



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport

Lágy Anyagok
Laboratóriuma

Bio-termodinamika, entrópia, egyensúly és változás

Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA levelező tagja

mikloszrinyi@gmail.com




Visszatekintés

A **belső energia** kémiai szerkezettől függő molekuláris kinetikus és kölcsönhatási energiákból tevődik össze (extenzív, állapotfüggvény, ΔU)

A termodinamika I. főtétele: $\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \sum_{i=1}^K \mu_i \Delta n_i + \dots +$

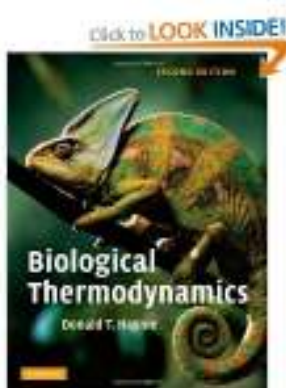
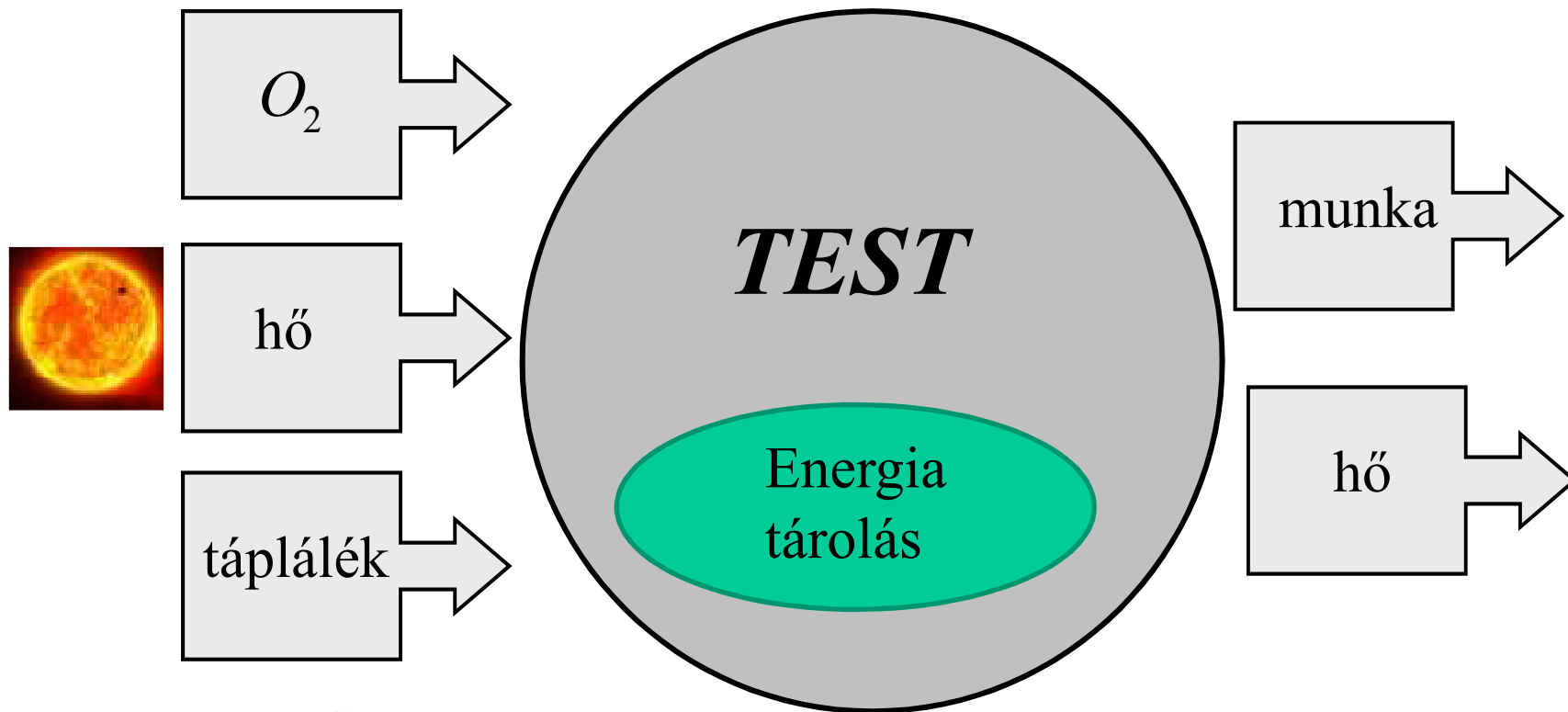
A termodinamika II. főtétele: Elszigetelt rendszerben az önként lejátszódó (kiegyenlítődési) folyamatok során az entrópia növekszik.

A termodinamika III. főtétele: Tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton (abszolút entrópia skála)

| | | | |
|-----------------------|----------|---|-------------------|
| entalpia | $H=U+PV$ |  | hő |
| szabadenergia | $F=U-TS$ |  | mechanikai munka |
| szabadentalpia | $G=H-TS$ |  | kémiai átalakulás |

Kondenzált rendszereknél: $F \cong G$

BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER



A hőnek kitüntetett szerepe van !

