat reakce:



- V autokatalytické reakci vzniká z látky A za přítomnosti látky X opět látka X. Látka X působí jako katalyzátor při svém vzniku. Při dostatečné zásobě látky A roste množství látky X exponenciálně. F může být produktem vznikajícím z látky X.
- Autokatalytickou reakcí svého druhu je i replikace DNA. Ke stejnému výsledku totiž může vést komplex “obyčejných” chemických reakcí.
- *Komplex normálních chemických reakcí se může vnějškově projevovat jako jedna nebo několik (spřažených) autokatalytických reakcí. Replikace DNA je komplex metabolických pochodů, jehož výsledkem je vznik kopie molekuly, nesoucí genetickou informaci.*

Živé a neživé systémy

V čem se od sebe liší???

Živé systémy jsou:

- složitější
- strukturovanější
- organizovanější

Např. makromolekula DNA

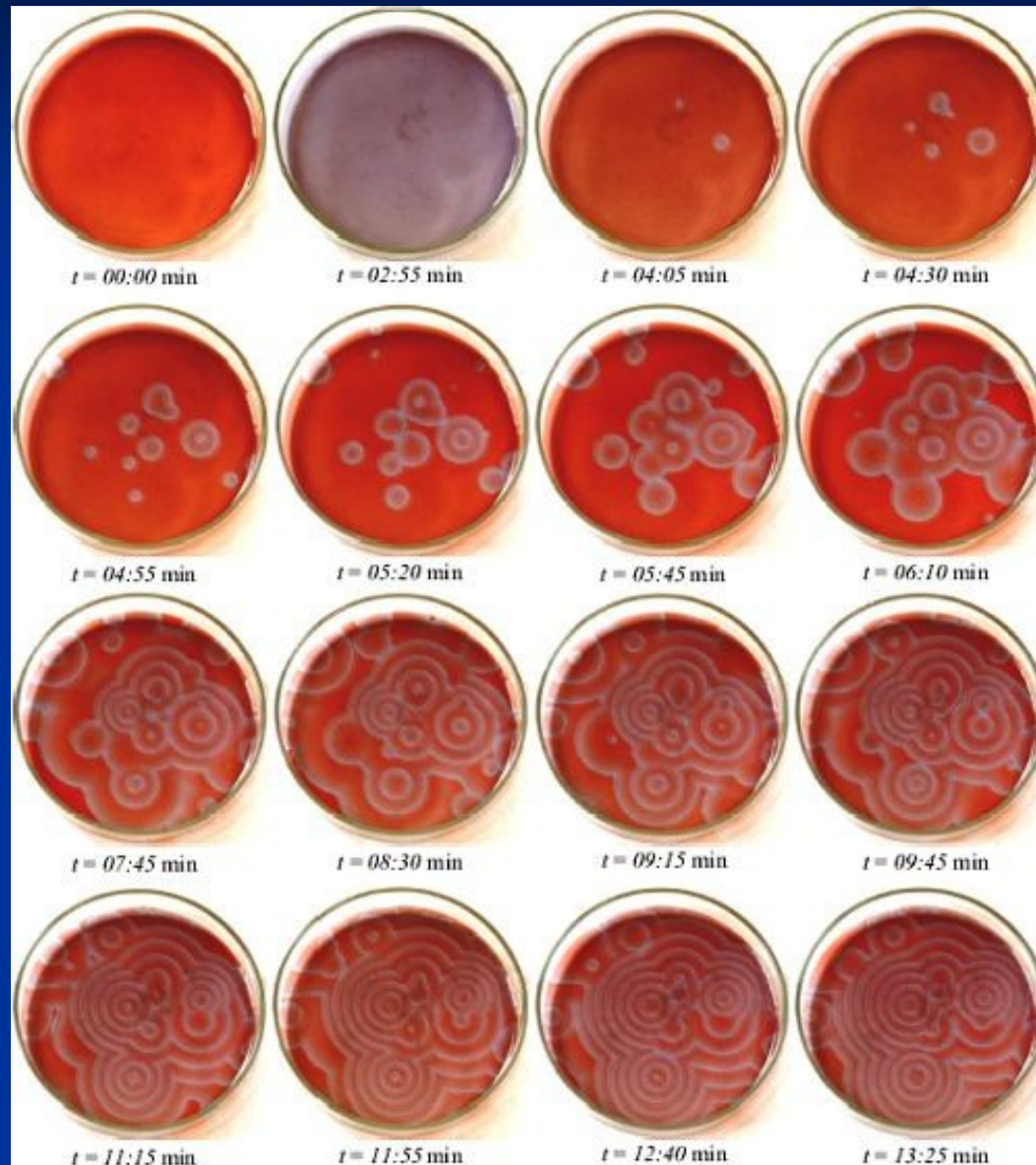
- entropie živého systému musí být nízká
- Živý systém nemůže být libovolně jednoduchý
(při extrémním zjednodušení není živý systém schopen samostatné existence)

