



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport

Lágy Anyagok
Laboratóriuma

Biofizikai **termodinamika**
(Bio-termodinamika)

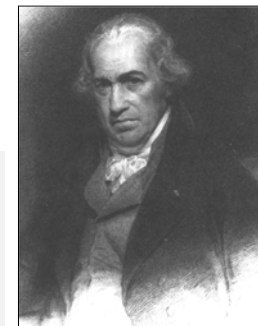
Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja
zrinyi.miklos@med.semmelweis-univ.hu

2016



$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$



A **termodinamika** a fizikának a hő-
jelenségekkel foglalkozó ágából mára
az **energetikai kölcsönhatások folytán**
fellépő egyensúlyok és folyamatok
tudományává vált.

Fő feladata:

James Watt (1736-1819) skót feltaláló

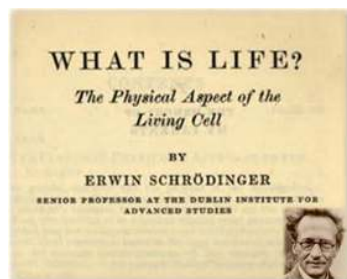
- a **változások** és átalakulások irányának és az egyensúlyi végállapot felé való törekvésének értelmezése, valamint
- az **egyensúlyt** és a hozzá vezető folyamatot befolyásoló tényezők felderítése.



(A.L. Lavoisier 1743-1794)



Rubner 1894-ben elsőként
állította, hogy a
termodinamika törvényei
alkalmazhatók élő
rendszerekre.



"...respiration is nothing
but a slow combustion of
carbon and hydrogen..."

Fenomenologikus- és statisztikus termodinamika

Fő feladata: a kölcsönhatások folytán fellépő változások és
átalakulások

irányának,
mozgató erőinek, és
befolyásoló tényezőinek

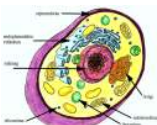
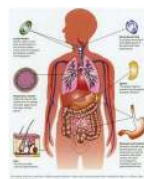
felderítése.

Törvényei általánosíthatók

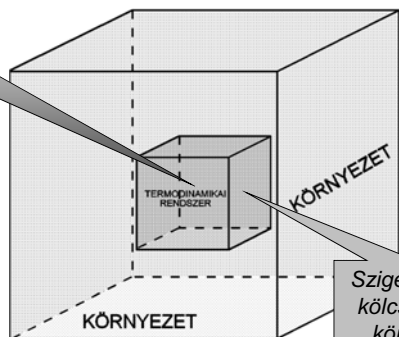
biológiai-, társadalmi-, gazdasági-, pénzügyi- és egyéb... rendszerekre.