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

A bio-termodinamika I. főtétele

tárolt energia
megváltozása

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

metabolikus hő

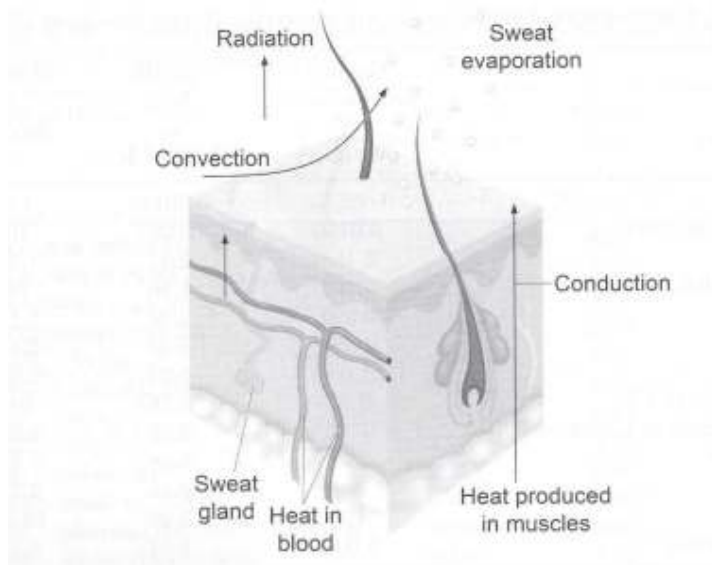
veszteség

bio-szintézis

mechanikai munka

külső

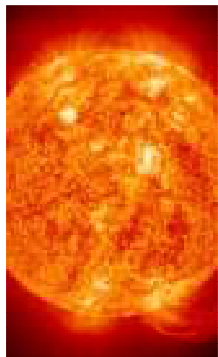
belső



$$\Delta W_{mech} < 0$$



A biológiai belső energia



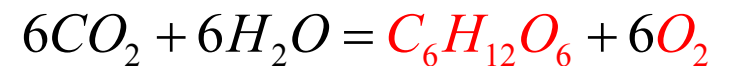
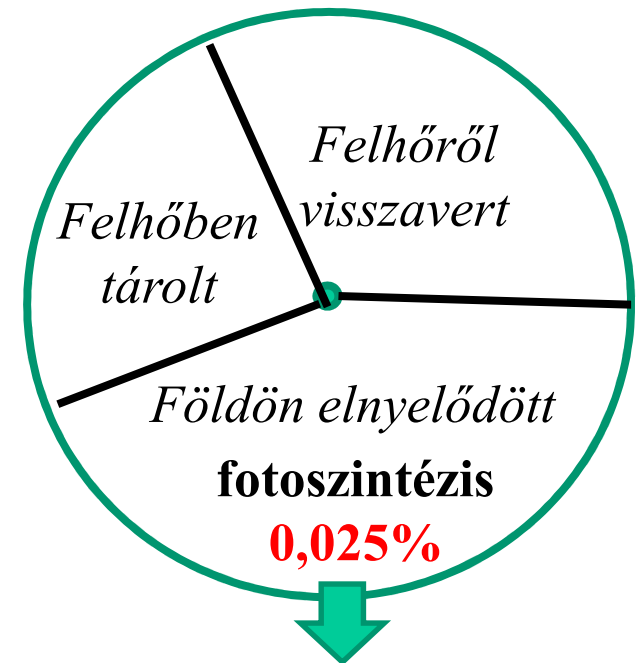
$5 \cdot 10^{18} \text{ MJ / év}$



$1,7 \cdot 10^{17} \text{ J / s}$



ÉLET



Biológiai makromolekulák



keményítő

glikogén

cellulóz





fény
 H_2O
 CO_2



szénhidrát
növényi
szövet



zsír
állati
szövet

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

felépítő folyamatok
anabolizmus

ADP → ATP

lebontó folyamatok
katabolizmus

ATP → ADP+ energia

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

fototróf

egyszerű szervetlen anyagokból
bonyolult szerves vegyületek
felépítésére képes szervezetek



kemotróf

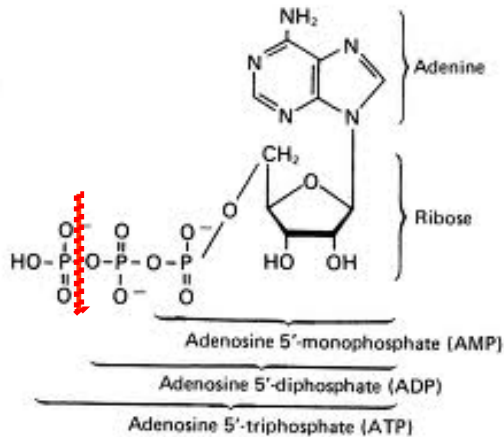


Az élő szervezetek biokémiai reakciók során történő tápanyag lebontása: **katabolizmus**.