Reakce Bělousova-Žabotinského

Matematické modely reakční kinetiky komplexních autokatalytických reakcí dokazuje že:

- *Stabilně může autokatalytický proces existovat pouze tehdy, jestliže OSCILUJE „kolem“ STACIONÁRNÍHO STAVU*

Reakce Bělousova-Žabotinského

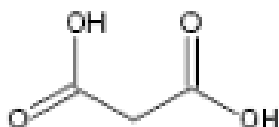


http://www.jkrieger.de/bzr/2_4_versuch_raeuml.html#2_4

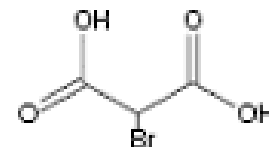
Reakce Bělousova-Žabotinského



Dabei bedeutet *HMal* Malonsäure



und *HBrMal* Brommalonsäure



Reakce Bělousova-Žabotinského

Ve zkumavce se periodicky mění barva reakční směs.

Oscilace v otevřených chemických systémech =
oscilace v živých systémech

(cyklické procesy, periodicitu životních funkcí atd.)

Příčina oscilací u kybernetických systémů může být i negativní zpětná vazba v regulačních mechanismech

■ *K čemu potřebují živé organismy energii?!?!*

K čemu potřebují živé organismy energii?!?!

Energetické procesy v živých systémech:

(viz biologie a biochemie)

Zdroje a přeměny energie živých systémů:

Fototrofní x chemotrofní organismy

Autotrofní (zelené rostliny) - fotosyntéza x

heterotrofní organismy

Rovnovážná termodynamika

Klasická (rovnovážná) termodynamika se začala rozvíjet až po rozšíření parního stroje na začátku devatenáctého století. Je spjata se slavnými jmény S. Carnota, W. Thomsona-lorda Kelvina, R. Clausia, J. P. Joula a H. Helmholtze, její statistická interpretace pak se jmény J. W. Gibbse a L. Boltzmann. Předmětem jejího zájmu se stal především popis izolovaných systémů, které po určitém čase dosáhnou rovnovážného stavu. Byla zavedena veličina entropie, která nabývá svého maxima právě dosažením rovnovážného stavu. Její změna je pak v tomto stavu nulová. Rovnovážná termodynamika poskytuje uspokojivé vysvětlení velkého množství fyzikálně - chemických jevů. Na rovnovážné struktury lze pohlížet jako na výsledek statistického vyrovnání chování mikroskopických prvků (molekul, atomů). Pokud se již jednou vytvořily, bez dalšího ovlivňování jejich okolím, existují tyto struktury libovolně dlouhou dobu.

Nerovnovážná termodynamika

- Nerovnovážnou termodynamiku lineární a nelineární.
V lineární nerovnovážné termodynamice využíváme na základě principu lokální rovnováhy některé poznatky rovnovážné termodynamiky (systém můžeme nadále popisovat termodynamickými potenciály). Systém nespěje jako u rovnovážného systému k nulové produkci entropie, ale pouze k její minimální hodnotě, slučitelné s hraničními podmínkami systému. Tento ustálený stav se pak nazývá stacionární. V nelineární nerovnovážné termodynamice jsou termodynamické síly působící na otevřený systém příliš velké a systém ve stacionární stavu se stává nestabilní a vlivem fluktuací se od něj vzdaluje.
Nedílnou vlastností nerovnovážných systémů je vytváření makroskopických struktur, které nejsou jednoznačně odvoditelné z chování molekul tvořících systém. Tuto vlastnost mají nerovnovážné systémy díky tomu, že v nich může dojít k velkému zesílení náhodných, neměřitelných a nepředvídatelných poruch – fluktuací. Aby Prigogine odlišil výše zmíněné struktury od rovnovážných, nazval je disipativní, protože rozptylují (disipují) jimi protékající energii do okolí a zároveň se na úkor okolí také zbavují entropie. Zvyšují tedy entropii svého okolí (tomu odpovídá známá formulace I. Schrödingera: „Živé organizmy se živí zápornou entropií.“).

