



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport



Biofizikai **termodinamika**
(Bio-termodinamika)

Zrínyi Miklós

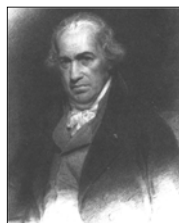
egyetemi tanár, az MTA levelező tagja
mikloszrinyi@gmail.com

Történeti visszatekintés

- 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.



Történeti visszatekintés



James Watt (1736-1819) skót feltaláló



Termodinamika=Hőtan?

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



A hő az energia egyik megjelenési formája !



Az energiamegmaradás tétele



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



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



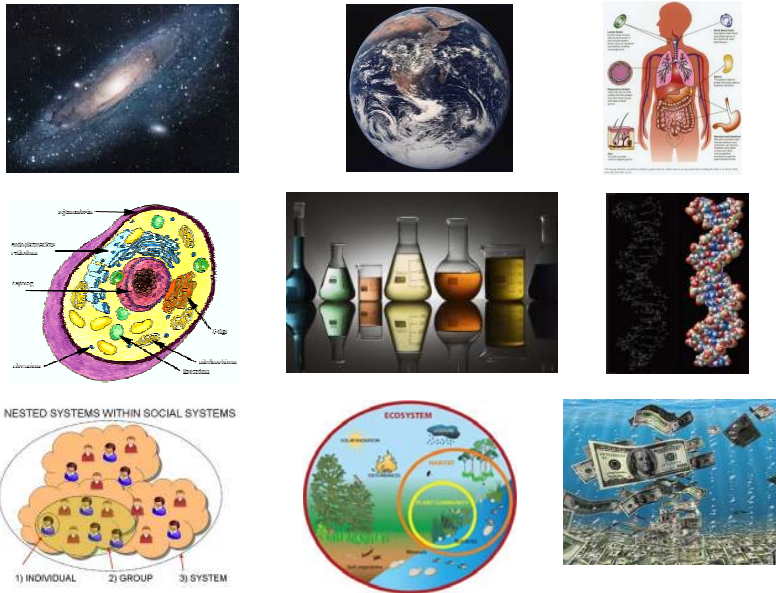
Rumford 1798-ban megfigyelte, hogy az ágyúcsövek fűrése hőképzéssel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

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 termodinamikai leírás rendszerei



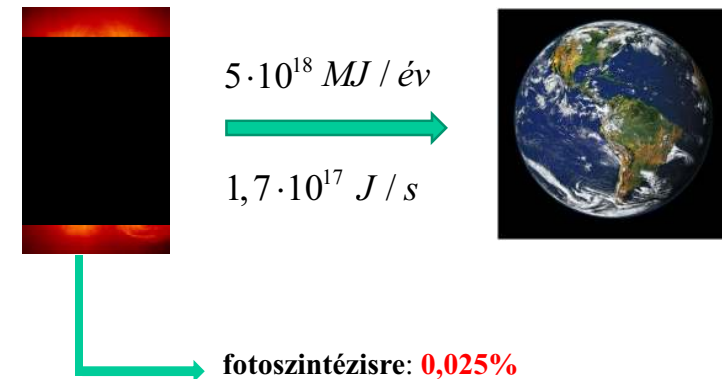
ENERGIA

a mindenség mozgatóereje

Mozdulatlan mozgató (*Arisztotelész*)

Mechanika inga, szabadesés (*Galilei*)

(*Descarte, Newton, Leibniz, Carno, Young*)



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

fenomenologikus- és statisztikus termodinamika

Fő feladata: a kölcsönhatások folytán fellépő változások és átalakulások

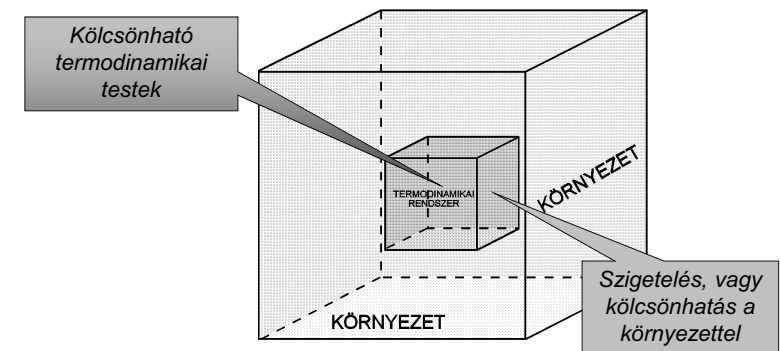
**irányának,
mozgató erőinek, és
befolyásoló tényezőinek**

felderítése.