TERMODINAMIKAI RENDSZER



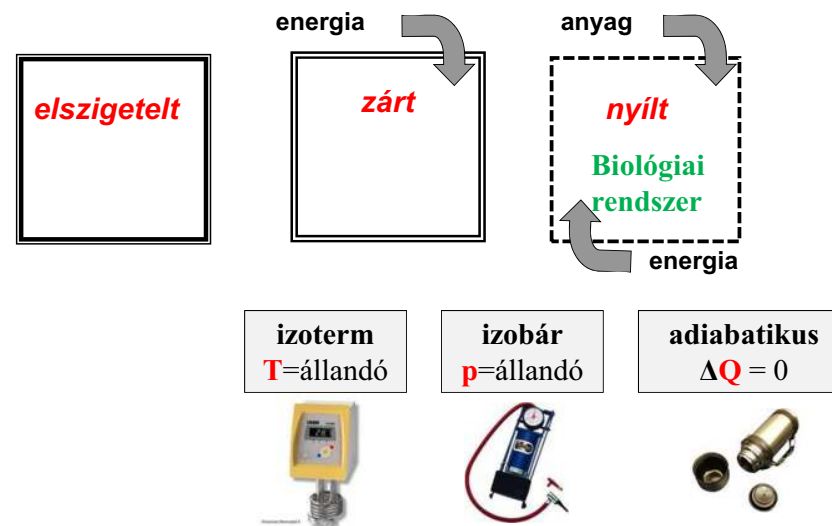
Kölcsönható
termodinamikai
testek



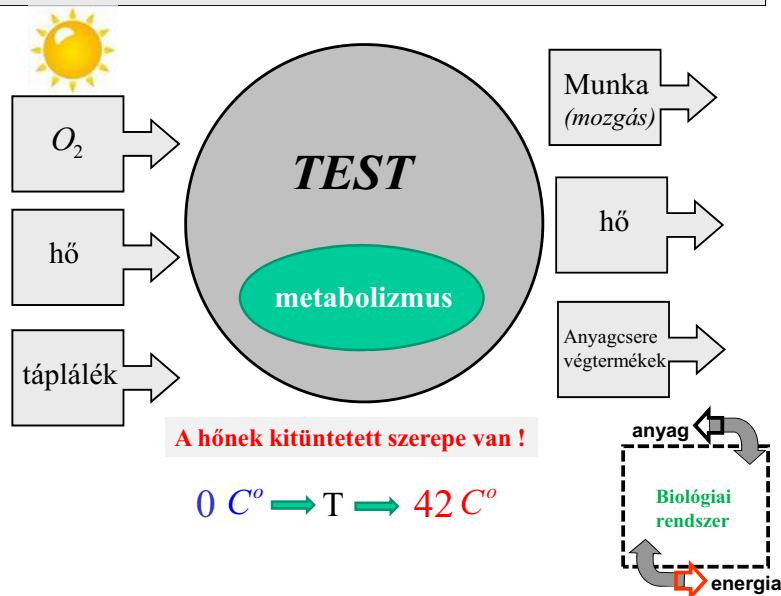
Szigetelés, vagy
kölcsönhatás a
környezettel

Sem a hőnek, sem a dinamikának nincs kitüntetett szerepe !

Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



HUMÁN BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER



Az energiamegmaradás tétele



Leibniz (1676-1689) megfigyelte, hogy sok mechanikai rendszerben a mozgási energia (*élőerő*) megmarad.

Newton és **Descartes** megfogalmazták az impulzusmegmaradás törvényét.

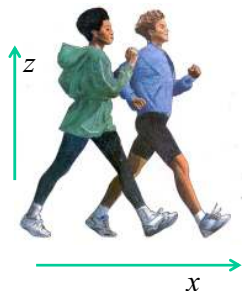
Rumford 1798-ban megfigyelte, hogy az ágyúcsövek fűrése hőkellettel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

Mayer felismerte, hogy a hő is, meg a mechanikai munka is, az energia egy formája.

Joule 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

Helmholtz 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét

A mozgás energiája



$$E_{mech} = E_{kin} + E_{pot}$$

$$E_{kin} = E_{kin,x} + E_{kin,z} = \frac{1}{2} m_b v_x^2 + \frac{1}{2} m_b v_z^2$$

$$E_{pot} = m_b \cdot g \cdot z$$

$$E_{kin}(t) + E_{pot}(t) = \text{állandó ?}$$

A mozgás energiája



$$E_{mech} = E_{kin} + E_{pot}$$

$$E_{kin} = E_{kin,x} + E_{kin,z} = \frac{1}{2} m_b v_x^2 + \frac{1}{2} m_b v_z^2$$

$$E_{pot} = m_b \cdot g \cdot z$$

$$E_{kin}(t) + E_{pot}(t) = \text{állandó ?}$$

Teljes energiamérleg több tagból áll!

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} + E_{met} + E_{therm} + \dots + E_{???}$$

$$\Delta E_{tot} = ?$$

ENERGIA

helyzeti

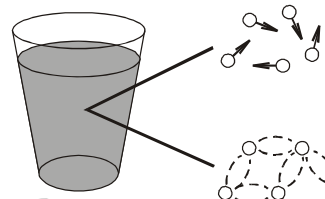
kinetikus

belső

$$E = E_{pot} + E_{kin} + U$$

makroszkopikus test

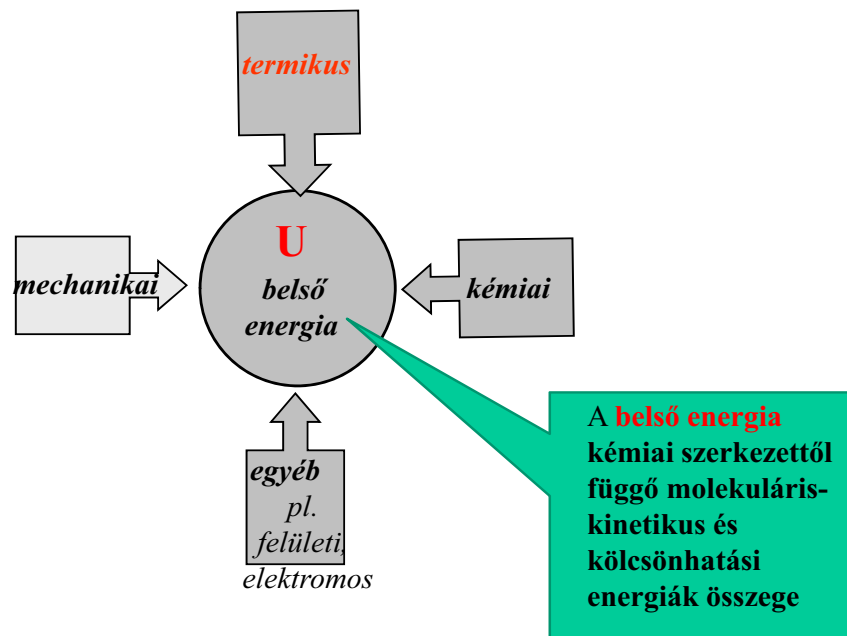
A makroszkopikus test potenciális- és kinetikus energiája **nem része a belső energiának**