Lineární nerovnovážná termodynamika

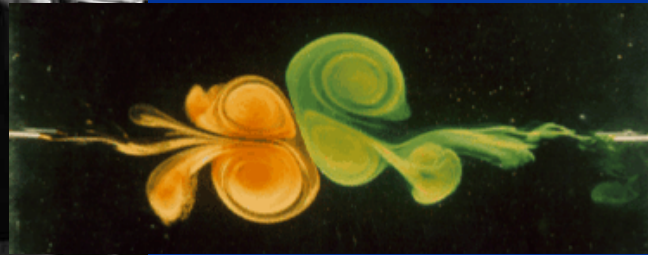
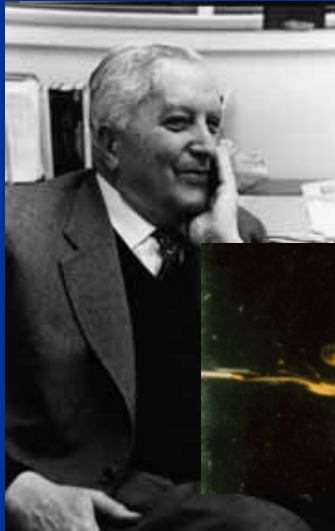
- Lineární nerovnovážná termodynamika
- V rovnovážném stavu jsou termodynamické síly a toky nulové, nulová je rovněž produkce entropie. Bude-li se systém od rovnovážného stavu vzdalovat, budou zobecněné termodynamické síly a toky spojitě narůstat. Omezíme-li se na studium systémů ve stavech dostatečně blízko rovnovážného stavu, je možné považovat závislost zobecněných termodynamických toků na silách za lineární. Oblast termodynamických sil a toků, kde můžeme tuto aproximaci učinit, nazýváme lineární oblastí, termodynamiku vycházející z uvedené aproximace nazýváme lineární nerovnovážnou termodynamikou. Oblast, kde lineární vztahy neplatí, nazýváme nelineární oblastí a studuje ji nelineární nebo zobecněná termodynamika.

Přednášky z lékařské biofyziky

pro obor: **Nutriční terapeut**

Ilya
Prigogine

* 1917



Aplikace termodynamiky

Příklady termodynamického přístupu k řešení problémů:

Rovnovážná termodynamika:

Osmóza a osmotický tlak

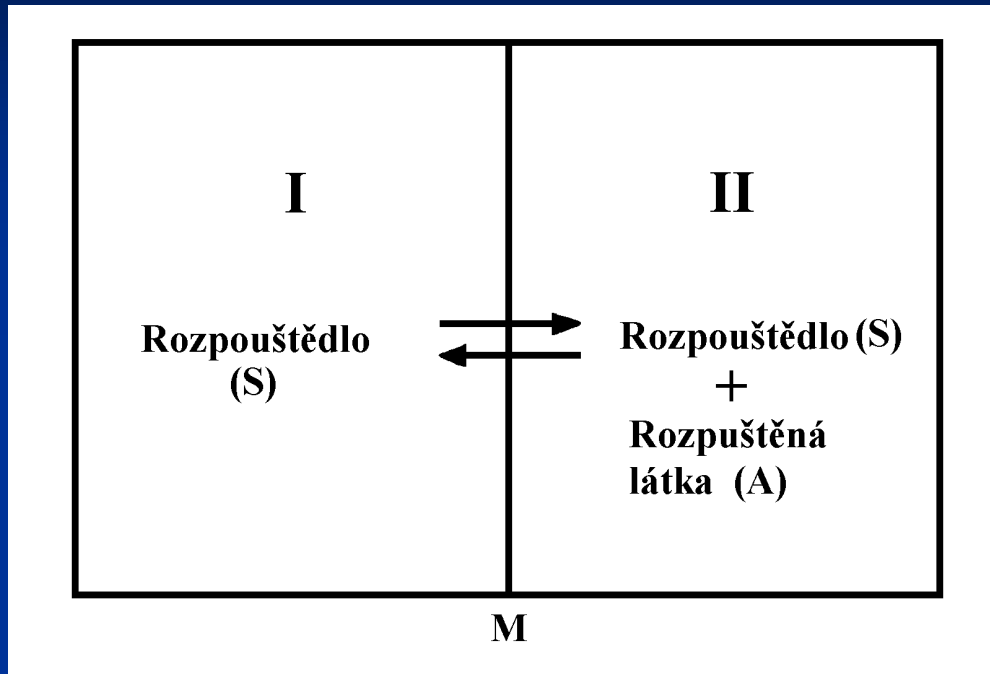
Nerovnovážná termodynamika:

Difuze

Osmóza a osmotický tlak

- Patří mezi tzv. **koligativní vlastnosti** termodynamických systémů
(**vlastnosti závislé na počtu částic složek systému**)
- + jevy popsané.....Raoultovým a Henryovým zákonem, kryoskopie, ebulioskopie,.....

Osmóza a osmotický tlak



System se snaží dostat do termodynamické rovnováhy vyrovnáním koncentrací látek v celém objemu, který je rozdělen na části I a II, oddělené polopr. membránou propouštějící pouze rozpouštědlo. Rozpouštědlo proto difunduje do prostoru II, ve kterém je rozpuštěná látka. Látka A membránou nemůže procházet. Výsledkem je nárůst tlaku v prostoru II.

Proces probíhá za konstantní teploty a při konstantních látkových množstvích. Membrána je tuhá.