Törvényei általánosíthatók

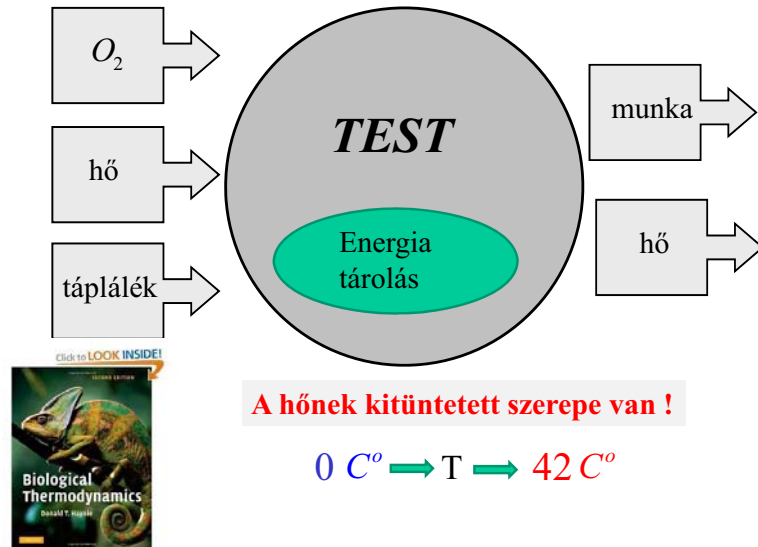
biológiai-, társadalmi-, gazdasági-, pénzügyi- és egyéb... rendszerekre.

TERMODINAMIKAI RENDSZER

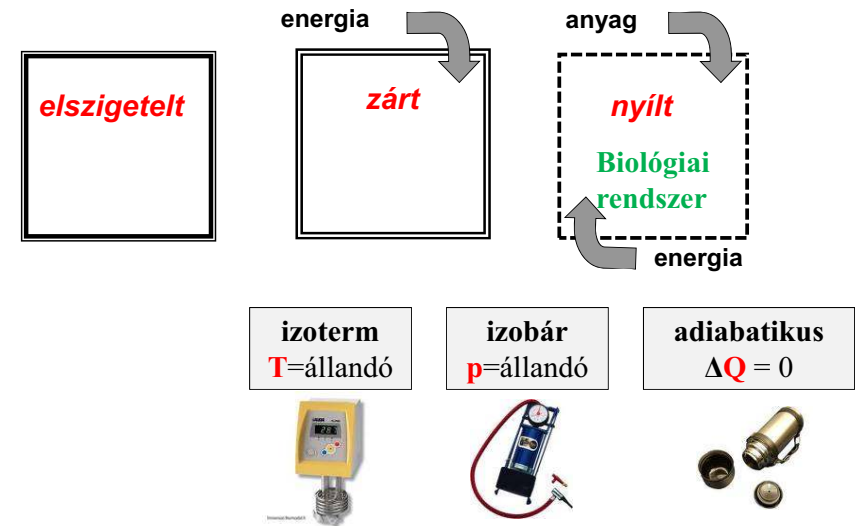


A hőnek nincs kitüntetett szerepe !