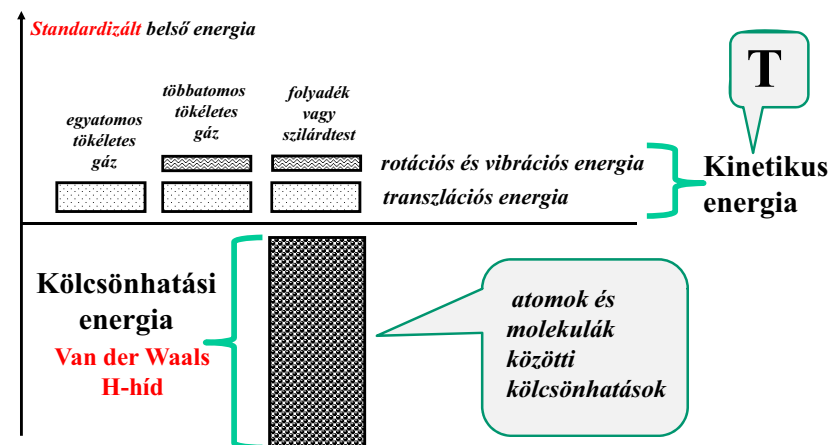
A molekuláris potenciális és kinetikus energia **része a belső energiának**

U
belső
energia

A **belső energia** kémiai szerkezettől függő molekuláris-kinetikus és kölcsönhatási energiák összege



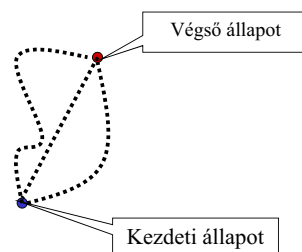
A belső energia járulékaai azonos hőmérsékleten összehasonlítva



A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

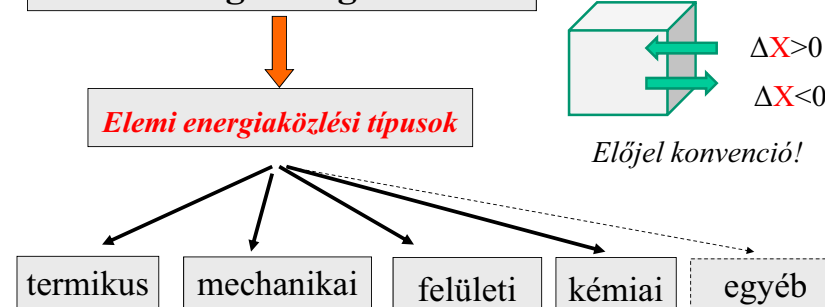
A belső energia **értékét nem ismerjük**.



A belső energia megváltozik,

- amikor változik a hőmérséklet,
- amikor változik a molekuláris vagy halmaz szerkezet,
- amikor változnak az intermolekuláris kölcsönhatások,
- amikor valamelyik elektrópálya gerjesztett állapotba kerül.

Belső energia megváltozása



A belső energia változása annyi tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban vesz részt a vizsgált test vagy rendszer.

$$\Delta U = \Delta Q + \sum_i W_i$$

Minden egyes kölcsönhatáshoz tartozik egy-egy jellemző **intenzív** és **extenzív** mennyiség, melynek szorzata megadja a kölcsönhatáshoz tartozó elemi energiacserét.

$$W_i = y_i \cdot \Delta x_i$$

elemi energiacsere intenzív mennyiség extenzív mennyiség

$$\Delta U = \sum_i W_i = \sum_i y_i \cdot \Delta x_i$$

y : intenzív mennyiség
 x : extenzív mennyiség

$$\Delta U = -f\Delta l - p\Delta V + \gamma\Delta A_s + \Phi\Delta q + \mathbf{H}\Delta\mathbf{M} + \sum_{i=1}^K \mu_i\Delta n_i$$

mechanikai térfogati felületi elektromos mágneses kémiai

És hol van a hőhatás ??? $y = T$ $x = ?$

$$\Delta U = -p\Delta V + \gamma\Delta A_s + \sum_{i=1}^K \mu_i\Delta n_i + ?\Delta ?$$

Van a belső energiának egy olyan része, amely a többi extenzív mennyiségtől függetlenül is változhat. Ezt az "önmagában történő belső energiaváltozást" célszerű az elemi energiacserékhez hasonlóan egy intenzív és egy extenzív mennyiség szorzataként felírni.