Osmóza a osmotický tlak

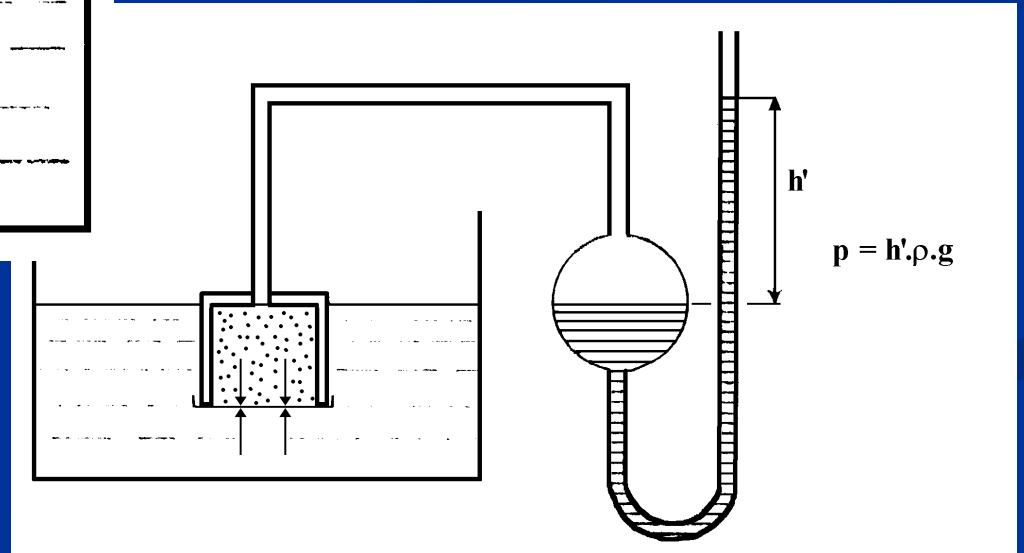
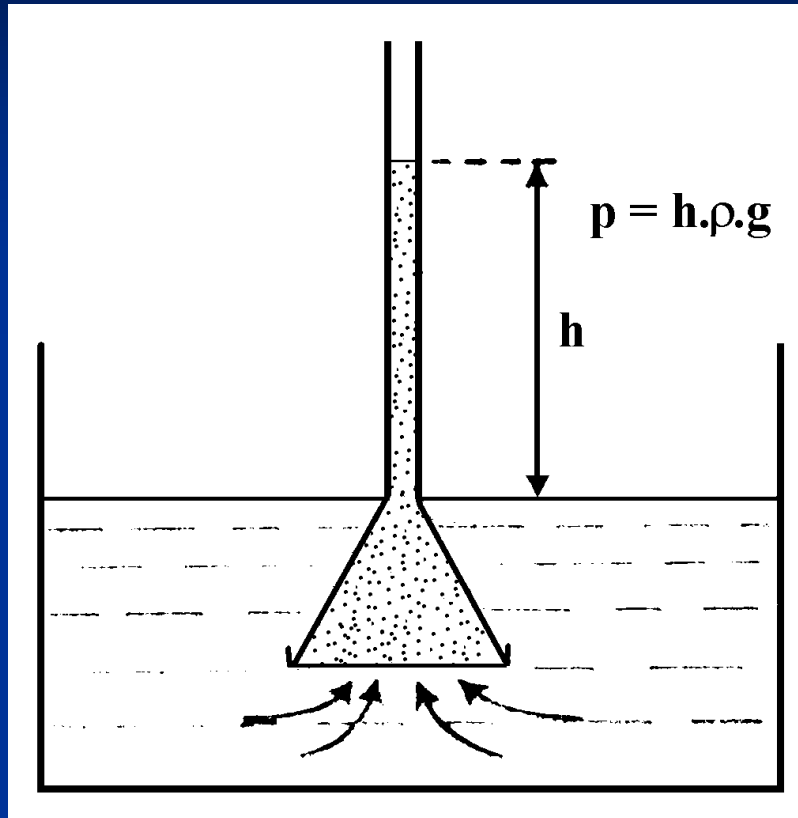
- Osmotické jevy popsány v 18.stol.
- W.F.P. Pfeffer – německý botanik

→ **Pfefferův pokus: (1887)**

Celofánová membrána, která propouští vodu, ale ne sacharozu nebo jiný cukr, zvyšování hladiny v prostoru roztoku s cukrem, až do kompenzace hydrostatickým tlakem sloupce kapaliny.

...význam osmozy pro transport vody v rostlinách,
nasávání vody kořeny

Pfefferův pokus



van't Hoffův vzorec (zákon)

$$\Pi = c \cdot R \cdot T$$

Π je osmotický tlak [Pa]

c koncentrace rozpuštěné látky (n/V)

R univerzální plynová konstanta

T absolutní teplota

- Přesněji popisuje osmotický tlak analogický vzorec:

$$\Pi = m' \cdot R \cdot T$$

m' je objemová molalita (látkové množství rozpuštěné látky dělené objemem rozpouštědla).

- Odchytky od tlaku dle van't Hoffova zákona se zvyšují s rostoucí molekulovou hmotností rozpuštěné látky.
- **Formální shoda se stavovou rovnicí ideálního plynu.**

van't Hoffův vzorec (zákon)

- Pro elektrolyty:

$$\Pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

i je bezrozměrný van't Hoffův **opravný faktor** který udává kolikrát více je v roztoku částic, než byl původní počet částic nedisociovaných.