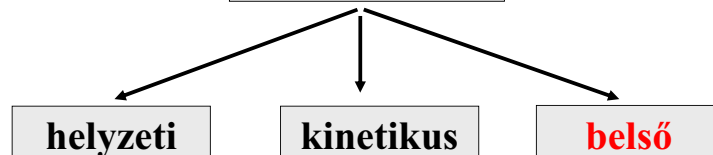
BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER



Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



ENERGIA



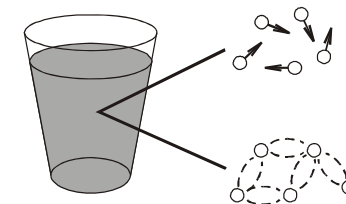
$$E = E_{pot} + E_{kin} + U$$

A **belső energia** kémiai szerkezettől függő molekuláris kinetikus és kölcsönhatási energiákból tevődik össze. Magában foglalja a molekulák haladó, forgó és rezgési mozgásának kinetikus energiáját, az elektrongerjesztési energiákat, a molekuláris kölcsönhatások energiáját, valamint az zéruspont energiát:

$$U = U_0 + U_{trans} + U_{rot} + U_{vibr} + U_{gerj} + U_{kölcs}$$

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

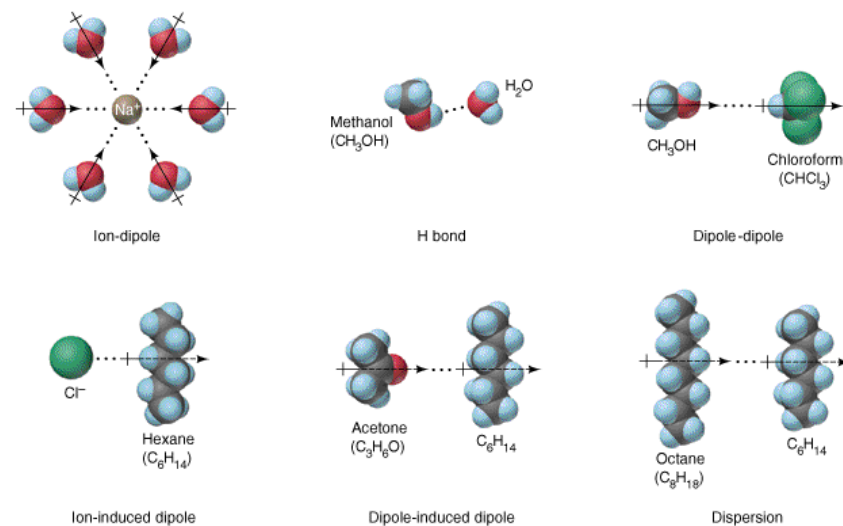
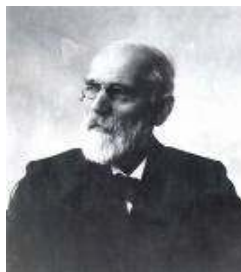
A makroszkopikus test potenciális- és kinetikus energiája **nem** része a **belső energiának**



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

Van der Waals típusú kölcsönhatások

- ion – permanens dipól
- ion – indukált dipól
- permanens dipole – permanens dipól
- permanens dipole – indukált dipól
- indukált dipole - indukált dipole
- H-hid
- *hidrofób kölcsönhatás*



kölcsönhatás	RT egységben mért energia
kémiai reakció	40 - 200
ion-ion	80 - 100
ion – dipólus	10 - 20
H-hid	10 - 15
dipólus –dipólus	0,5 - 2
indukált dipólus – indukált dipólus	0,3 - 2

ϵ_0

Vákuum permittivitása: ϵ_0
 Relatív permittivitás: ϵ_r
 Ionizációs energia: I
 Molekulák közötti távolság: r

ion-ion
$$\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{rel}} \right) \cdot \frac{q_1 q_2}{r}$$