poliszacharidok,
lipidek,
fehérjék
nukleinsavak



monoszacharidok,
zsírsavak,
nukleotidok,
aminosavak



Q

ADP

tejsav
ecetsav
ammónia
karbamid



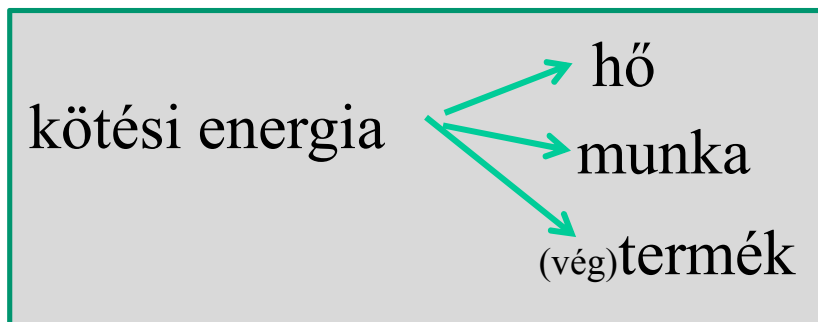
58 - 59 kJ/mol

Néhány „üzemanyag” energia sűrűsége

| anyag | Energia sűrűség [J/Kg] |
|--------------------------------|------------------------------------|
| ATP | $1,0 \cdot 10^5$ |
| H_2 gáz 10^3 atm. nyomáson | $1,2 \cdot 10^8$ |
| glicin | $6,5 \cdot 10^6$ |
| zsír | $3,9 \cdot 10^7$ |
| szénhidrát | $1,7 \cdot 10^7$ |
| glükóz | $1,6 \cdot 10^7$ |

Metabolitikus energia (ME): $U_{\text{tápanyag}} - U_{\text{ürülék}}$

$$\Delta U = \underbrace{\Delta(ME)}_{+} + \underbrace{\Delta Q}_{-} + \underbrace{\Delta U_{\text{tárolt}}}_{+} + \underbrace{\Delta W_{\text{mech}}}_{-}$$



$$\Delta(ME) = 0 \implies \Delta U < 0$$

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

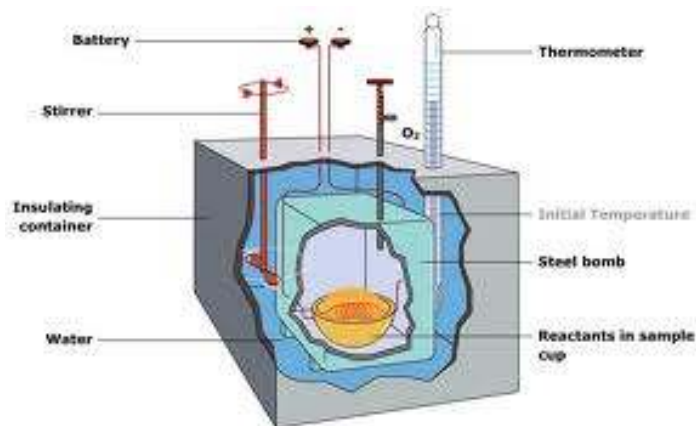
54-60 %

25 %

7 %

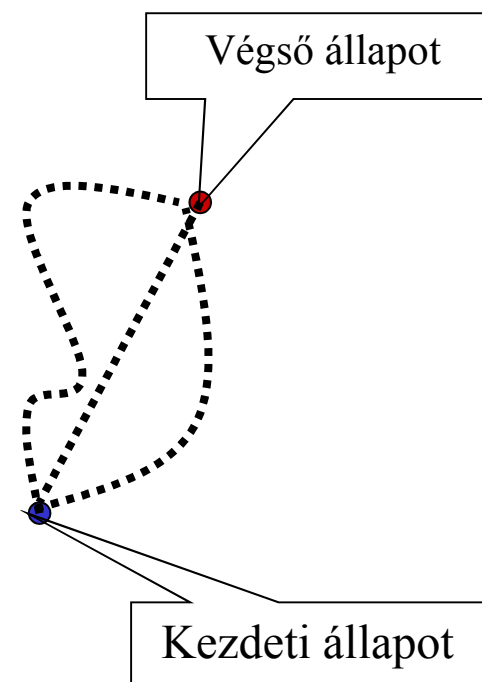
14 %

Direkt kalorimetria



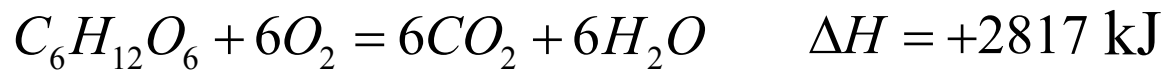
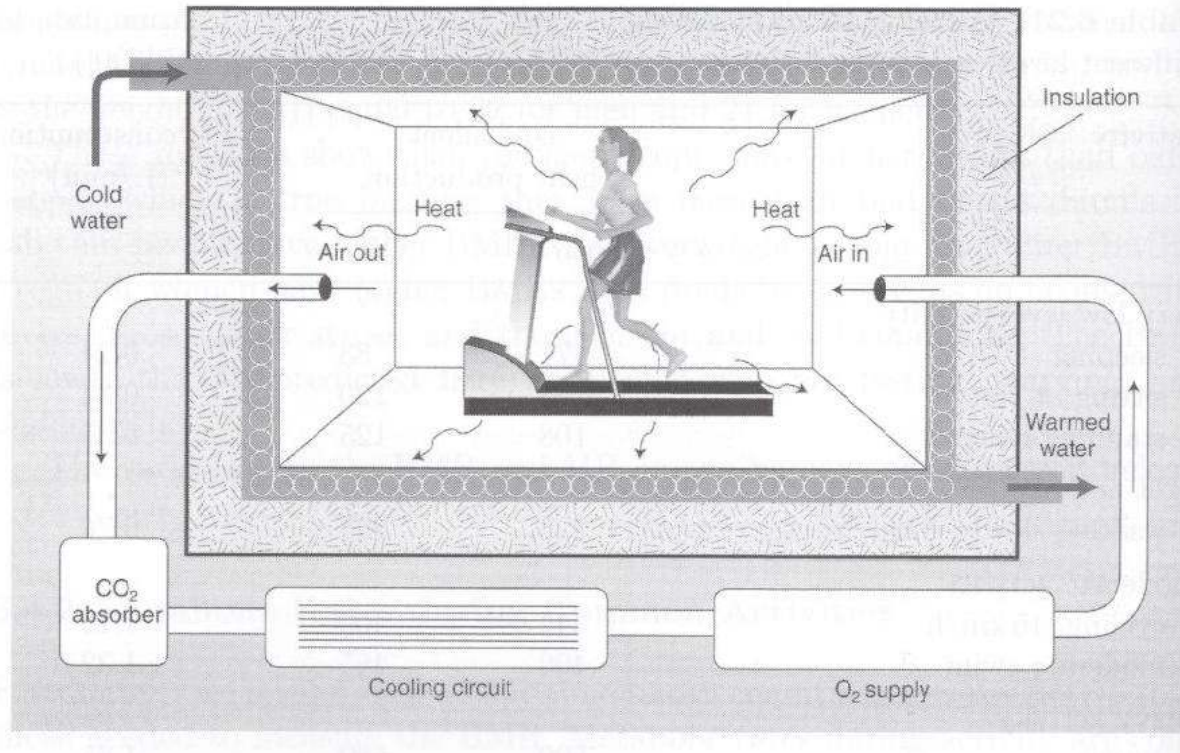
$$\Delta S_{term} = 0 \quad Q = \Delta H > 0$$