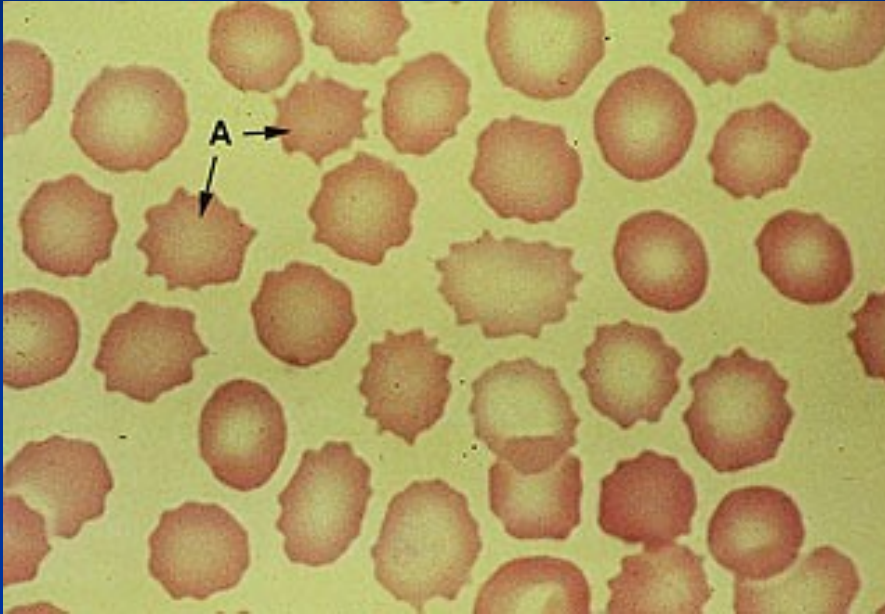
Součin *i.c* se někdy označuje jako **osmolární koncentrace** či **osmolarita** s jednotkou osmol.l^{-1} .

- Silný elektrolyt o konc. 1 mol.l^{-1} , disociující na dva ionty, má osmolární koncentraci 2 osmol.l^{-1} a dvojnásobný osmotický tlak ve srovnání se stejně koncentrovanou nedisociující látkou.
- Osmotický tlak krevní plazmy a nitrobuněčné tekutiny je asi 770 kPa. (1 M roztok nedisociující látky má při stejné teplotě osmotický tlak asi 2,58 MPa).
- tlak onkotický (3,3 kPa)

Tonicita roztoků

- Roztoky o osmotickém tlaku nižším než má krevní plazma se označují jako **hypotonické**, o stejném tlaku jako **izotonické** a o vyšším tlaku jako **hypertonické**.
- Endoosmóza (na ery působí hypotonický roztok): hemolýza, plazmoptýza
- Rozmezí hodnot koncentrací hypotonického roztoku, při kterých dochází k částečné a úplné hemolýze = osmotická odolnost (resistence) erytrocytů.
- Exoosmóza (ery v hypertonickém roztoku): plazmorhyza (u rostlin - plazmolýza)
- receptory (volumoreceptory v ledvinách a osmoreceptory v hypotalamu)

Jak to vypadá?



Echinocyty – erythrocyty
vystavené hypertonickému
roztoku.

http://webteach.mccs.uky.edu/COM/pat823/online_materials/diglectures/rbcs/imgshtml/image36.html



Plazmolýza buněk epidermis
cibule hypertonickém
prostředí.

http://www.pgjr.alpine.k12.ut.us/science/whitaker/Cell_Chemistry/Plasmolysis.html

Tonicita roztoků

Aplikace léčiv:

- Injekce
- Infuze

Dbát na to, aby roztoky byly vždy izotonické!!!

Udržování konstantní hodnoty osmotického tlaku vnitřního prostředí organismu je součástí **homeostázy**.

Senzory (receptory):

- volumoreceptory (ledviny)
- Osmoreceptory (hypotalamus)

Řídí sekreci hormonů, které ovlivňují fci ledvin → obsah vody v organismu

Příklady osmotických procesů

- Proto třešně, které obsahují mnoho cukru, za vydatného deště popraskají. (cukerný roztok uvnitř třešňových buněk vtahuje okolní čistou vodu dovnitř buňky; třešně byly v takzvaném hypotonickém prostředí)
- Proto naopak uschnou rostliny, které jsou pomočeny naším domácím mazlíčkem. (Moč obsahuje velice koncentrovaný roztok soli, který vytahuje vláhu z potřísněných rostlin; Moč představuje pro ony rostliny tzv. hypertonické prostředí)
- Proto také nemůže být pacientovi podána nitrožilně čistá voda, ale tzv. fyziologický roztok, který má obdobnou koncentraci rozpuštěných látek jako je v krvi. (z osmotického hlediska jde o isotonický roztok). Jakožto fyziologický roztok se používá 0,9% roztok NaCl.
- Tohoto principu bývá využíváno při určitých způsobech konzervace potravin. Cukerný sirup a slanečci jsou sterilizováni tím, že patogeny nemohou přežít hypertonickou koncentrací cukru/soli.

