



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport



**Biofizikai termodinamika
(Bio-termodinamika)**

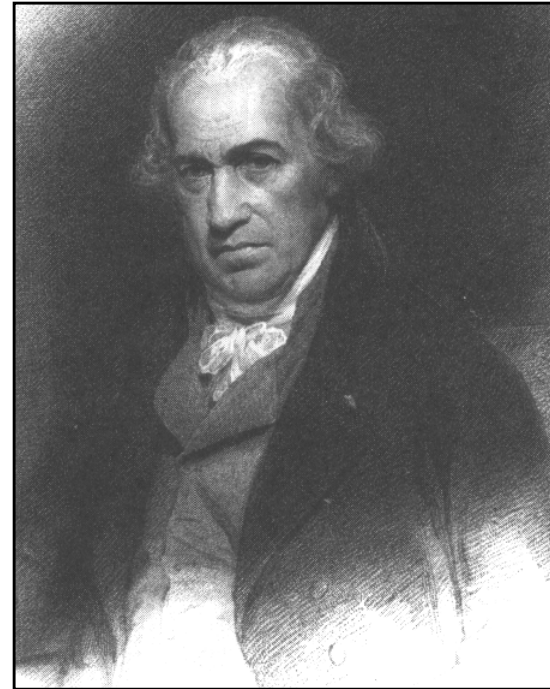
Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA levelező tagja

mikloszrinyi@gmail.com



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



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.

Fenomenologikus- és statisztikus termodinamika

Fő feladata: a kölcsönhatások folytán fellépő változások és átalakulások

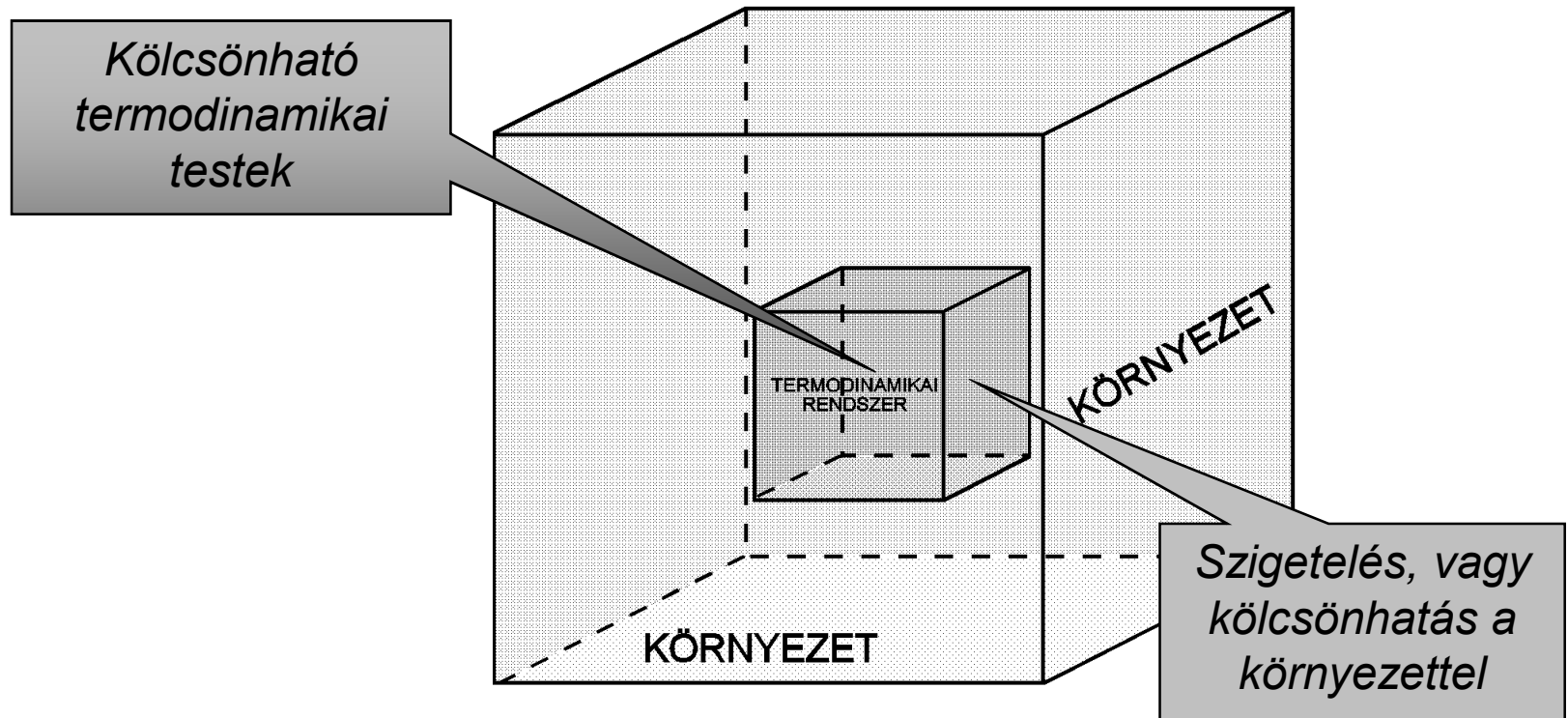
**irányának,
mozgató erőinek, és
befolyásoló tényezőinek**

felderítése.

Törvényei általánosíthatók

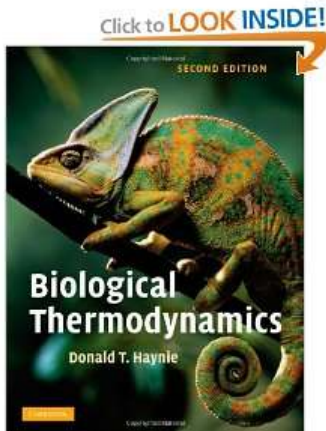
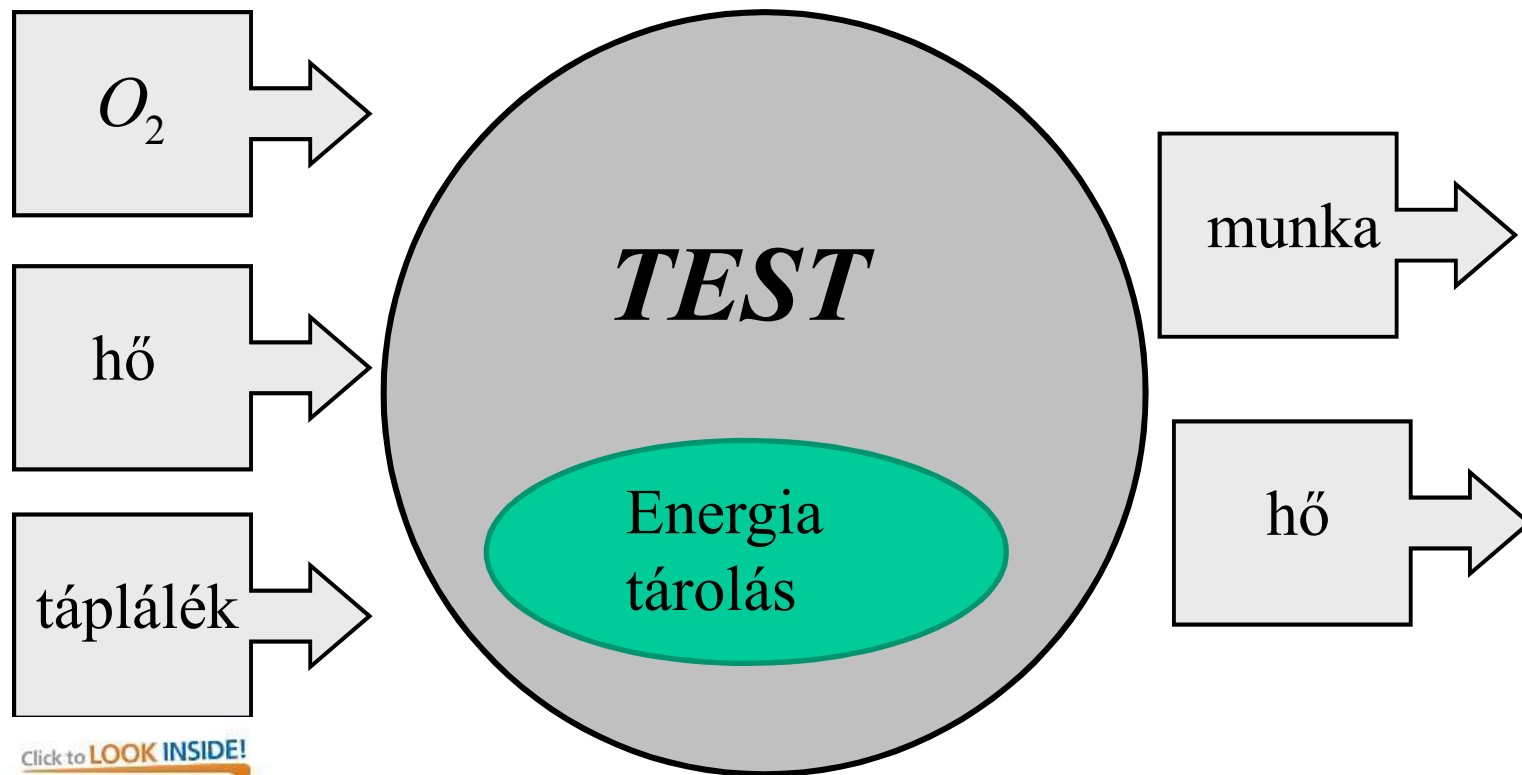
biológiai-, társadalmi-, gazdasági- , pénzügyi- és egyéb... rendszerekre.