Rudolf Clausius
1822-1888

- termikus kölcsönhatás $\Delta U_Q = Q = T\Delta S$

$$\Delta U = -p\Delta V + T\Delta S + \sum_{i=1}^K \mu_i\Delta n_i + \dots +$$

$$\mu_i = \mu_{o,i} + RT \ln c_i$$

kémiai potenciál

entrópia

A termodinamika I. főtétele

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \sum_{i=1}^K \mu_i\Delta n_i + \dots +$$

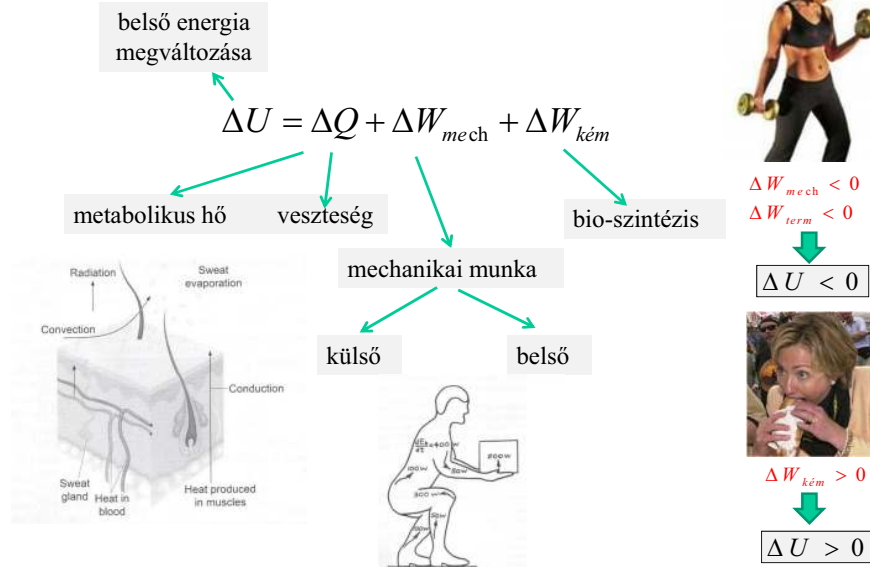
Az **energiamegmaradás törvényének** legáltalánosabb megfogalmazása.

$$\Delta U = \Delta Q + W_{\text{mech}} + W_{\text{kém}} + \dots + W_i$$

$$\Delta W_{\text{mech}} = \Delta U - Q - \sum_i W_i$$

Egy termodinamikai rendszer akkor képes munkavégzésre ($\Delta W_{\text{mech}} < 0$), ha a belső energiáját csökkenti ($\Delta U < 0$), vagy ha környezetéből hőt von el ($\Delta Q > 0$), vagy más formában energiát ($\Delta W_i > 0$) vesz fel.

A bio-termodinamika I. főtétele



Termikus kölcsönhatások jellemzői: a hőmérséklet és az entrópia

$$Q = T \Delta S$$

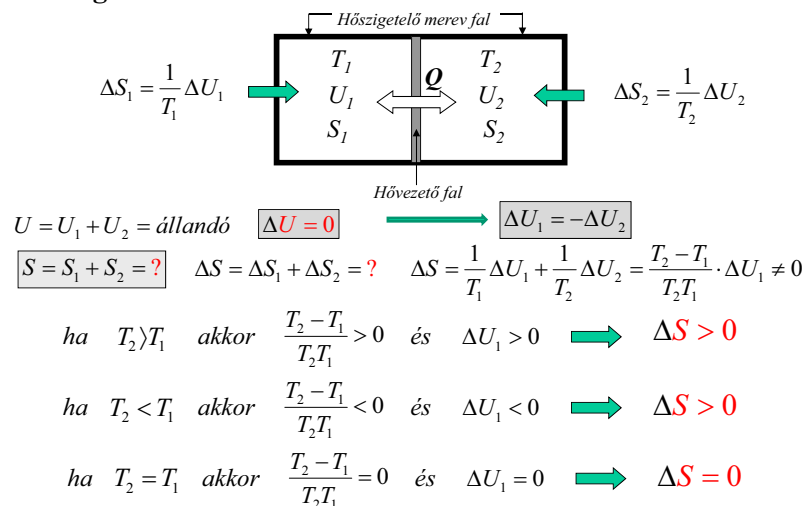
- A **hőmérséklet** fogalom a hideg-, ill. melegérzetből fejlődött ki.
- Alapvető felismerés: **a hő és a hőmérséklet nem azonos.** (Joseph Black skót kémikus)
- Az első hőmérséklet-mérő készüléket **Galileo Galilei** alkotta meg.
- **Jean Rey** francia orvos megalkotta az első lázmérőt 1631-ben
- A mai hőmérsékletskálát **Anders Celsius**nak köszönhetjük (1742). A víz forráspontját 0 foknak vette, az olvadáspontját pedig 100 foknak.
- A 100 fokos hőmérsékleti skálát **Carl von Linne** fordította meg, úgy ahogy napjainkban is használjuk.



Az entrópia **nem megmaradó** extenzív mennyiség!