Skupenské stavy látek

3 skupenství – v termodynamice = fáze

- Tuhá fáze (s)
- Kapalná fáze (l)
- Plynná fáze (g)
- Plazma – vzniká při vysokých teplotách (směs vysoce ionizovaných částic a elektronů).

Gibbsovo fázové pravidlo (fázové přeměny).

Gibbsovo fázové pravidlo

k – počet složek

F – počet fází

$$V = k - f + 2$$

Trojný bod

Při jisté teplotě a tlaku mohou vedle sebe existovat 3 skupenství (fáze) vody.

$$V = k - f + 2$$

$$V = 1 - 3 + 2$$

K vyvolání přechodu složky z jedné fáze do jiné je zapotřebí dodat látce (nebo naopak látce odebrat) určité množství tepla. Toto množství tepla, které je nutné přidat nebo odebrat látce se nazývá **skupenské teplo**. Množství tepla, které je nutné přidat či odebrat 1 kilogramu látky se nazývá **měrné skupenské teplo**. Množství tepla, které je nutné přidat (nebo naopak odebrat) 1 molu látky se nazývá **molární skupenské teplo** .

Raoultův zákon

= závislost tlaku syté páry nad **kapalným roztokem** na množství rozpuštěné látky. Lze formulovat obecně, zpravidla se ale týká relativního snížení tlaku syté páry nad dvousložkovým roztokem, v němž je v kapalném rozpouštědle rozpuštěna tuhá nesnadno sublimující složka.

Raoultův zákon

V tom případě lze z Raoultova zákona pro tlak syté páry (tzv. **1. Raoultova zákona**) odvodit i závislosti, podle kterých se **mění teplota varu a teplota tuhnutí** takových roztoků v závislosti na množství rozpuštěné netěkavé složky (tzv. **2. a 3. Raoultův zákon**).

Henryho zákon

- Obdoba Raoultova zákona (teorie fázových rovnováh, odvozování obdobné).

„Při dané teplotě je množství plynu rozpuštěného v kapalině úměrné parciálnímu tlaku tohoto plynu nad kapalinou“

Henryho zákon

$$C_p = p \cdot \alpha$$

C_p – koncentrace rozpuštěného plynu

p - jeho parciální tlak

α - koncentrační koeficient rozpustnosti

Význam

- Např. rozpustnost O_2 a CO_2 má význam ve fyziologii dýchání.
 - Hyperbarická komora (přetlaková) – vyšší sycení krve kyslíkem (terapeutický význam).
- α – závisí na teplotě (s rostoucí teplotou množství rozpuštěného plynu klesá → uvolňování bublin)

Difuze jako nevratný proces

- **Transportní děj** - projev snahy termodynamického systému o dosažení rovnovážného stavu, v němž jsou v jeho objemu vyrovnány koncentrace všech jeho složek.
- Tok difundující látky je konstantní, když se nemění výrazně její koncentrace na obou stranách membrány (zajištěno pomalostí procesu, velkým objemem nebo aktivním transportem).
- Hustota difuzního toku J (tok látky) - množství látky, které projde za časovou jednotku jednotkovou plochou rozhraní. Platí:

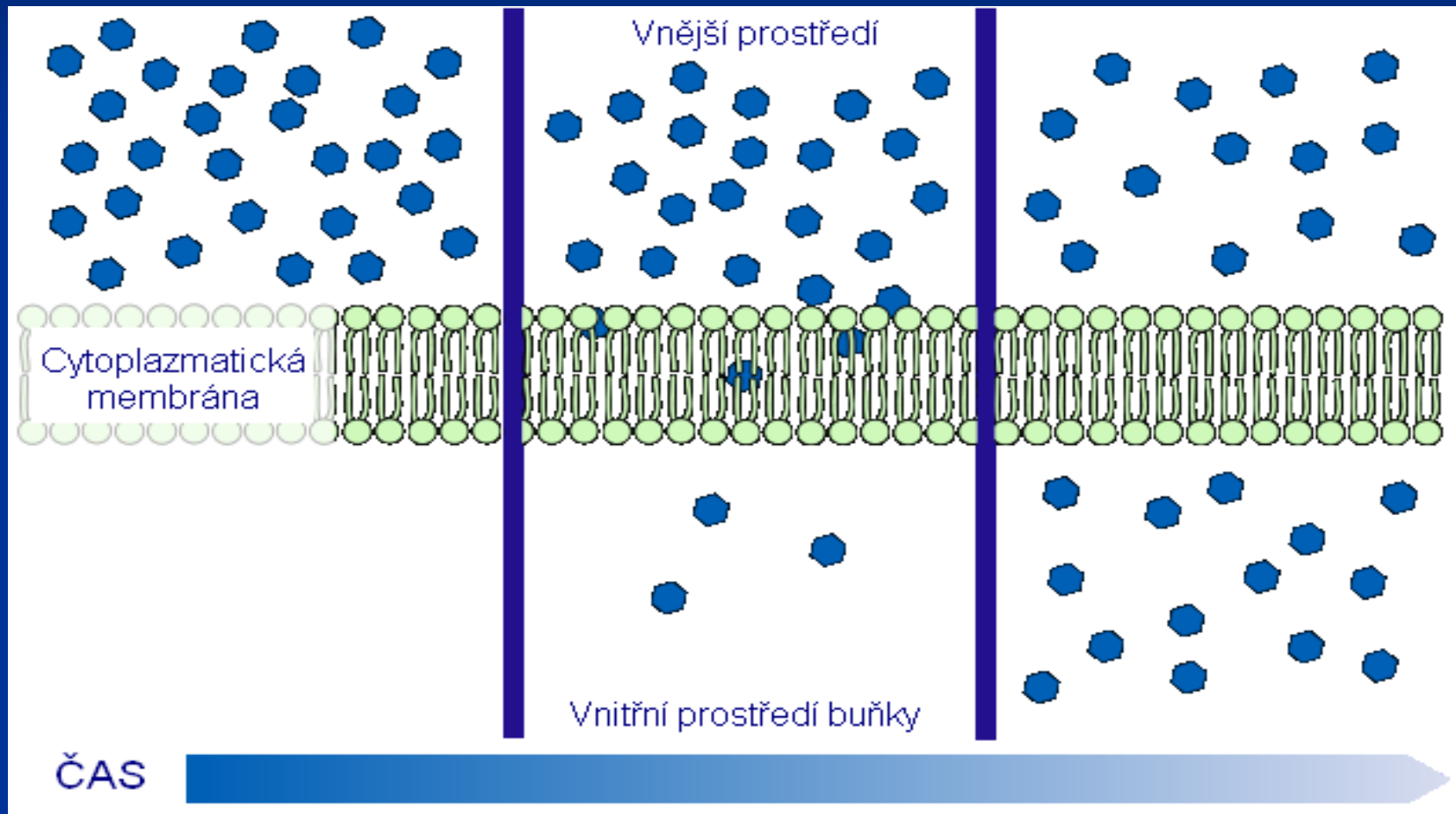
$$J = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{S}$$

S je celková plocha rozhraní, kterým látka difunduje, dt je čas, během kterého projde rozhraním množství látky dn .

Difuze jako nevratný proces

- Veškeré látky mají tendenci přecházet z prostředí se svou vyšší koncentrací do prostředí s nižší koncentrací.
- Chemickou podstatou, podle druhého termodynamického zákona je, že chemický systém vždy zvyšuje svou entropii neboli míru neuspořádanosti svého systému, čímž dospěje ke stavu s nejnižší vnitřní energií.