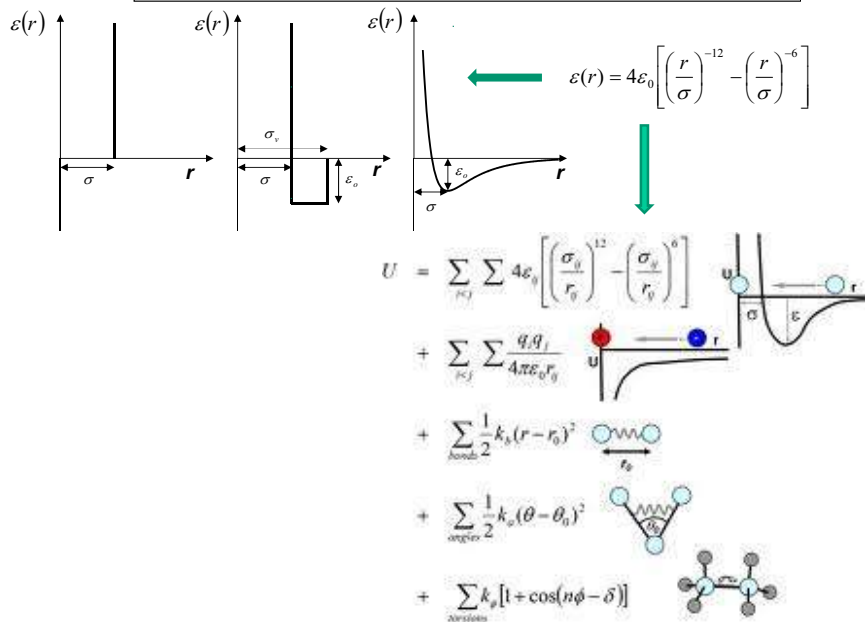
ion-dipolus
$$-\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{\mu_1 q_2}{r^2}$$

dipolus-dipolus
$$-\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{2}{3k_B T} \cdot \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6}$$

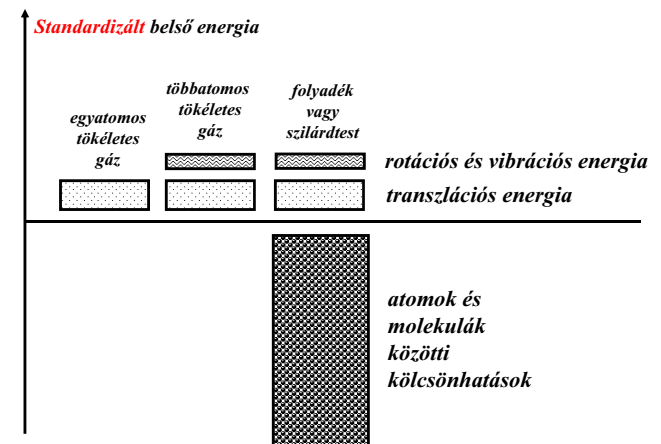
indukált dipolus-dipolus
$$-\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6}$$

indukált dipolus- indukált dipolus
$$-\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

Molekuláris kölcsönhatások modellezése



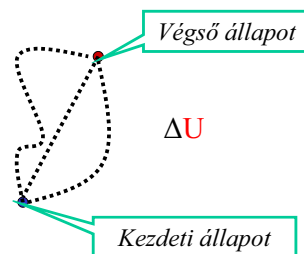
A belső energia járulékai (molekuláris kinetikus energiák) azonos hőmérsékleten összehasonlítva



A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

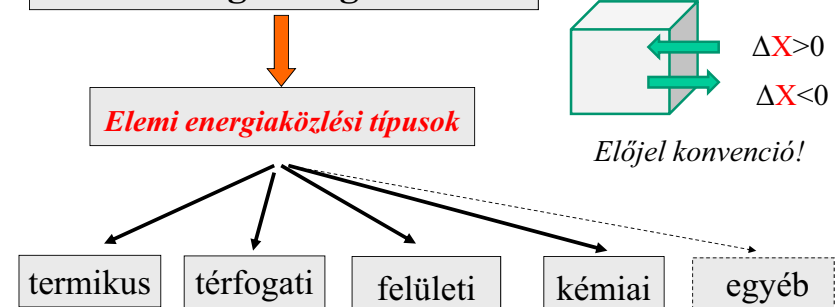
A belső energia **értékét nem ismerjük**.