Elszigetelt rendszer

Az energia megmaradó mennyiség



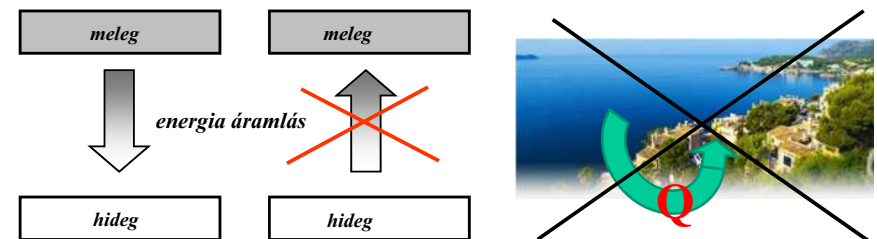
A hőmérséklet kiegyenlítődés következtében a rendszer teljes entrópiája növekszik!

A termodinamika II. főtétele

Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó (kiegyenlítődési) folyamatok során az entrópia növekszik.

Lehetetlen olyan periodikusan működő gépet szerkeszteni, amely egyetlen hőtartályból hőt von el, és azt teljes egészében munkává alakítja.

Másodfajú perpetuum mobile működése nem ellenkezne az első főtételel, de megvalósítását a termodinamika második főtétele kizárja.



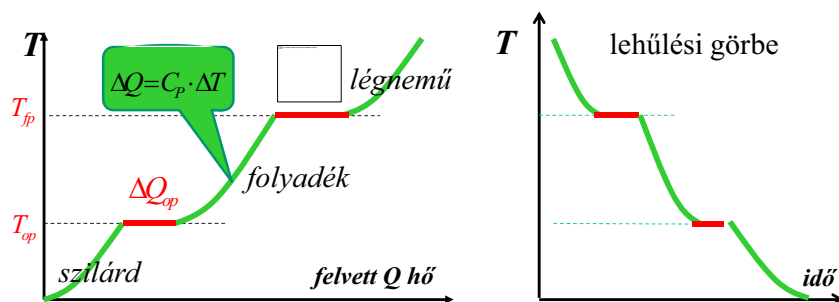
Az entrópiát a hőhatáson keresztül vezettük be, de.....

Kétféle hőhatás

Hő hatására

a hőmérséklet változik

▲ a hőmérséklet nem változik
látens hő!



Kétféle hőhatás



Kétféle entrópia ?

HỒ

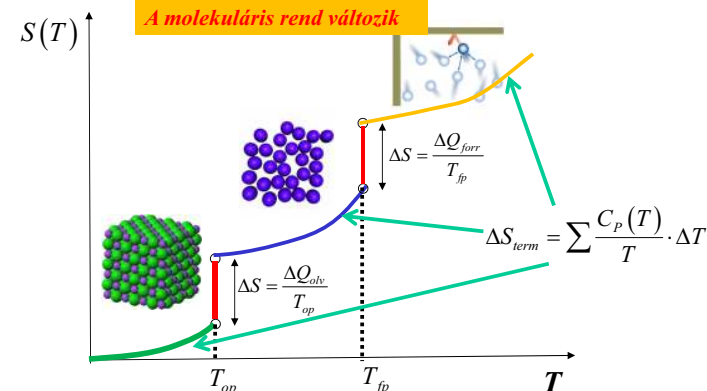
■ *a hőmérséklet változik*

→ *termikus entrópia*

▲ a hőmérséklet nem változik

ik **konfigurációs entrópia**

A molekuláris rend változik



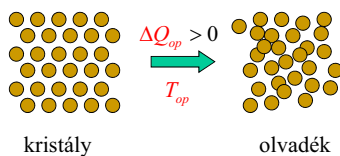
entrópia

▶ **termikus** entrópia (a hőmérséklet változik)

konfigurációs entrópia (a hőmérséklet **nem** változik)

$$\Delta S = \Delta S_{term} + \Delta S_{konf}$$

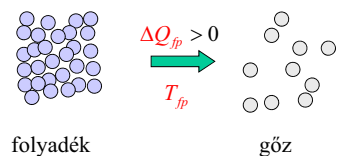
Olvasás:



$$\Delta S_{konf}(T_{op}) = \frac{Q_{op}}{T_{op}} > 0$$

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

Forrás:



$$\Delta S_{konf}(T_{fp}) = \frac{Q_{fp}}{T_{fp}} > 0$$

Az állandó hőmérsékleten lejátszódó (fázis)átalakulás során az **entrópia a rendezetlenség növekedésével együtt nő.**

Az entrópia a molekuláris rendezetlenség mértéke

Entrópia növekedéssel járó folyamatok



Entrópia a rendezetlenség mértéke?

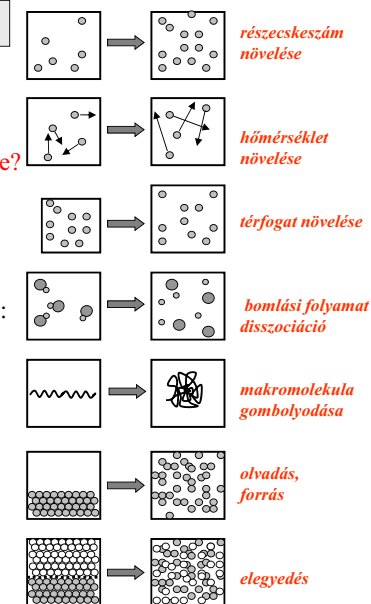
IGEN!