Hess tétele:



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

Direkt és indirekt kalorimetria

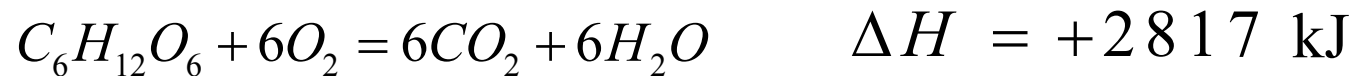


$$\eta = 61 - 65 \%$$

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

Indirekt kalorimetria

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



Oxigén energia egyenérték

1 L oxigén fogyasztása 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 |

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

$$BMR = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \Big|_{nyugalom}$$



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

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^o

$$Q = C \cdot m_b \cdot \Delta T \quad \frac{\Delta Q}{\Delta t} = C \cdot m_b \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{1}{C \cdot m_b} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{1}{C \cdot m_b} \cdot BMR$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{BMR}{C \cdot m_b}$$



$$\frac{dT}{dt} = 1,2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{óra}$$

*Ha nem lenne veszteség
és fizikai aktivitás!*

Fizikai aktivitás esetén



$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = f \cdot B M R$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = f \cdot \frac{B M R}{C \cdot m_b} \approx 1,2 f C^{\circ} / h$$

$$0 < f < 20$$

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 |

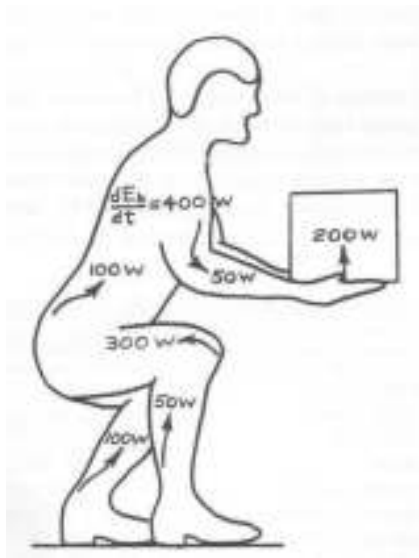
de....

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

$$0 < f < 20$$

Fizikai aktivitás

Energiaforgalom és mozgás



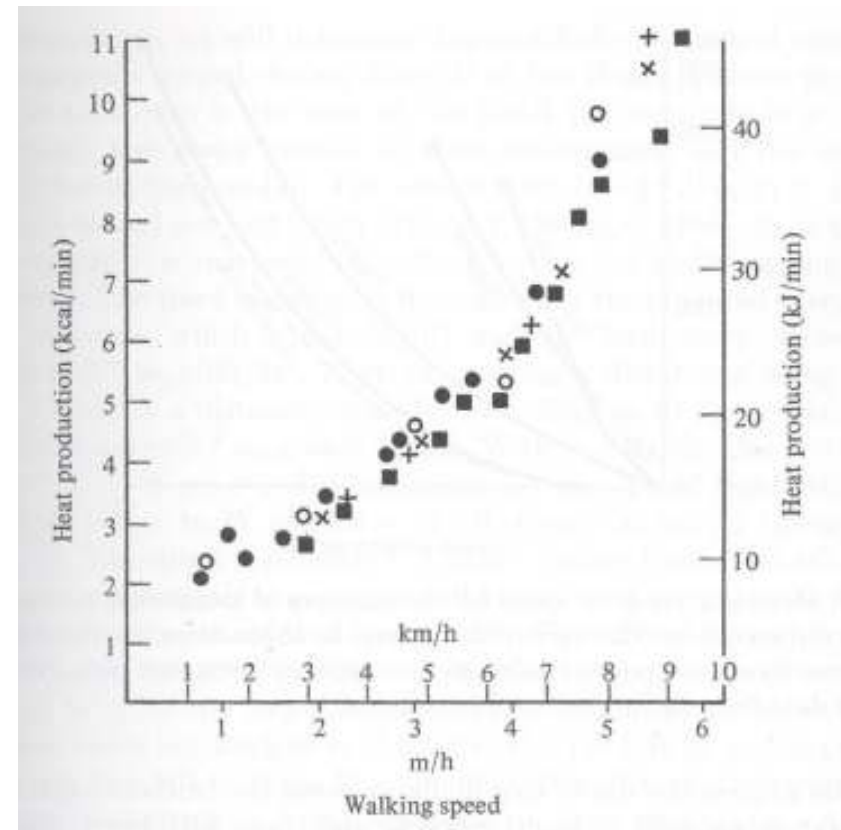
munka(fizika) \neq munka(biológia)