A belső energia megváltozik,

- amikor változik a hőmérséklet,
- amikor változik a molekuláris vagy halmaz szerkezet,
- amikor változik az intermolekuláris kölcsönhatásokból származó energia, valamint
- amikor valamelyik elektronpálya gerjesztett állapotba kerül.

Belső energia megváltozása



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

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

Elemi energiaközlési típusok (1)

- **mechanikai kölcsönhatás** $dW_{mech} = -f(x) \cdot dx$

Az ellenerővel szemben végzett munka csökkenti a rendszer belső energiáját !

$$W_{mech} = - \sum_{x_k}^{x_v} f(x) \Delta x$$

- **térfogati munka**

$$f(x) = p(V) \cdot A_s$$

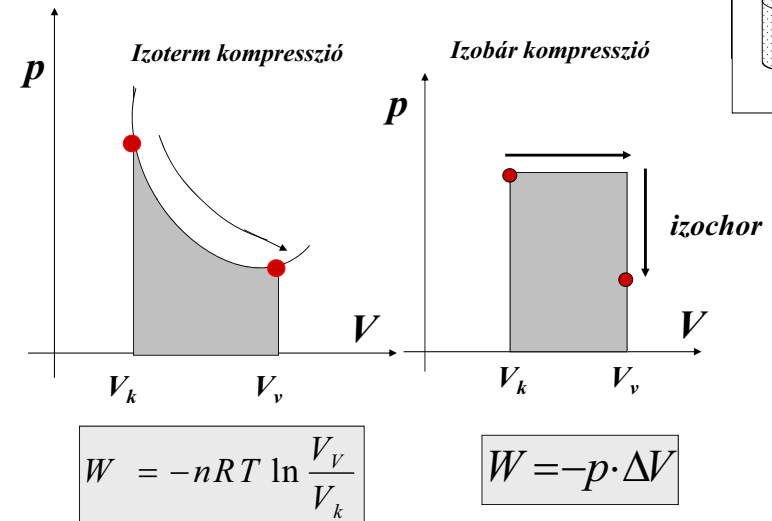
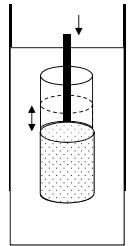
$$dW_{térf} = -p(V) A_s dx = -p(V) dV$$



$$W_{mech} = - \sum_{x_k}^{x_v} p(V) \Delta V$$

A munka útfüggeny!

kompresszió: $V_v < V_k$ $W_{térf} > 0$

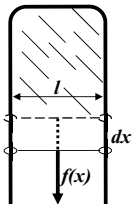


Elemi energiaközlési típusok (2)

- **Felületi kölcsönhatás** $f(x) = -2\gamma \cdot l$

$$\Delta W_{fel} = 2\gamma l \Delta x = \gamma \Delta A_s$$

$$W_{fel} = \gamma \cdot \Delta A_s$$



- **Kémiai kölcsönhatás** $\Delta W_{kém} = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\Delta U}{\Delta n_i} \right) \Delta n_i = \sum_{i=1}^K \mu_i \Delta n_i$

μ_i : kémiai potenciál

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

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

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

térfogati

felületi

elektromos

mágneses

elektrosztatikus

kémiai

És hol van a hőhatás ???

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

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

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.