Boltzmann összefüggés:

$$S = k_B \ln W$$

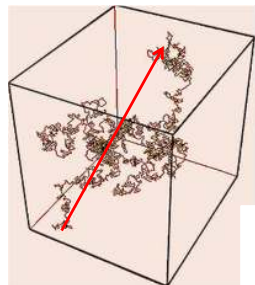
$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \longrightarrow k_B = \frac{R}{N_A}$$

termodinamikai valószínűség: $W \gg I$



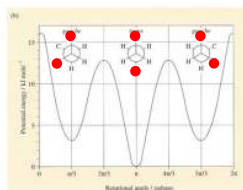
A **W termodinamikai valószínűség** megadja az adott **makroállapot**hoz tartozó **mikroállapotok** számát.

példa: **makroállapot:** láncvégtávolság
mikroállapot: lehetséges konformációk száma

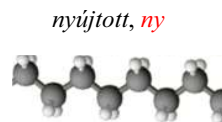


gombolyag, g

$$S = k_B \ln W$$



$$\begin{aligned} N_{C-C} &= 10^4 \\ W_g &= 3^{10000} \\ S_g &= k_B T \ln(3^{10000}) \\ S_g &= 10^4 k_B T \ln 3 \end{aligned}$$



nyújtott, ny

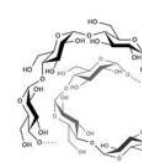
$$\begin{aligned} N_{C-C} &= 10^4 \\ W_{ny} &= 1 \\ S_{ny} &= k_B T \ln 1 \\ S_{ny} &= 0 \end{aligned}$$

Térszerkezet és konformációs entrópia

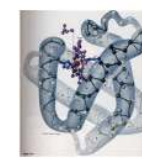
konstitúció - konfiguráció - konformáció



Statisztikus gombolyag

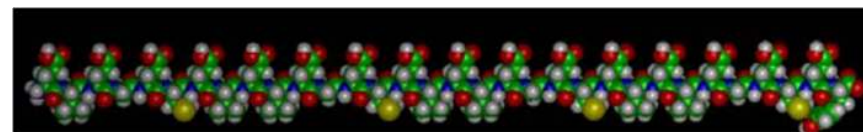


Szabályos térszerkezet



Nagy konformációs entrópia

Jóval kisebb konformációs entrópia



$W=1$



$$S_{konf} = 0$$

A termodinamika III. főtétele

Tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton:

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

Nernst kísérleti úton, Planck pedig az entrópia statisztikus értelmezése alapján fogalmazta meg.



A III. főtétele lehetővé teszi **abszolút entrópia skála** bevezetését

energia

entrópia

megmaradó

nem megmaradó

változása ismert

absz. értéke ismert

TD I. főtétele

TD II. főtétele

hőhatás



Az entrópia változik

entrópia változás

- termikus kölcsönhatás
- mechanikai kölcsönhatás
- kémiai átalakulás
- fázisátalakulás
- felületi kölcsönhatás
- konformáció változás

Minél bonyolultabb szerkezetű egy molekula, annál nagyobb a standard entrópiája.

Néhány anyag standard entrópiája 298 K hőmérsékleten
J/molK egységben



Methane, CH₄
 $S^\circ = 186.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Ethane, C₂H₆
 $S^\circ = 229.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Propane, C₃H₈
 $S^\circ = 270.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

szilárd anyag		folyadék		gáz
C gyémánt	2,4	benzol	173,3	benzol gőz 269,3
C grafit	5,7	Víz	69,9	vízgőz 188,8

TABLE 19.2 Standard Molar Entropies of Selected Substances at 298 K

Substance	S° , J/mol-K
Gases	
H ₂ (g)	130.6
N ₂ (g)	191.5
O ₂ (g)	205.0
H ₂ O(g)	188.8
NH ₃ (g)	192.5
CH ₃ OH(g)	237.6
C ₆ H ₆ (g)	269.2
Liquids	
H ₂ O(l)	69.9
CH ₃ OH(l)	126.8
C ₆ H ₆ (l)	172.8
Solids	
Li(s)	29.1
Na(s)	51.4
K(s)	64.7
Fe(s)	27.23
FeCl ₃ (s)	142.3
NaCl(s)	72.3

A termodinamika I. főtétele

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \sum_{i=1}^K \mu_i \Delta n_i + \dots +$$

Az **energiamegmaradás törvényének legáltalánosabb megfogalmazása.** $\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{\text{mech}} + \Delta W_{\text{kém}} + \dots + \Delta W_i$

A termodinamika II. főtétele

Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó (kiegyenlítődési) folyamatok során az entrópia növekszik.