külső

belső

$$\Delta W_{mech} < 0$$

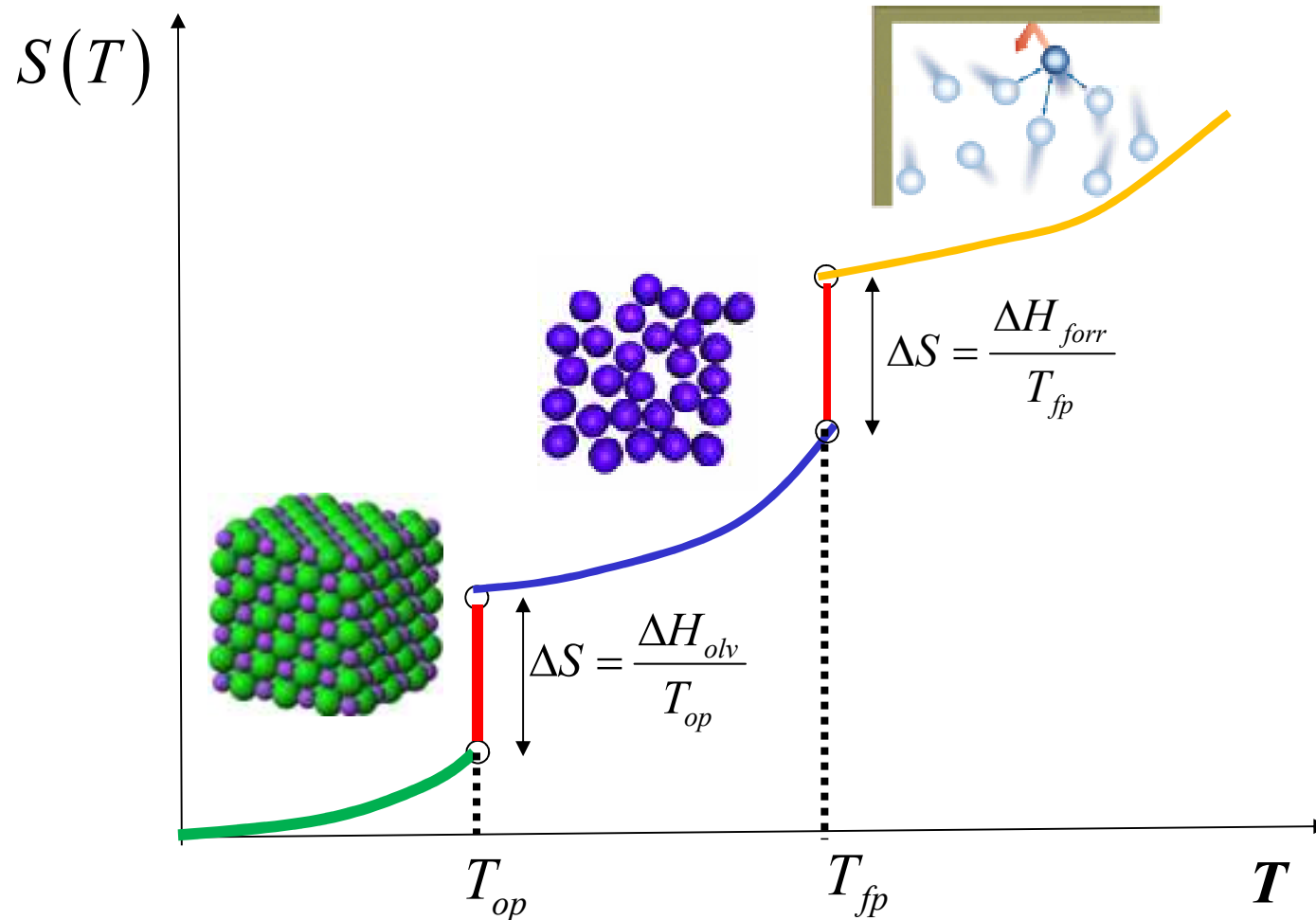
Gyaloglással felszabadított hő függése a sebességtől.



A metabolitikus teljesítmény 8,6 km/h sebességű futásnál 14%-al kisebb, mint gyaloglásnál!

Vissza a termodinamikához

Az *entrópia* függése a hőmérséklettől



Entropia növekedéssel járó folyamatok



Entropia a rendezetlenség mértéke?

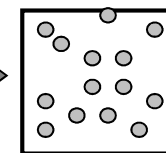
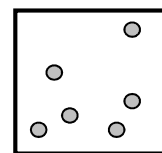
IGEN!