- **termikus kölcsönhatás**

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

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

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

kémiai potenciál

entrópia

Hőmérsékleti skálák

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

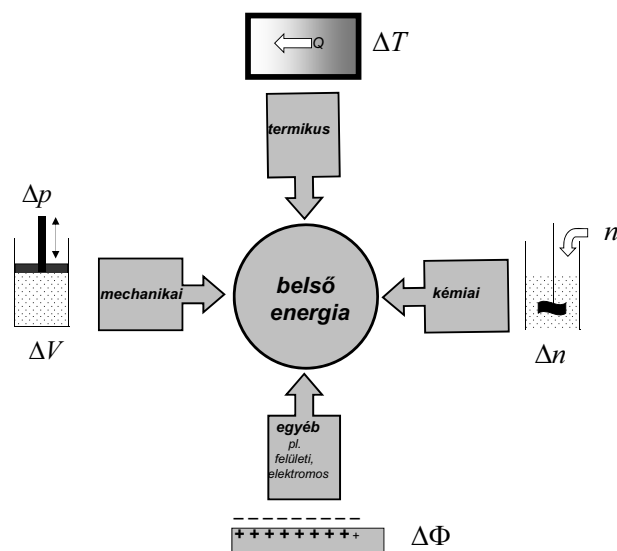
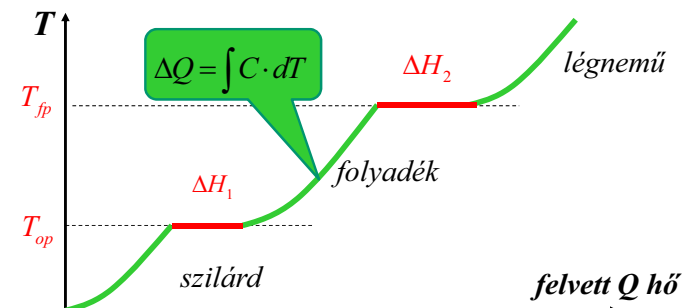
$$T[^\circ C] = \frac{5}{9}(T[^\circ F] - 32)$$

Termikus kölcsönhatások

Hő hatására

a hőmérséklet változik (1)

a hőmérséklet nem változik (2)
látens hő!



A termodinamika I. főtétele

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

Az **energiamegmaradás** törvényének legáltalánosabb megfogalmazása.

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

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

Egy termodinamikai rendszer akkor képes munkavégzésre ($\Delta W_{mech} < 0$), 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 „misztikus” entrópia

- termikus kölcsönhatás

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

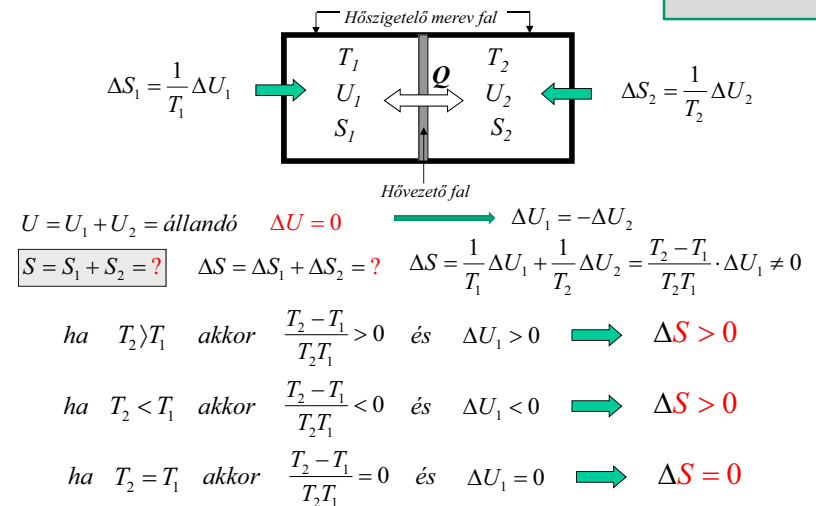
↑
entrópia

Ellentétben az energiával, az entrópia **nem megmaradó** extenzív mennyiség !

$$\Delta S > 0$$

Entrópiaváltozás elszigetelt rendszerben

$$Q = \Delta U_i$$



A hőcsere következtében a rendszer teljes entrópiája növekszik!

Megadhatjuk tetszőleges termodinamikai kölcsönhatásban álló elszigetelt rendszer entrópia változását.

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

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

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \Delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \Delta n_1$$

Izoterm nyomás kiegyenlítődési folyamatnál :

ha $p_1 > p_2$ akkor $\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} > 0$ és $\Delta V_1 > 0$ → $\Delta S > 0$

ha $p_1 < p_2$ akkor $\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} < 0$ és $\Delta V_1 < 0$ → $\Delta S > 0$

ha $p_1 = p_2$ akkor $\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} = 0$ és $\Delta V_1 = 0$ → $\Delta S = 0$

Elszigetelt rendszerben a hőmérséklet és a nyomás kiegyenlítődési folyamatok során az entrópia növekszik, egyensúlyban eléri a maximális értékét.