TERMODINAMIKAI RENDSZER



A hőnek nincs kitüntetett szerepe !

BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER



A hőnek kitüntetett szerepe van !

$$0\text{ }^{\circ}\text{C} \longrightarrow T \longrightarrow 42\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Termikus kölcsönhatások jellemzői:

- 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.

Hőmérsékleti skálák

$$T[K] = t[^\circ C] + 273,15$$

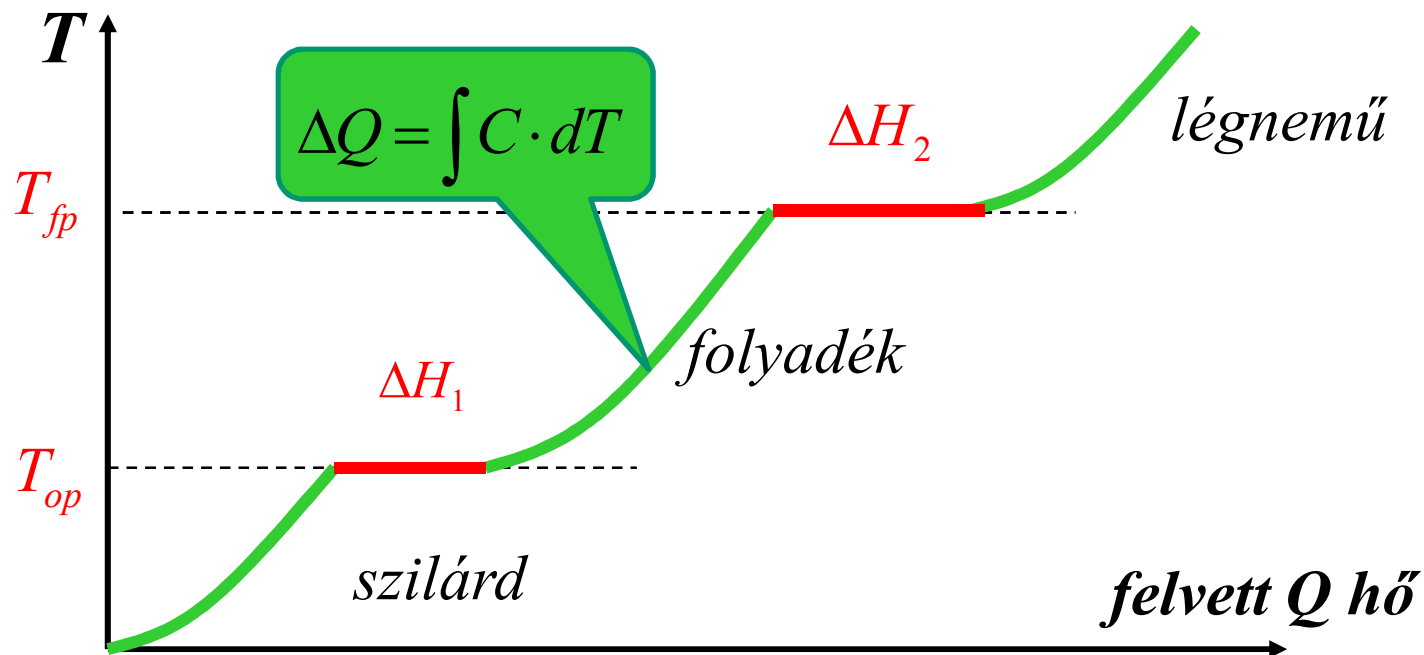
$$T[^\circ C] = \frac{5}{9}(T[^\circ F] - 32)$$

Termikus kölcsönhatások

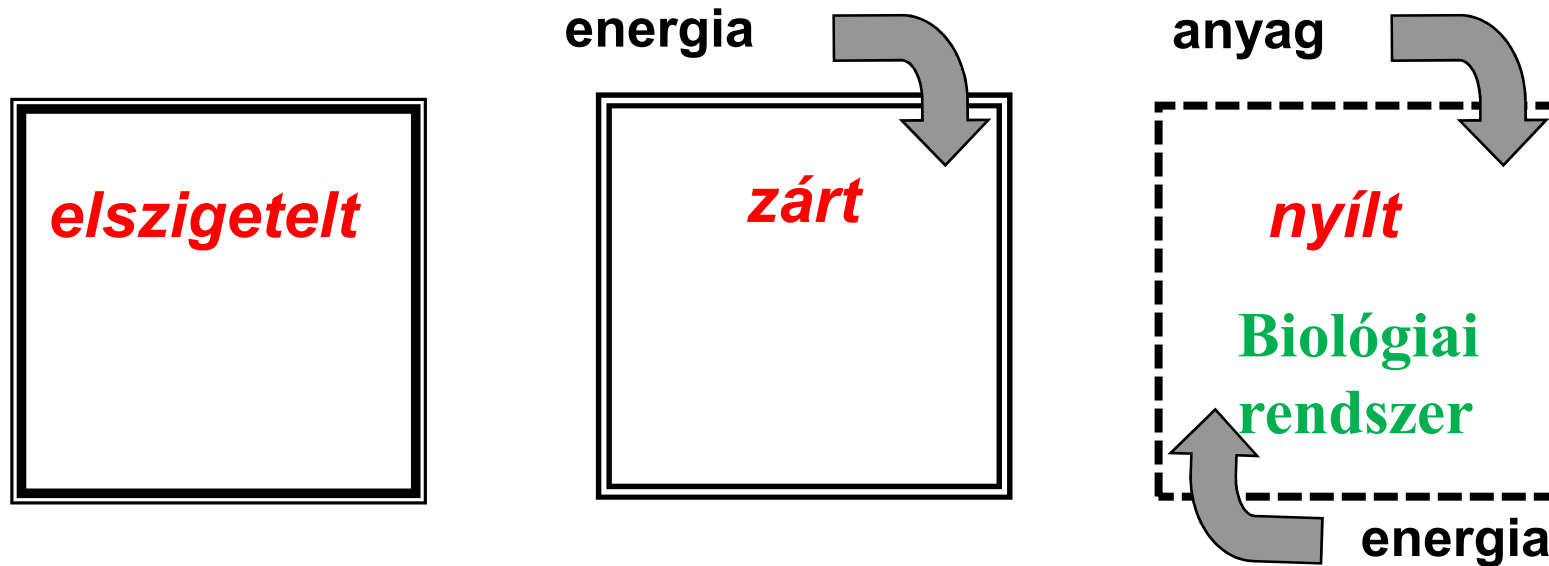
Hő hatására

a hőmérséklet változik (1)

a hőmérséklet nem változik (2)
látens hő!



Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



izoterm
T=állandó



izobár
p=állandó



adiabatikus
 $\Delta Q = 0$



ENERGIA

```
graph TD; A[ENERGIA] --> B[helyzeti]; A --> C[kinetikus]; A --> D[belső];
```

helyzeti

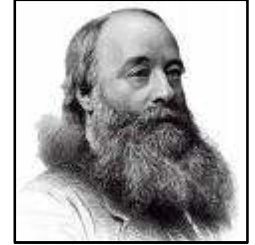
kinetikus

belső

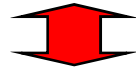
$$E = E_{pot} + E_{kin} + U$$



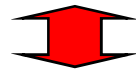
Az energiamegmaradás tétele



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



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




Rumford 1798-ban megfigyelte, hogy az ágyúcsövek fúrása hőkeltéssel 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 termodinamika I. főtétele

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


Az energiamegmaradás törvényének legáltalánosabb megfogalmazása.



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

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

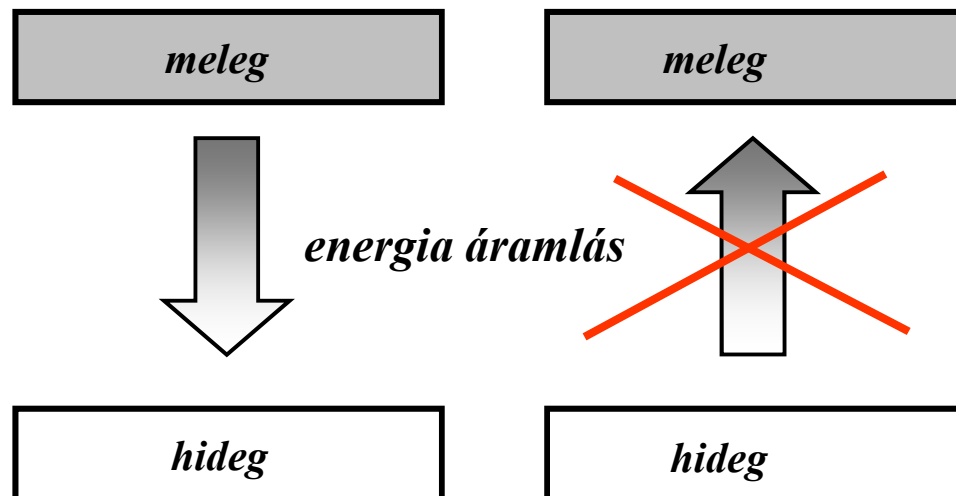
Egy termodinamikai rendszer akkor képes munkavégzésre ($\Delta W_{\text{mech}} < 0$), ha a belső energiáját csökkenti ($\Delta U < 0$), vagy ha környezetéből hőt von el ($\Delta Q > 0$), vagy más formában energiát ($\Delta W_i > 0$) vesz fel.

A termodinamika II. főtétele

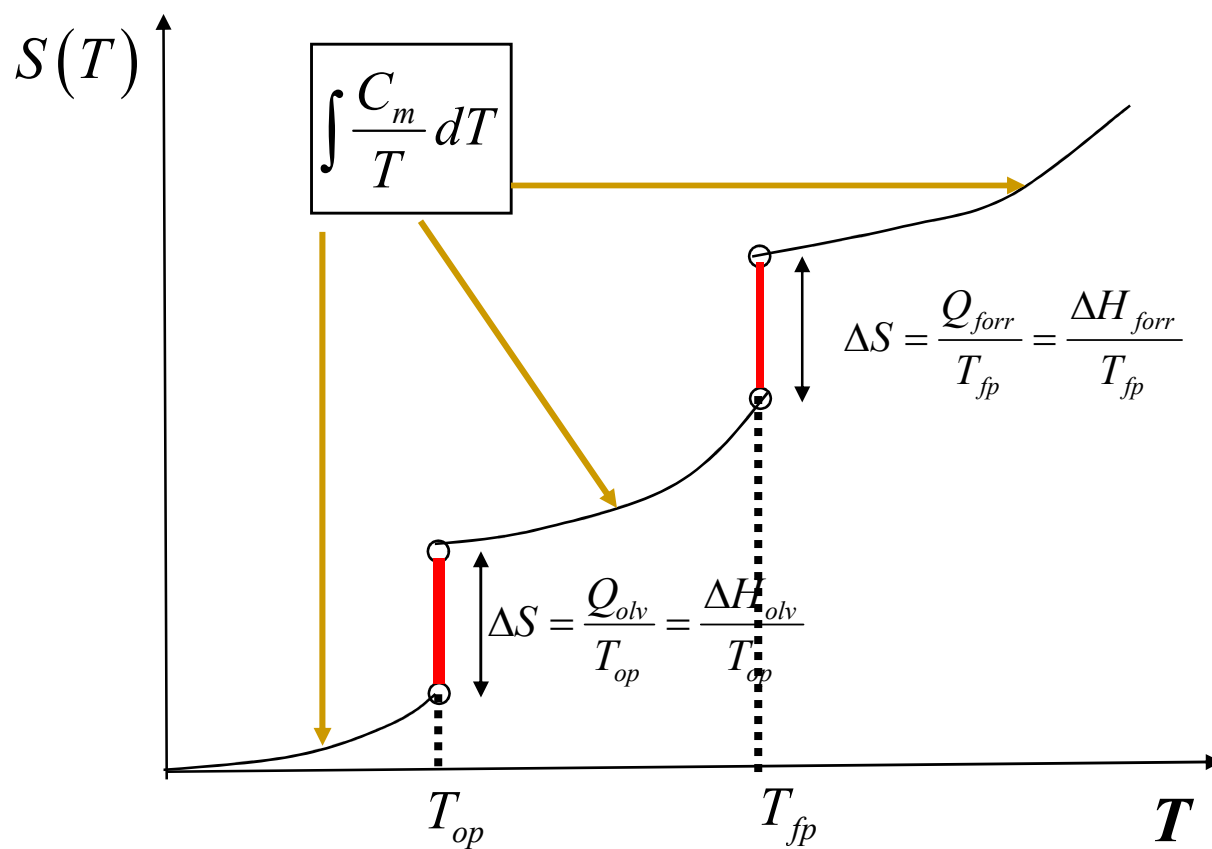
Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó (kiegyenlítődési) folyamatok során az entrópia növekszik.

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.