Boltzmann összefüggés:

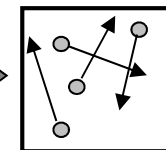
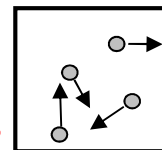
$$S = k_B \ln W$$

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

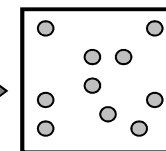
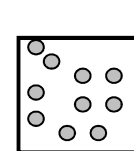
W: termodinamikai valószínűség



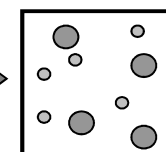
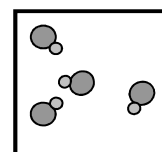
*részecskeszám
növelése*



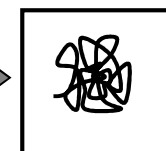
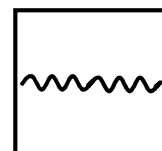
*hőmérséklet
növelése*



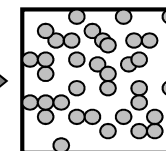
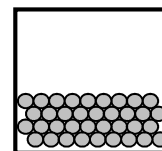
térfogat növelése



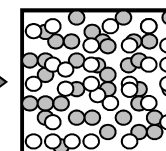
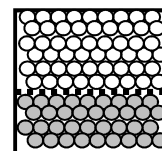
*bomlási folyamat
disszociáció*



*makromolekula
gombolyodása*



*olvadás,
forrás*



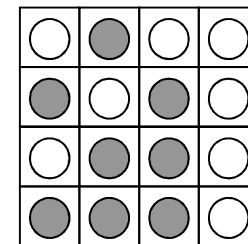
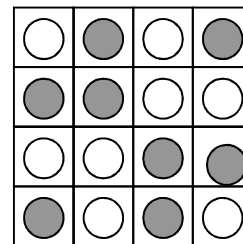
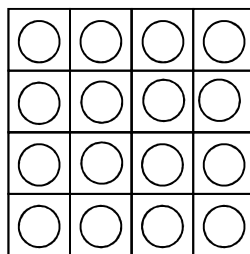
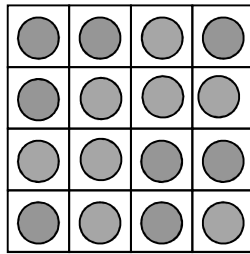
elegyedés

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

1. példa: **makroállapot**: koncentráció
mikroállapot: lehetséges

$$W = \frac{16!}{8!8!} = 12870$$

$$x_A = 8 / 16$$



$$\Delta S > 0$$

$$S = k_B \ln W$$

$$W_A = 1$$

$$S_A = 0$$

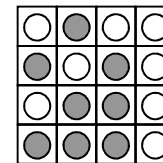
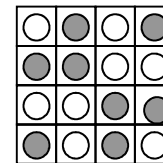
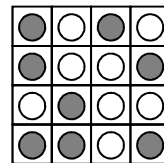
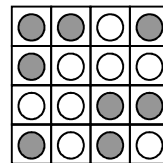
$$W_B = 1$$

$$S_B = 0$$

$$W_{A,B} = 12870$$

$$S_{A,B} = k_B T \ln(12870)$$

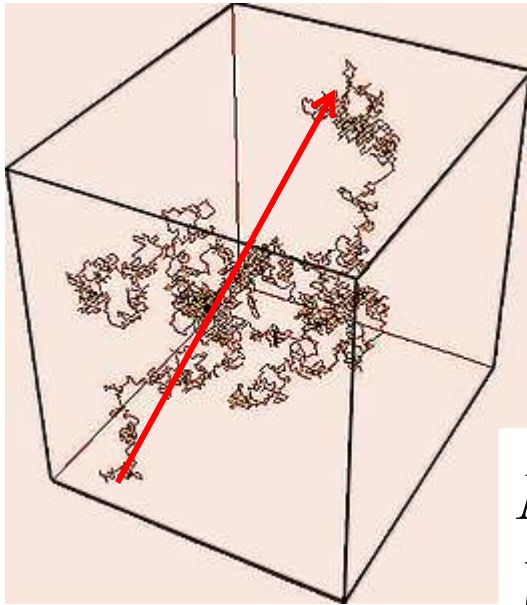
$$W_{A,B} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = \frac{16!}{8!8!} = 12870$$



Négy különböző mikroállapot a lehetséges 12870 számából.

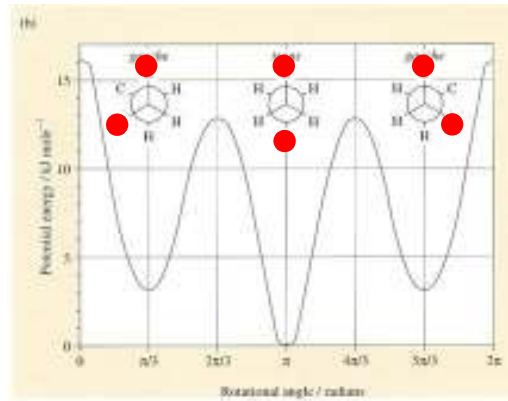
A ***W* termodinamikai valószínűség** megadja az adott **makroállap**othoz tartozó **mikroállapot**ok számát.