A termodinamika III. főtétele

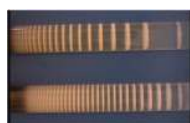
Tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton:

Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó folyamatok során az entrópia növekszik.

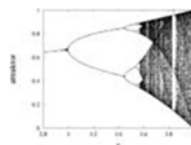
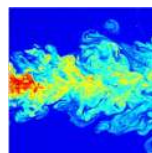
Entrópia a rendezetlenség mértéke.



evolúció
morfogenézis

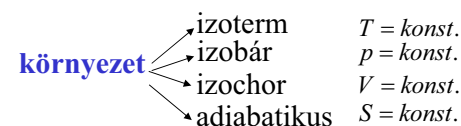


hőhalál, káosz
termodinamika II. főtétele



$$x_{i+1} = r \cdot x_i (1 - x_i)$$

Környezeti hatások



A belső energia egy része a környezet állandóságának biztosítására fordítódik!

Hasznosítható energia \neq Belső energia megváltozásával

A belső energia adott körülmények között hasznosítható része:

Izobár eset: **H entalpia**

Izoterm eset: **F szabadenergia**

Izoterm-izobár eset: **G szabadentalpia**

ENTALPIA

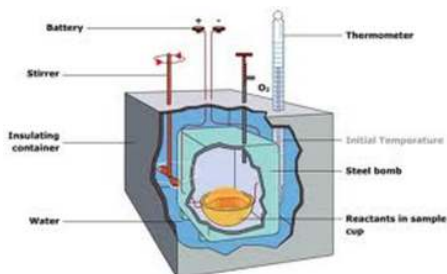
Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgáljunk



$$H = U + pV$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q$$

A H entalpia az U belső energiának izobár hőközléssel hasznosítható része.



SZABADENERGIA

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgáljunk



$$F = U - TS$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = W_{mech}$$

Az F szabadenergia az U belső energiának izoterm munkavégzéssel hasznosítható része.

SZABADENTALPIA



Termikus, mechanikai és kémiai kölcsönhatásokat vizsgáljunk

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

A G szabadentalpia az U belső energiának kémiai folyamatokkal hasznosítható része.

Önként lejátszódó folyamatok iránya és hajtóereje

A termodinamikai folyamatok spontán lejátszódásának nem szükséges feltétele a belső energia minimumra való törekvése!

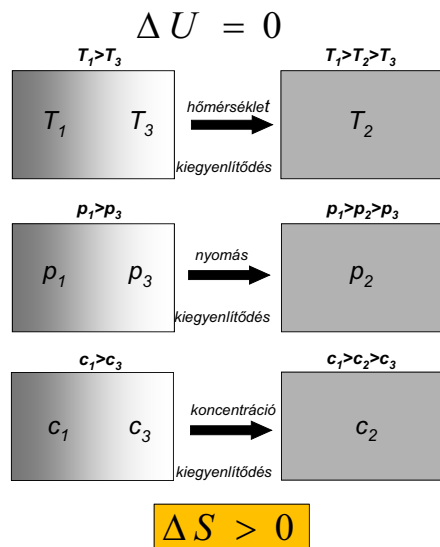
Egy példa: A jég olvadása. 0 C hőmérséklet közelében a víz belső energiája nagyobb, mint a jégé, ennek ellenére az 1 C-os hőmérsékletű jég légköri nyomáson spontán megolvad. Az olvadást $+4,2 \text{ kJ/mol}$ belsőenergia növekedés kíséri.

Folyamatok iránya Elszigetelt rendszerben $\Delta S > 0$

$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ Izoterm rendszerben $\Delta F < 0$

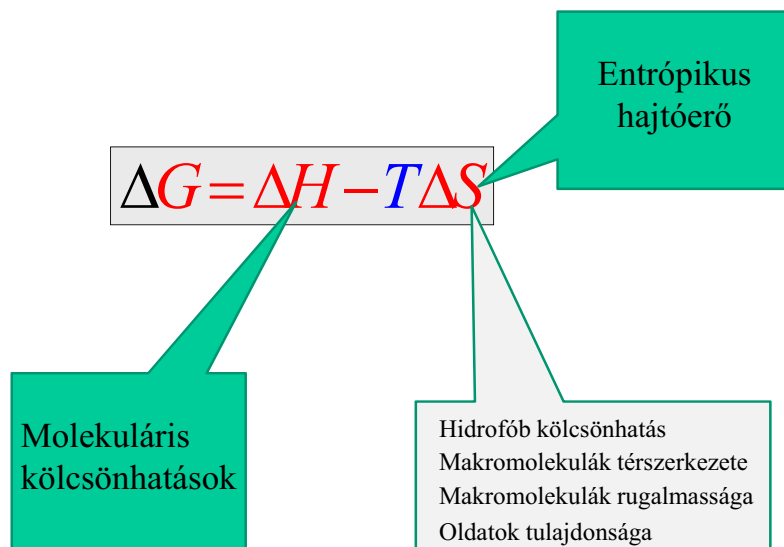
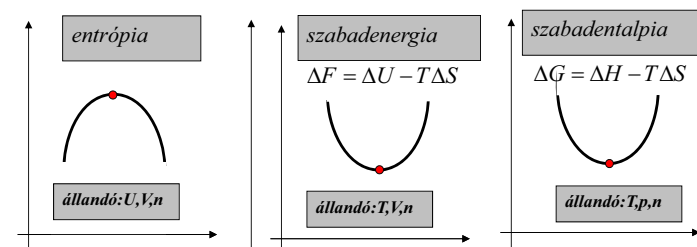
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ Izoterm - izobár rendszerben $\Delta G < 0$