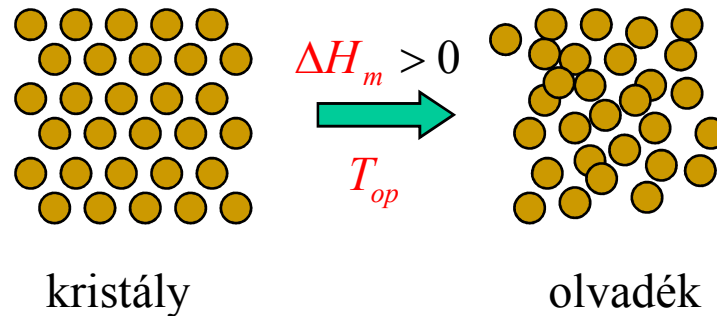


Az entrópia függése a hőmérséklettől



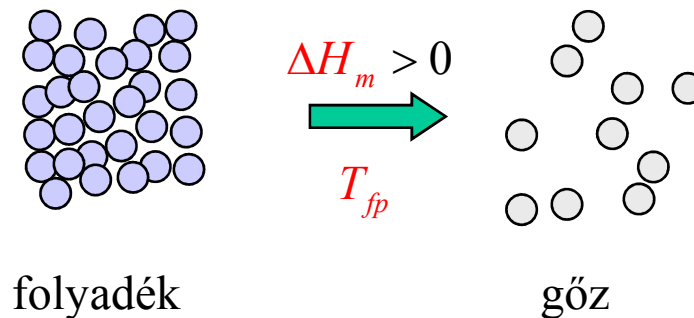
Az entrópia, mint a molekuláris rendezetlenség mértéke

Olvasás:



$$\Delta S_m(T_{op}) = \frac{\Delta H_m}{T_{op}} > 0$$

Forrás:



$$\Delta S_m(T_{fp}) = \frac{\Delta H_m}{T_{fp}} > 0$$

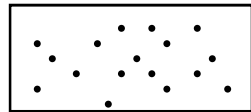
Az állandó hőmérsékleten lejátszódó (fázis)átalakulás során az **entrópia a rendezetlenség növekedésével együtt nő.**

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: $S = \text{állandó}$



gáz adiabatikus kitágulása során: $dS = 0$

A rendezetlenség növekszik $dS_{konfig} > 0$

Mivel $dS = dS_{konfig} + dS_{term} = 0$

$$\Rightarrow dS_{konfig} = -dS_{term}$$

$$dS_{term} < 0$$

$$dS_{term} = \frac{C_V}{T} dT < 0$$

$$dT < 0$$

A gáz lehül !

A termodinamika III. főtétele

Tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton:

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

$$S = k_B \ln W$$

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

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

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT + \Delta S_{\text{konfig}}$$



$$S(T) = S^0(T^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_P}{T} dT + \Delta S_{\text{konfig}}$$

Standard entrópia

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

Entrópia növekedéssel járó folyamatok

Boltzmann összefüggés:

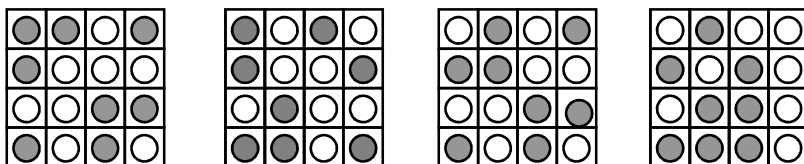
$$S = k_B \ln W$$

$$k_B = \frac{R}{N_{Av}}$$

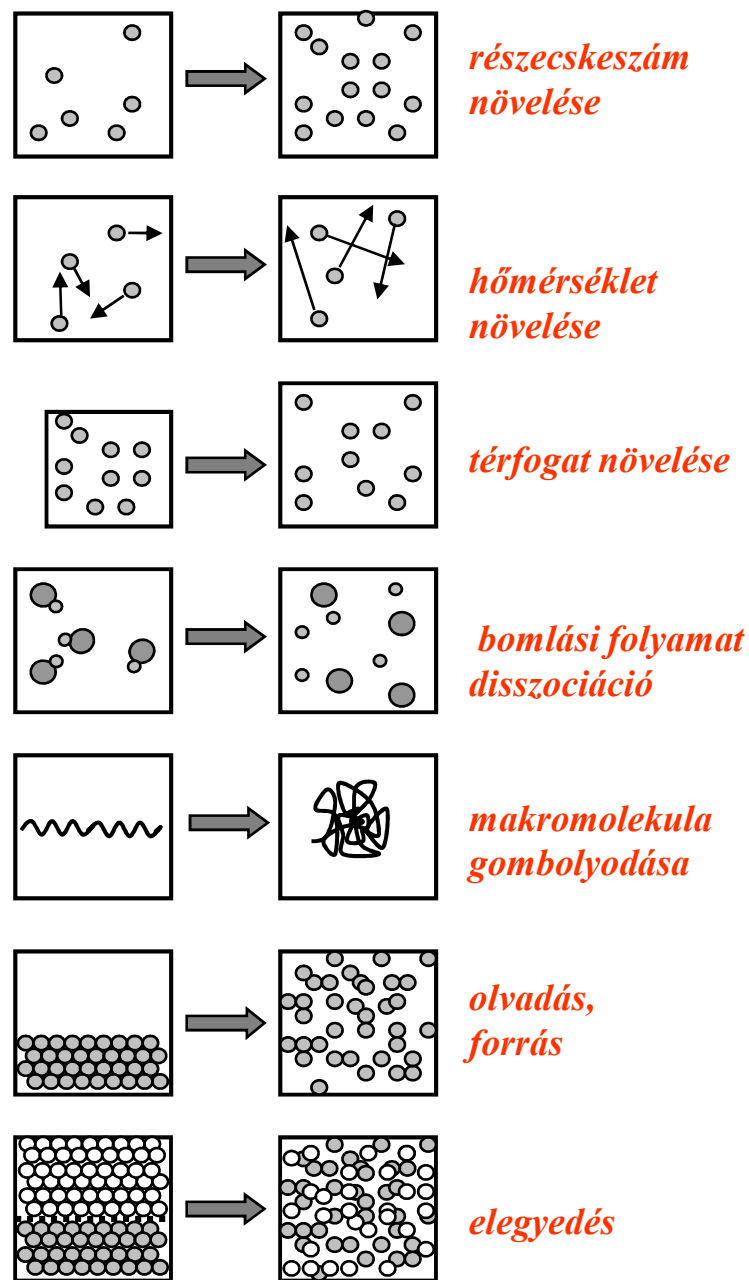
A **W termodinamikai valószínűség** megadja adott **makroállapothoz** tartozó **mikroállapotok** számát.

makroállapot: *koncentráció*

mikroállapot: *molekulák eloszlása*

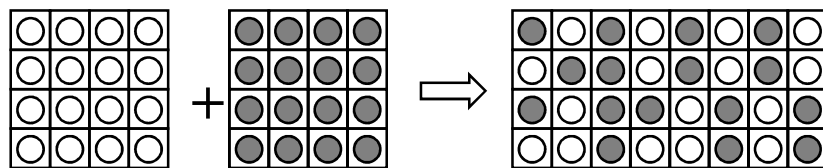


Négy mikroállapot a lehetséges xy számúból



Az elegyedési entrópia meghatározása

konfigurációs entrópia



$$W_A = 1$$

$$W_B = 1$$

$$W_{AB} \gg 1$$

$$S_A = 0$$

$$S_B = 0$$

$$S_{AB} > 0$$

$$S = k_B \ln W$$

$$W = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

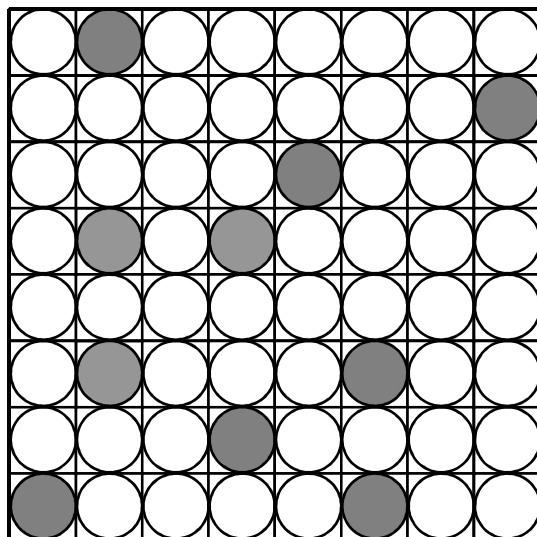
$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

$$x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

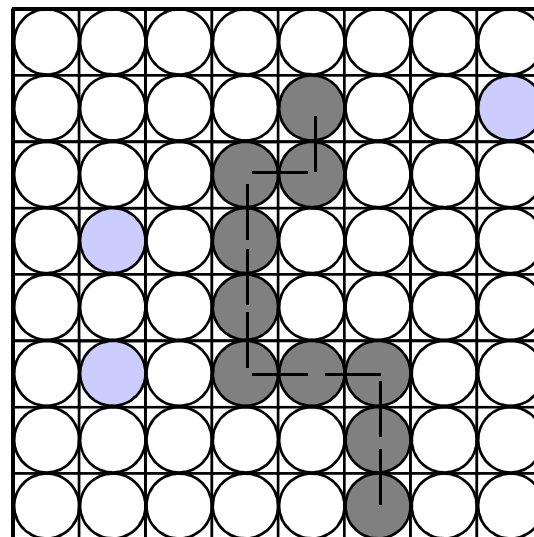
$$\Delta S_N = k_B \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \simeq -k_B (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