2. példa: makroállapot: láncvégtávolság
 mikroállapot: lehetséges konformációk száma



gombolyag, *g*

$$S = k_B \ln W$$

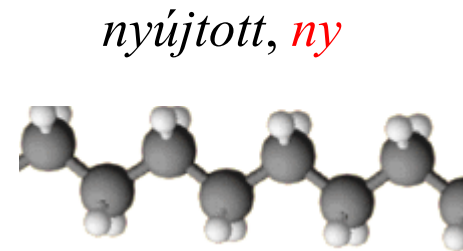


$$N_{C-C} = 10^4$$

$$W_g = 3^{10000}$$

$$S_g = k_B T \ln(3^{10000})$$

$$S_g = 10^4 k_B T \ln 3$$



$$N_{C-C} = 10^4$$

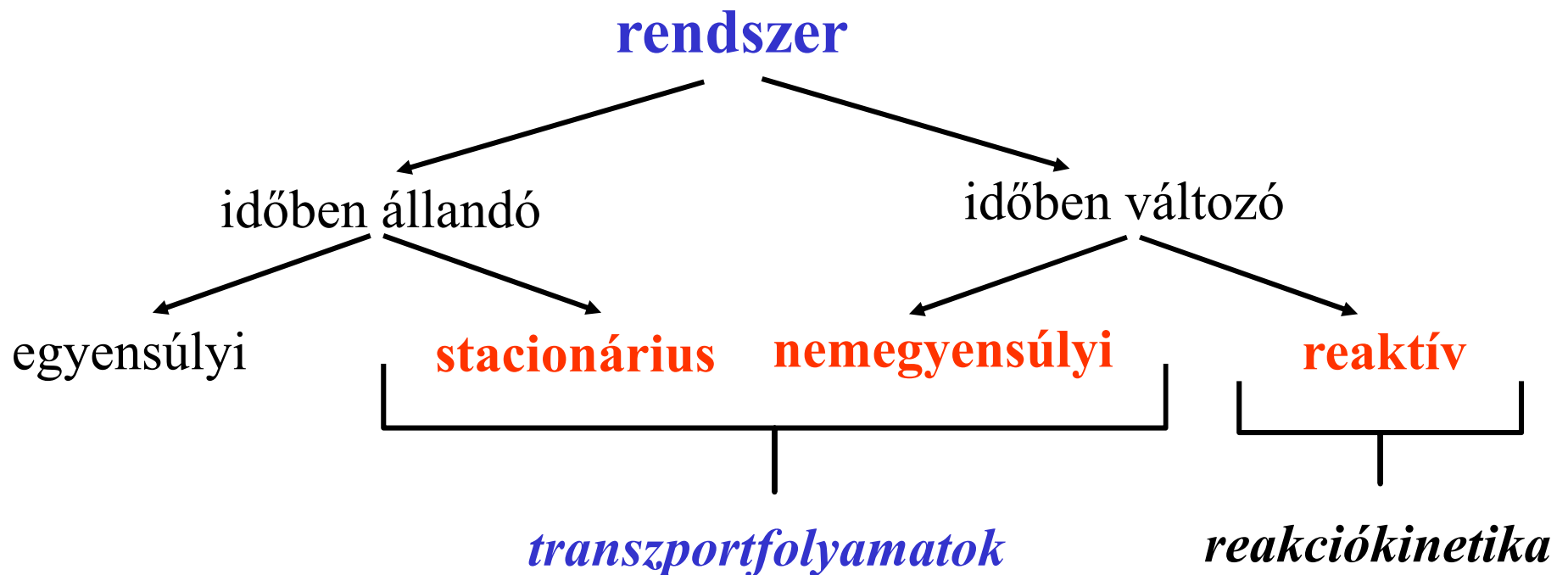
$$W_{ny} = 1$$

$$S_{ny} = k_B T \ln 1$$

$$S_{ny} = 0$$

$$\Delta S > 0$$

RENDSZER TIPUSOK



Folyamatok hajtóereje: **az egyensúlyra való törekvés**

*önként lejátszódó
folyamat során*

$$\Delta S > 0$$

$$\Delta F < 0$$

$$\Delta G < 0$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

KÉMIAI ÉS BIOKÉMIAI REAKCIÓK HAJTÓEREJE

$$\Delta_r G < 0$$

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

reakcióhő

reakcióentrópia

endoterm

exoterm

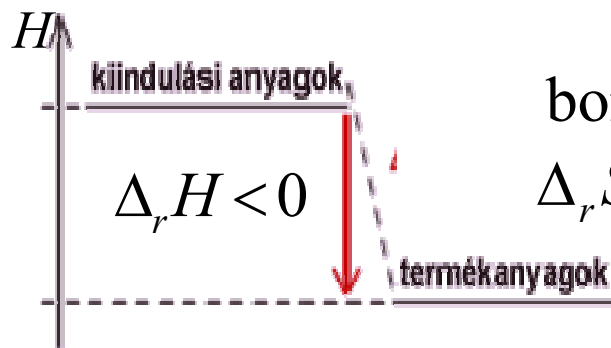
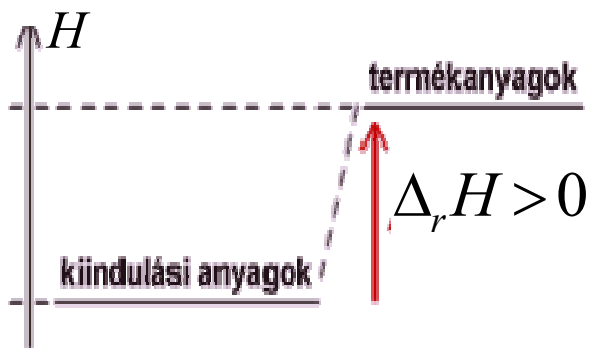
Molekuláris
rendezettség változása