Elszigetelt rendszerben önként végbemenő folyamatok.



A termodinamikai egyensúly feltétele

karakterisztikus függvény	környezeti kölcsönhatás	az egyensúlyhoz tartozó szélsőérték	önként lejátszódó folyamat során
$S(U, V, n)$	elszigetelt	maximum	$\Delta S > 0$
$F(T, V, n)$	termikus	minimum	$\Delta F < 0$
$G(T, p, n)$	Mechanikai és termikus	minimum	$\Delta G < 0$



KÉMIAI ÉS BIOKÉMIAI REAKCIÓK HAJTÓEREJE

$$\Delta_r G = G_{\text{termékek}} - G_{\text{reaktánsok}} \quad \Delta_r G < 0$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

reakcióhő

reakcióentrópia

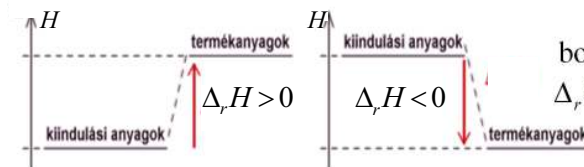
endoterm

exoterm

Molekuláris rendezettség változása

bomlás
 $\Delta_r S > 0$

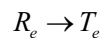
gyűrűképzés
 $\Delta_r S < 0$



Reaktív rendszerek termodinamikája

Kémiai átalakulás

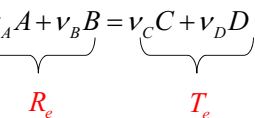
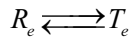
$$\Delta_r G < 0$$



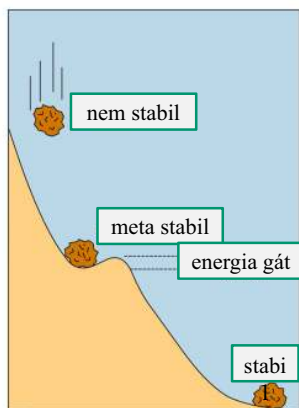
F

Kémiai egyensúly

$$\Delta_r G = 0$$



G



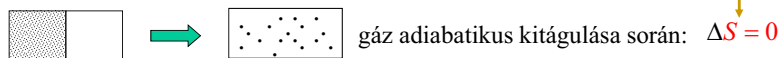
Szemléletes és elgondolkodtató példák

entrópia \rightarrow termikus entrópia (a hőmérséklet változik)
 \rightarrow konfigurációs entrópia (a hőmérséklet **nem** változik)

$$S = S_{term} + S_{konf}$$

Gáz adiabatikus expanziója

Adiabatikus esetben a rendszer a környezetétől termikusan elszigetelt: $S = \text{állandó}$

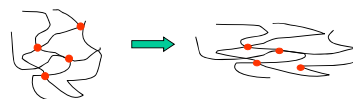


A rendezetlenség növekszik $\Delta S_{konf} > 0$

$$\text{Mivel } \Delta S = \Delta S_{konf} + \Delta S_{term} = 0 \Rightarrow \Delta S_{konf} = -\Delta S_{term} \Rightarrow \Delta S_{term} < 0$$

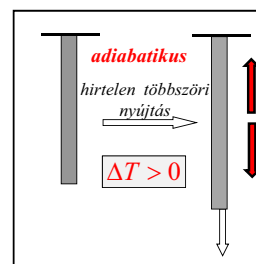
$$\Delta S_{term} = \frac{C_V}{T} \Delta T < 0 \Rightarrow \Delta T < 0 \quad \text{A gáz lehül!}$$

A gumiszál adiabatikus nyújtása



A rendezettség növekszik $\Delta S_{konf} < 0$

$$\text{Mivel } \Delta S = \Delta S_{konf} + \Delta S_{term} = 0 \Rightarrow \Delta S_{konf} = -\Delta S_{term} \Rightarrow \Delta S_{term} > 0$$



$$\Delta S_{term} = \frac{C_V}{T} \Delta T > 0 \Rightarrow \Delta T > 0$$

A hirtelen meghúzott gumiszál felmelegszik!

MAKROMOLEKULÁK RUGALMASSÁGA

Entrópia rugalmasság