A moláris elegyedési entrópia: $N_A + N_B = N_{Av}$

$$\Delta_e S_m \simeq -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



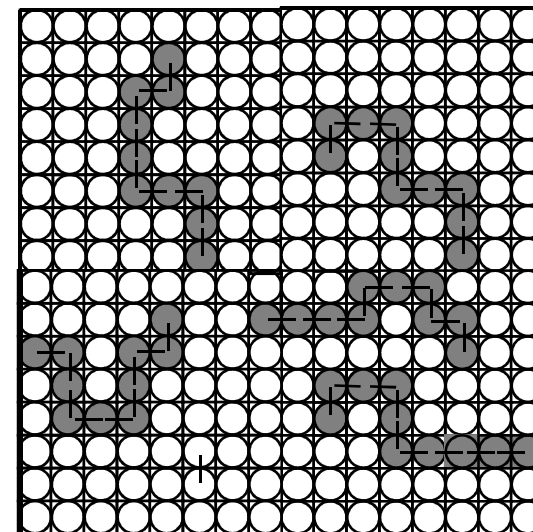
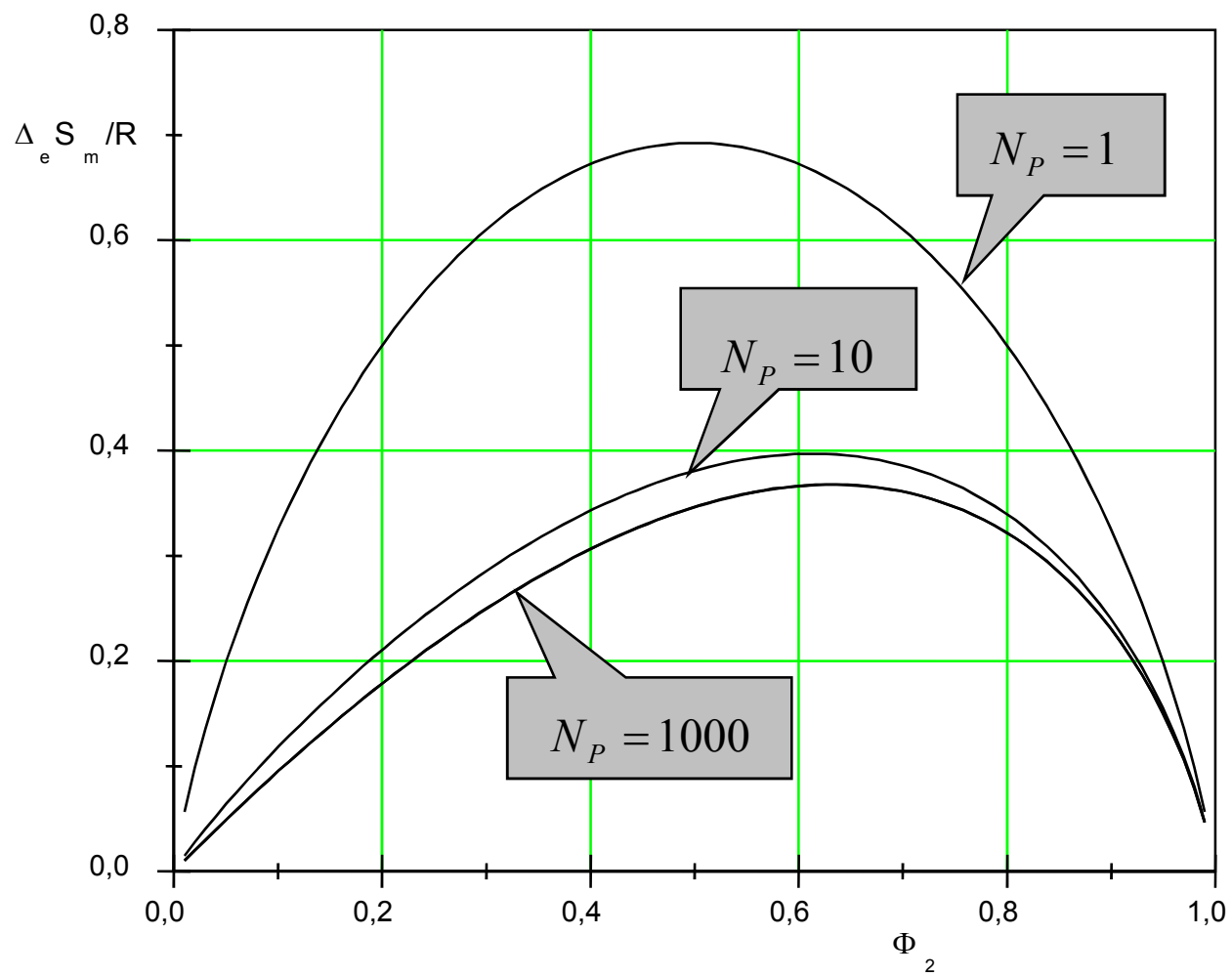
$$W = 5,49 \cdot 10^{17}$$



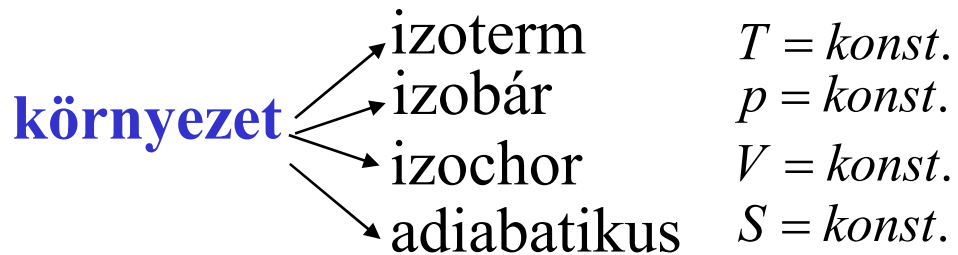
$$W = 6144$$

$$\Delta_e S(N_0, n_p) = k_B \ln W$$

Kisebb termodinamikai hajtóerő!

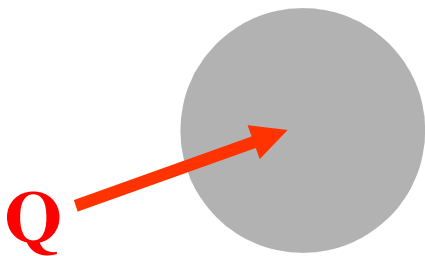


Környezeti hatások



A belső energia egy része a környezet állandóságának biztosítására fordítódik!