Difuze jako nevratný proces

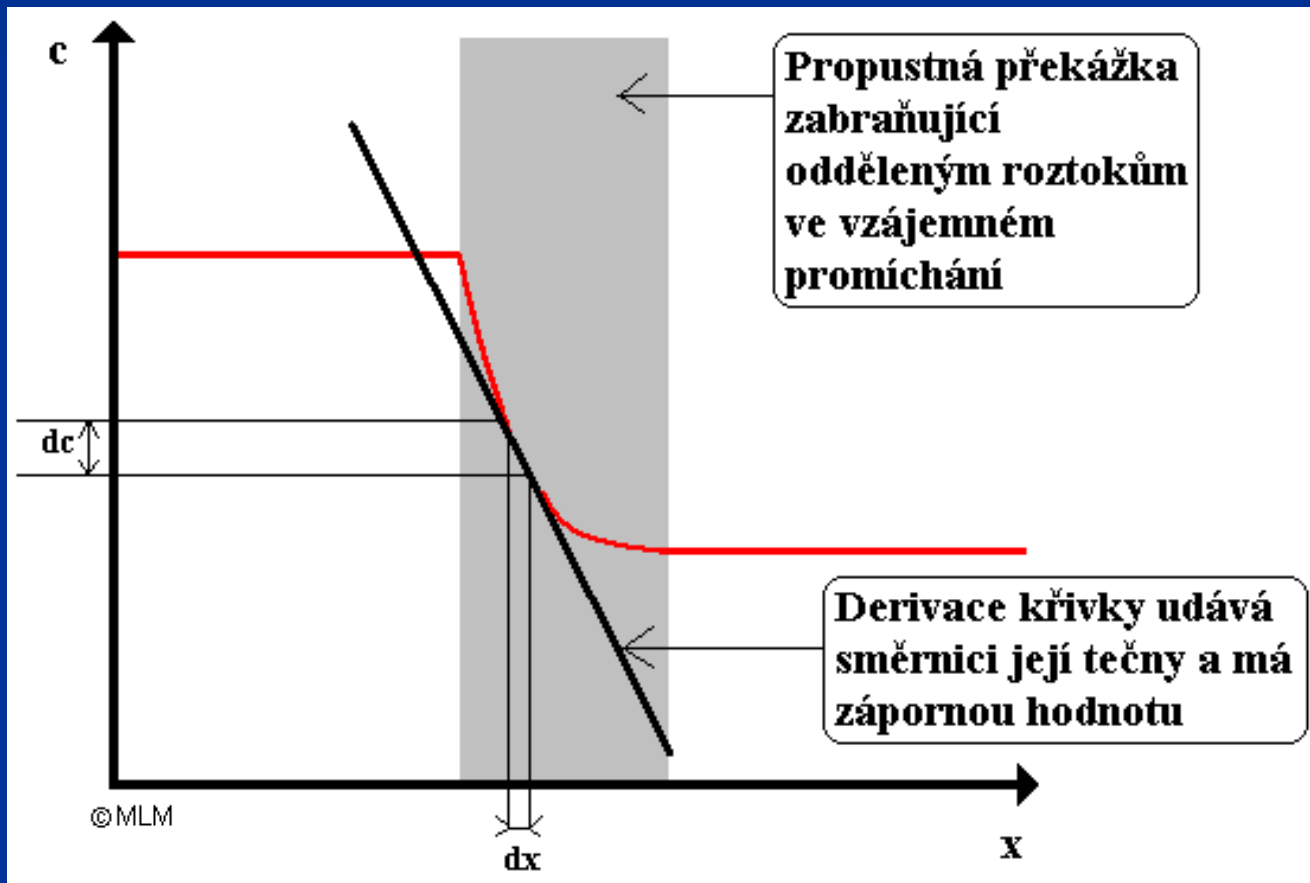


I. Fickův zákon

A.E. Fick (1885):

(pohyb látky ve směru osy x, jednorozměrný případ difuze). I. Fickův zákon:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$



D - difuzní koeficient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
Typické hodnoty D :
od $1 \cdot 10^{-9}$ pro nízkomolekulární látky po $1 \cdot 10^{-12}$ pro velké makromolekuly

Difuzní koeficient

- Přibližný vztah pro velikost difuzního koeficientu odvodil *A. Einstein*:

$$D = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r}$$

k je Boltzmannova konstanta

T je absolutní teplota

η je koeficient dynamické viskozity

r je poloměr částice.

Výraz $6\pi \cdot \eta \cdot r$ se označuje jako **frikční** nebo **hydrodynamický koeficient f** .

II. Fickův zákon

1. Fickův zákon platí pro ustálenou (stacionární) difuzi, při které se koncentrační gradient látky nemění v čase. Pro většinu reálných difuzních procesů však tato podmínka splněna není a pro popis difuze je nutno použít 2. Fickův zákon:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2}$$

Výraz d^2c/dx^2 (druhá derivace koncentrace c podle polohy x , $d(dc/dx)/dx$, čili infinitezimální změna koncentračního gradientu podél osy x . Čteme: **Časová změna koncentrace látky v daném místě je úměrná prostorové změně gradientu koncentrace, konstantou úměrnosti je difuzní koeficient.**

2. Fickův zákon je formálně shodný s rovnicí pro vedení tepla - koncentrace c je ovšem nahrazena absolutní teplotou T .

Děkuji za pozornost a

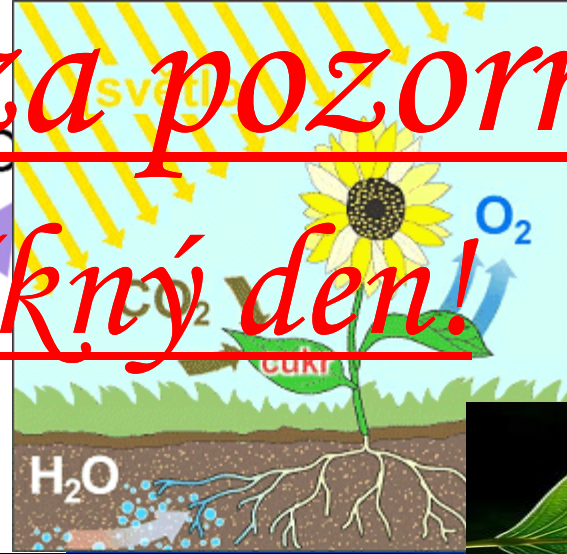
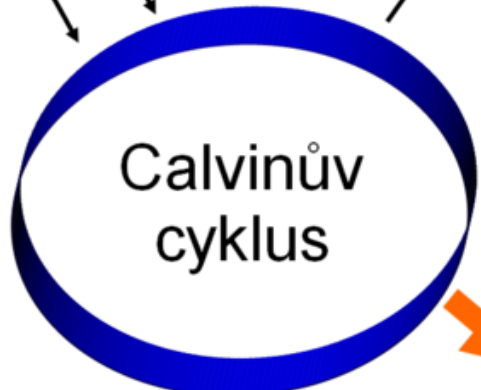
pěkný den!

H₂O



Světelné reakce

CO₂



FOTOSYNTÉZA