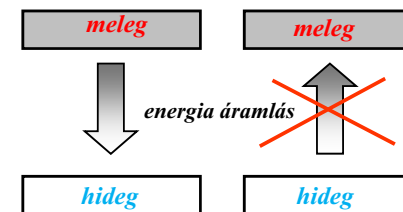
A termodinamika II. főtétele

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.

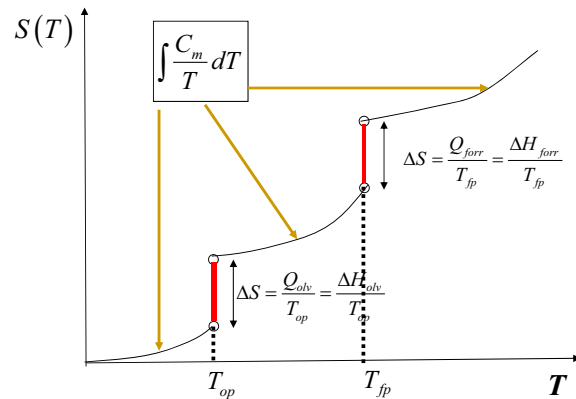


Másodfajú perpetuum mobile működése nem ellenkezne az első főtétellel, de megvalósítását a termodinamika második főtétele kizárja.



Önként lejátszódó (spontán) folyamatok során az entrópia növekszik!
entrópia → az idő iránya

Az entrópia függése a hőmérséklettől



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 $dS = dS_{konfig} + dS_{term} = 0 \Rightarrow dS_{konfig} = -dS_{term} \rightarrow dS_{term} < 0$

$dS_{term} = \frac{C_V}{T} dT < 0 \Rightarrow dT < 0$ **A gáz lehül !**

A gumiszál adiabatikus nyújtása

adiabatikus deformációnál: $S = \text{állandó}$
 A rendezettség növekszik $\Delta S_{konfig} < 0$

Mivel $\Delta S = \Delta S_{konfig} + \Delta S_{term} = 0 \Rightarrow \Delta S_{konfig} = -\Delta S_{term} \rightarrow \Delta S_{term} > 0$

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

A hirtelen meghúzott gumiszál felmelegszik!

Az entrópia, mint a molekuláris rendezetlenség mértéke

Olvasás: $\Delta H_m > 0$ T_{op} $\Delta S_m(T_{op}) = \frac{\Delta H_m}{T_{op}} > 0$
 kristály \rightarrow olvadék

Forrás: $\Delta H_m > 0$ T_{fp} $\Delta S_m(T_{fp}) = \frac{\Delta H_m}{T_{fp}} > 0$
 folyadék \rightarrow gőz

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

Entropia növekedéssel járó folyamatok

Boltzmann összefüggés:

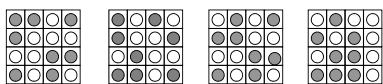
$$S = k_B \ln W$$

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

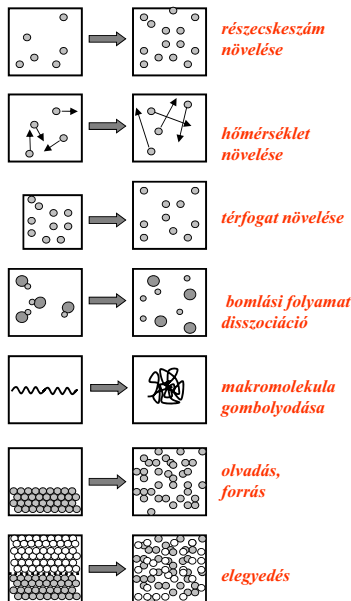
A W termodinamikai valószínűség megadja adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok számát.

makroállapot: koncentráció

mikroállapot: molekulák eloszlása



Négy mikroállapot a lehetséges xy számúból



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.