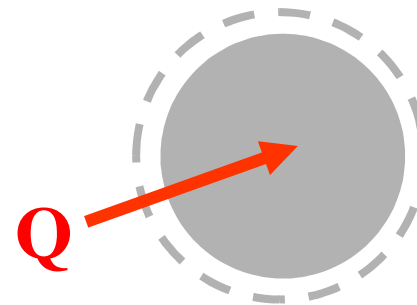
Hasznosítható energia \neq Belső energia



$V = konst.$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V < \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$$

$$C_V < C_p$$



$p = konst.$

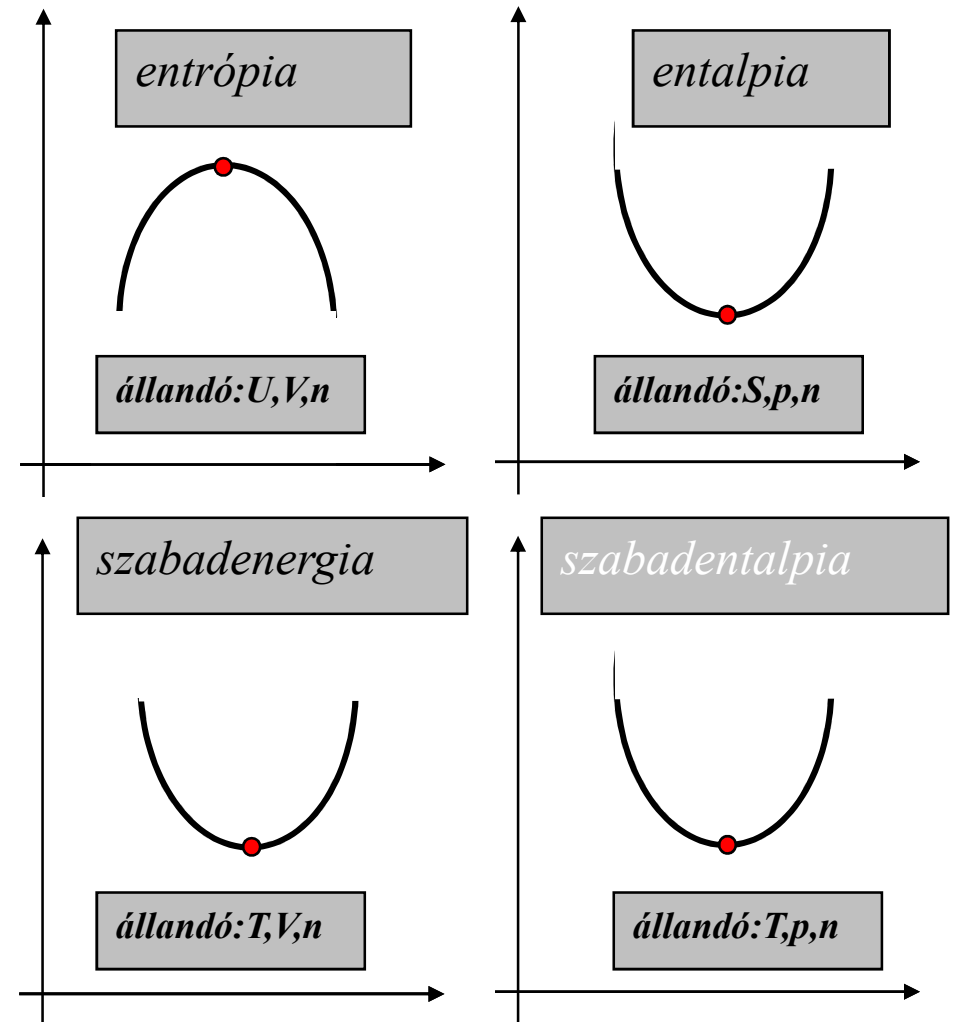
A termodinamikai egyensúly feltétele

Izobár eset: **H** entalpia

Izoterm eset: **A** szabadenergia

Izoterm-izobár eset:

G szabadentalpia



A bio-termodinamika I. főtétele

tárolt energia
megváltozása

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

metabolikus hő

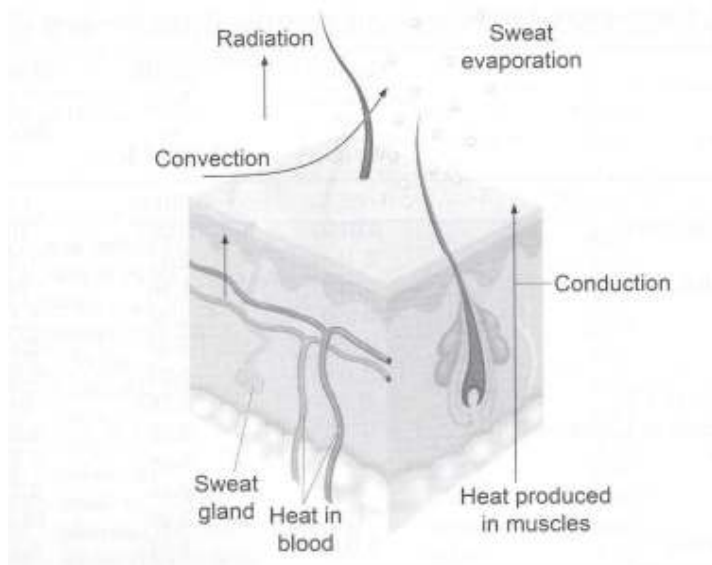
veszteség

bio-szintézis

mechanikai munka

külső

belső



Az élő szervezetben végbemenő anyagcsere folyamatok
összessége: **metabolizmus**

← felépítő folyamatok
anabolizmus

aminosavak



fehérjék

$$\Delta G > 0$$

→ lebontó folyamatok
katabolizmus

pl. glükóz



CO_2 H_2O

$$\Delta G < 0$$

A környezetből felvett anyagok beépülése az élő szervezetbe: **anabolizmus**

fototróf

egyszerű szervetlen anyagokból
bonyolult szerves vegyületek
felépítésére képes szervezetek



kemotróf

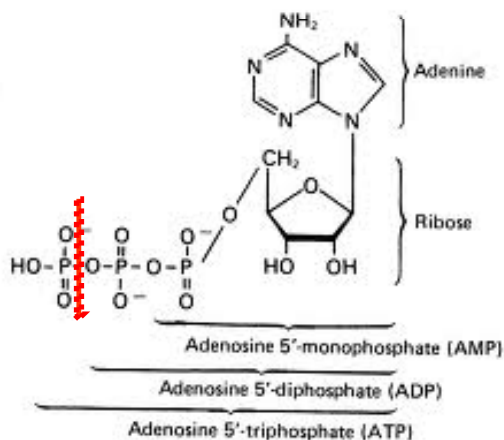


Az élő szervezetek biokémiai reakciók során történő tápanyag lebontása: **katabolizmus**.

poliszacharidok,
lipidek,
fehérjék
nukleinsavak



monoszacharidok,
zsírsavak,
nukleotidok,
aminosavak



Q

ATP

tejsav
ecetsav
ammónia
karbamid



58 - 59 kJ/mol

Biológiai energia forgalom mérése

Direkt kalorimetria

Indirekt kalorimetria

$$\Delta Q = Q_{\text{metabolizmus}} + Q_{\text{veszteség}}$$

Oxigén fogyasztás és/vagy
CO₂ termelés arányos a
hőtermeléssel

$$Q_{\text{veszteség}} = Q_{\text{sugárzó}} + Q_{\text{konvektív}} + Q_{\text{konduktív}} + Q_{\text{párolgási}} + Q_{\text{légzés}}$$

kötési energia

- hő
- munka
- (vég)termék

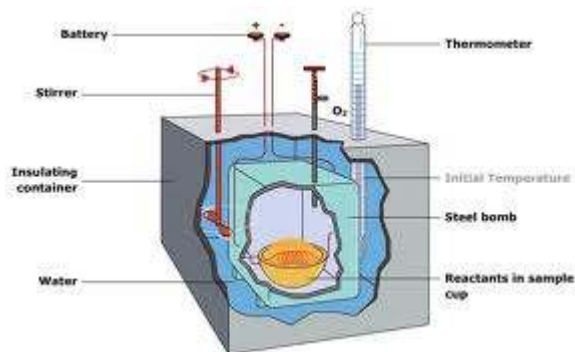
54-60 %

25 %

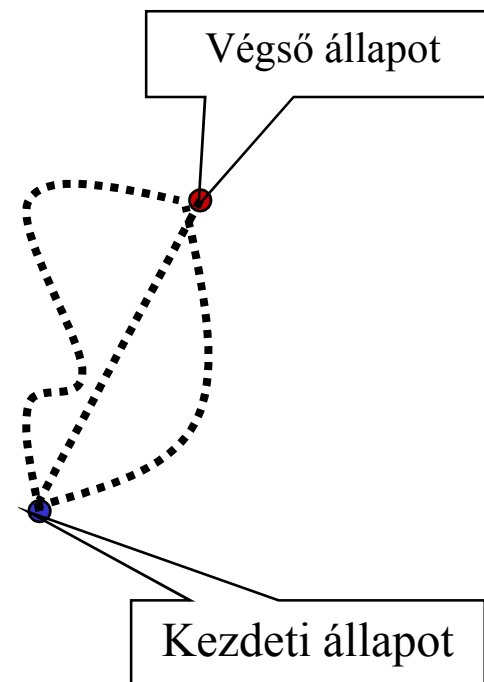
7 %

14 %

Direkt kalorimetria



Hess tétele:



anyag	kalorimetrikus energia kJ/g
szénhidrát	17,1
fehérje	23,6
etanol	29,7
zsír	39,6

anyag	energia sűrűség J/Kg
ATP	$1,0 \cdot 10^5$
H_2	$1,2 \cdot 10^8$
zsír	$3,9 \cdot 10^7$
glükóz	$1,6 \cdot 10^7$

Direkt és indirekt kalorimetria

1 mól glükóz oxidációjához 6 mól=134,46 L oxigén kell!

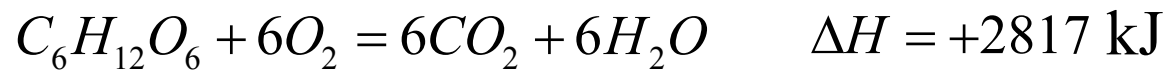
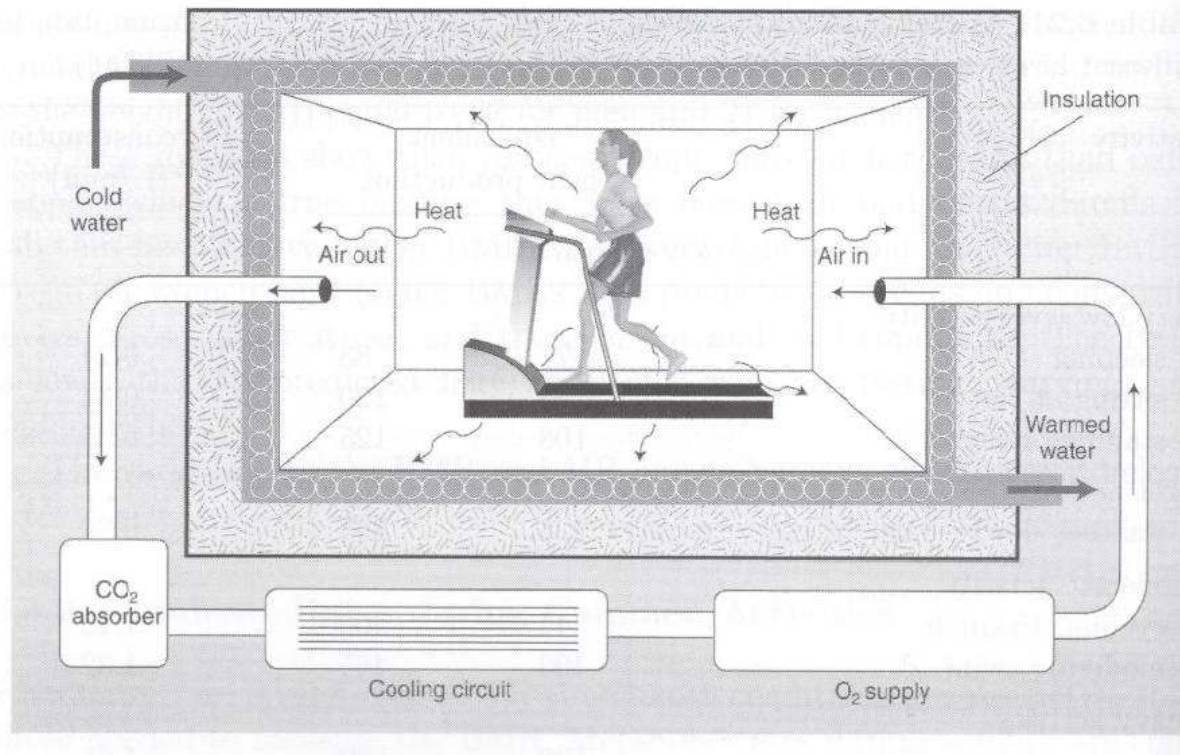
$$\Delta H = +2817 \text{ kJ}$$

Oxigén energia egyenérték

1 L oxigén fogyasztására 21 kJ energiát jelent

komponens	kalorimetrikus energia kJ/g	Oxigén egyenérték kJ/L	Széndioxid egyenérték kJ/L
szénhidrát	17,1	21,1	21,1
fehérje	23,6	18,7	23,3
etanol	29,7	20,3	30,3
zsír	39,6	19,8	27,9

Direkt és indirekt kalorimetria



$$\eta = 61 - 65 \%$$

Kalorimetria > metabolitika
(V=konst.) (p=konst.)

Alap – energiaforgalom: **BMR**
Basal metabolic rate

$$BMR = \left. \frac{dQ}{dt} \right|_{nyugalom}$$



$$BMR \propto m_b^{3/4}$$

Kleiber törvény

A BMR a korral csökken

$m_b = 70$ kg 7029 kJ/nap 293 kJ/óra 81 W férfi
60 W nő

Energiaforgalom:(MR) és oxigén fogyasztás

alvás	83 W	O_2 : 0,24 L/perc
séta	265 W	O_2 : 0,76 L/perc
kerékpározás	400 W	O_2 : 1,13 L/perc

Átlagos ember átlagos termikus jellemzői:

Fajhő: 3,47 kJ/kgK

70 kg-os személy hőkapacitása: 243 kJ/C°

$$Q = C \cdot m_b \cdot \Delta T \quad \frac{dQ}{dt} = C \cdot m_b \cdot \frac{dT}{dt} \quad \frac{dT}{dt} = \frac{1}{C \cdot m_b} \cdot \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{C \cdot m_b} \cdot BMR$$

$$\boxed{\frac{dT}{dt} = \frac{BMR}{C \cdot m_b}} \quad \longrightarrow \quad \frac{dT}{dt} = 1,2 \text{ C}^\circ/\text{óra} \quad \text{Ha nem lenne veszteség és fizikai aktivitás!}$$

Hővesztesség: sugárzás: 54 – 60 %

Levegő : 25 %

Izzadás : 7 %

Légzés : 14 %

Fizikai aktivitás esetén



$$\frac{dQ}{dt} = f \cdot BMR$$

$$\frac{dT}{dt} = f \cdot \frac{BMR}{C \cdot m_b} \approx 1,2 f C^\circ / h$$

$$0 < f < 20$$

Fizikai aktivitás

aktivitás	f
alvás	1
ülés	1,5
állás	1,7
gyaloglás	4,7

Evés és hőtermelés nyugalomban

	Nagy evő	Kis evő	arány
Test súly (kg)	54,2	52,7	1,03
Kaja energia (kJ/nap)	9916	6485	1,54
Nappali hőtermelés (kJ/nap)	9079	5815	1,55
Éjszakai hőtermelés (kJ/nap)	7196	4602	1,56