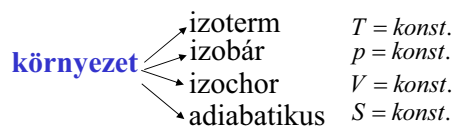
A III. főtétele lehetővé teszi **abszolút entrópia skála** bevezetését

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + \Delta S_{konfig} \quad \rightarrow \quad S(T) = S^0(T^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_p}{T} dT + \Delta S_{konfig}$$

Standard entrópia

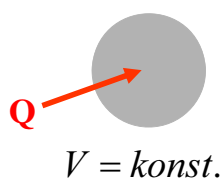
Minél bonyolultabb szerkezetű egy molekula, annál nagyobb a standard entrópiája.

Környezeti hatások



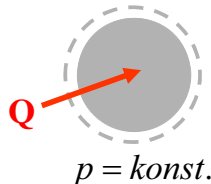
A belső energia egy része a környezet állandóságának biztosítására fordítódik!

Hasznosítható energia \neq Belső energia változása



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

$$C_V < C_p$$



A belső energia állandó nyomáson hasznosítható része:

Izobár esetben a belső energia egy része a nyomás állandóságának biztosítására fordítódik. A hasznosítható rész az **entalpia**.

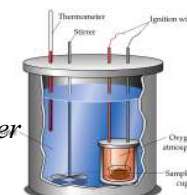
H entalpia \rightarrow $H = U + pV$

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

$$\Delta H = T\Delta S - p\Delta V + p\Delta V = T\Delta S = Q$$

hőhatás

kaloriméter



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

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

A belső energia állandó hőmérsékleten hasznosítható része:

Izoterm esetben a belső energia egy része a hőmérséklet állandóságának biztosítására fordítódik. A hasznosítható rész az **szabadenergia**.

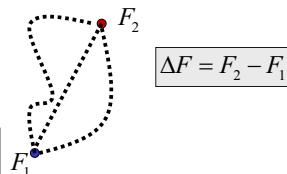
szabadenergia →

$$F = U - TS$$

extenzív mennyiség

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

$$\Delta F = T\Delta S - p\Delta V - T\Delta S = -p\Delta V = W_{\text{mech}}$$



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

A belső energia állandó hőmérsékleten és állandó nyomáson között hasznosítható része:

Izoterm – izobár esetben a belső energia egy része a hőmérséklet és a nyomás állandóságának biztosítására fordítódik. A hasznosítható rész az **szabadentalpia**.

szabadentalpia →

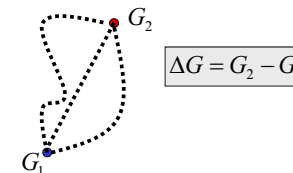
$$G = H - TS$$

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

$$\Delta G = T\Delta S - T\Delta S + \sum_i \mu_i \Delta n_i = W_{\text{kém}}$$

kémiai potenciál

extenzív mennyiség



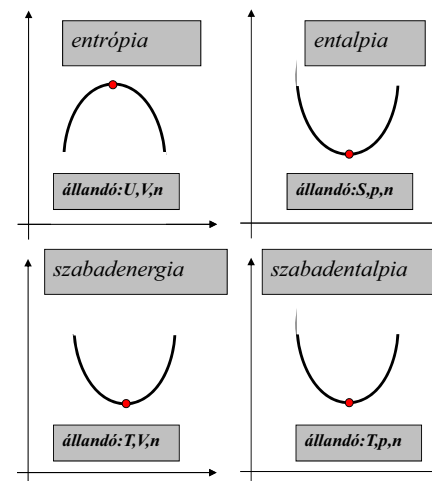
Az **G** szabadentalpia az **U** belső energiának **kémiai** folyamatokkal hasznosítható része.

A termodinamikai egyensúly feltétele

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

Intenzív mennyiségek homogén eloszlása!

A termodinamikai egyensúly feltétele



termodinamikai egyensúly ↔ Szélsőérték meghatározás