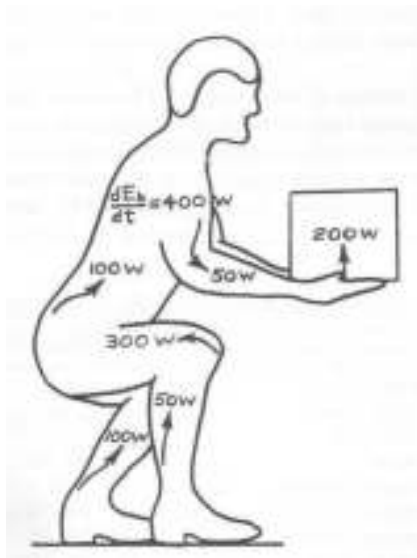
de....

$$\frac{dQ}{dt} = f \cdot BMR$$

$$0 < f < 20$$

Fizikai aktivitás

Energiaforgalom és mozgás

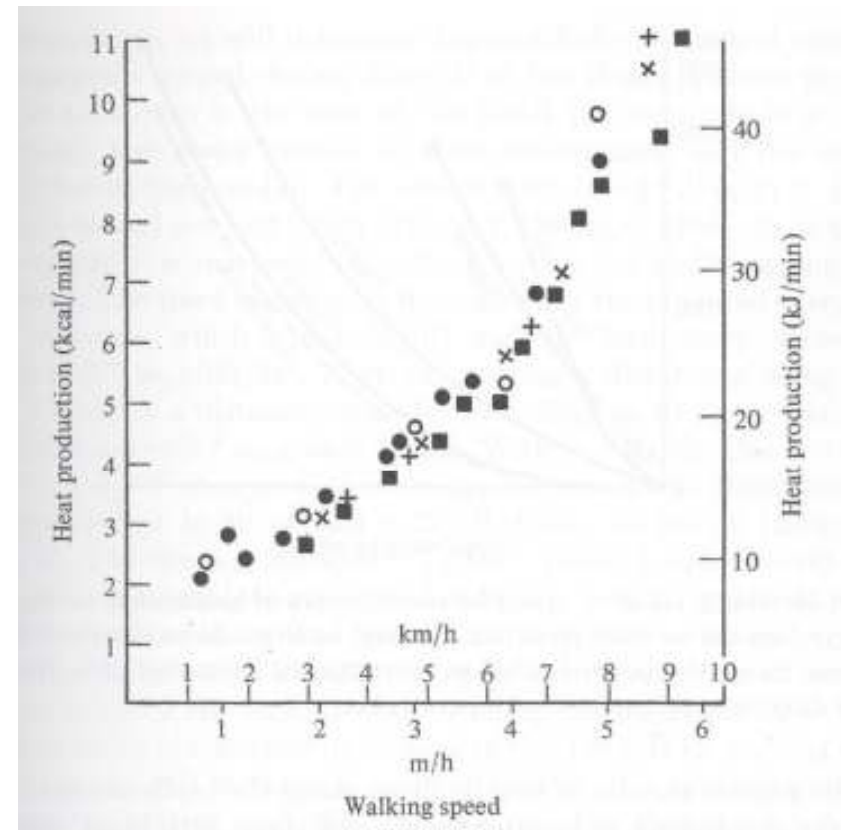


munka(fizika) \neq munka(biológia)

külső

belső

Gyaloglással felszabadított hő függése a sebességtől.



Metabolitikus teljesítmény futásnál
14%-al kisebb, mint gyaloglásnál!

*egységyi
felület*

Hő sugárzás



Wien törvény: $R = \varepsilon \sigma T^4$ ε : emisszió

Stefan-Boltzmann konst.: $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} / \text{m}^2 \text{K}^4$

$$-\frac{dQ}{dt} = R \cdot A_s = \varepsilon \sigma T^4 \cdot A_s$$

$A_s = 1,85 \text{ m}^2$ átlagos felület

$\varepsilon \simeq 1$ emberi bőr

$$\frac{dQ}{dt} = \left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{nyereség}} - \left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{veszteség}}$$

$$R = \varepsilon \sigma (T_1^4 - T_2^4)$$

$$\varepsilon_1 \simeq \varepsilon_2 \simeq \varepsilon$$

anyag	emisszió
emberi bőr	0,95 – 0,99
fa	0,99
beton	0,95
tégla	0,92

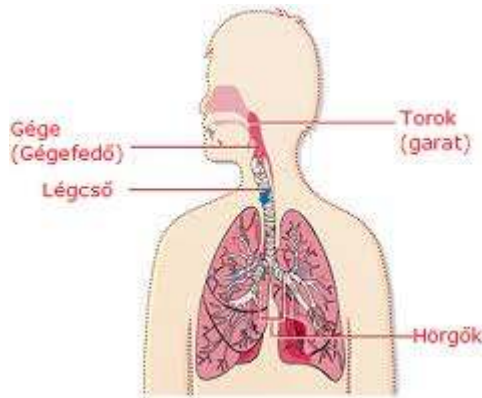
Konvektív hővezetés:

$$-\frac{1}{A_s} \frac{dQ}{dt} = h_c \cdot (T_{bőr} - T_{levegő})$$

h_c : Egységnyi felületre vonatkozó
 $W / m^2 K$ konvektív hővezetési tényező

$$h_c = 10,45 - v + 10v^{1/2}$$

v : áramló levegő sebesség: m/sec



Hővesztés párolgással légzés

Ki- és belégzés térfogata nyugalomban: 500 ml

Ki- és belégzés frekvenciája nyugalomban: 12 – 14 / perc

$$I_{\text{levegő}} = \frac{dV}{dt} \approx 0,1 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$-\frac{dQ}{dt} = \rho c_p (T_{ki} - T_{be}) \frac{dV}{dt}$$



Hővesztés párolgással *izzadás*

Víz párolgáshője: $\Delta h_{\text{parolgas}} = 2,25 \text{ kJ} / \text{g}$

$$I_{\text{levegő}} = \frac{dV}{dt} \simeq 0,1 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$-\frac{dQ}{dt} = \Delta h \cdot (\rho_{\text{lev}}^{\text{ki}} - \rho_{\text{lev}}^{\text{be}}) \frac{dV}{dt}$$

Konduktív hővezetés:

$$j_Q = -k \nabla T \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \quad \alpha = \frac{k}{\rho \cdot C_p}$$

anyag	T/K	$k / Wm^{-1}K^{-1}$	α / m^2s^{-1}	$c_p / kJkg^{-1}K^{-1}$
levegő	300	0,025	$2,11 \cdot 10^{-5}$	1,006
víz	300	0,609	$1,5 \cdot 10^{-7}$	4,186
zsír	298	0,21	$0,69 \cdot 10^{-7}$	3,258
vér	298	0,642	$1,76 \cdot 10^{-7}$	3,889
bőr	310	0,442	$1,19 \cdot 10^{-7}$	3,471

Testhőmérséklet szabályzás

metabolizmus ↔ hőveszteség

$T=28\text{ }^{\circ}\text{C}$ ♥ fibrilláció

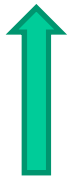
$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Hőmérséklet szabályzás felborul

$T=33\text{ }^{\circ}\text{C}$ Tudat vesztés

$T=37\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T=41\text{ }^{\circ}\text{C}$ Központi idegrendszer -

$T=42\text{ }^{\circ}\text{C}$ Fehérjék denaturálódnak



testhőmérséklet