bomlás

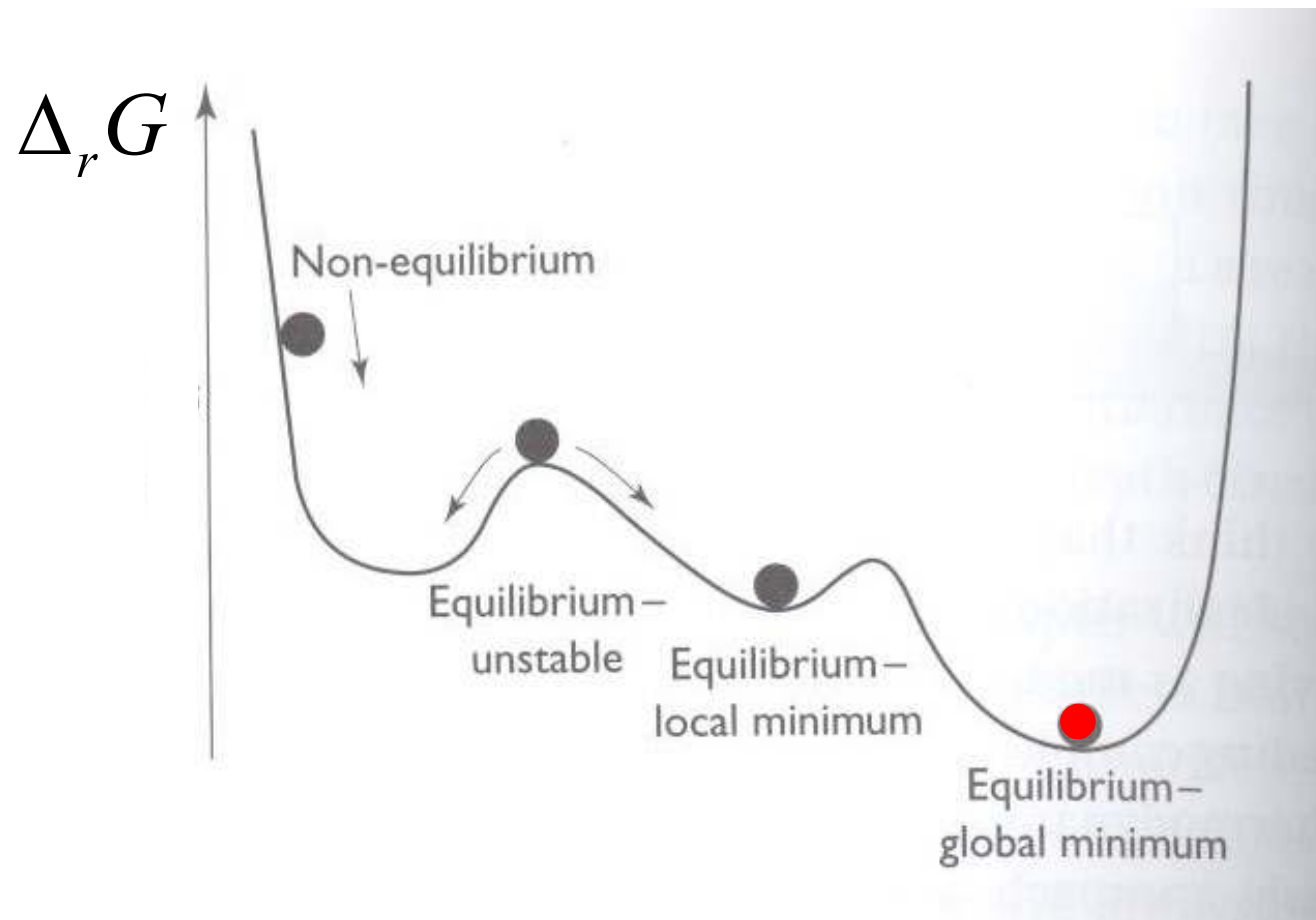
$$\Delta_r S > 0$$

gyűrűképzés

$$\Delta_r S < 0$$



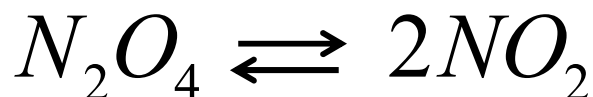
Stabil és nemstabil egyensúlyok



Megvalósítható kémiai folyamatoknál

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S < 0$$

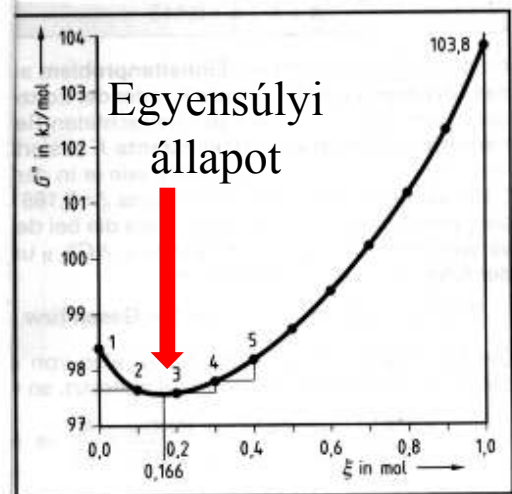
| $\Delta_r H$ | $\Delta_r S$ | $\Delta_r G$ | reakció-irány |
|--------------|--------------|-----------------------|-----------------|
| exoterm (-) | pozitív | negatív | termék irányú |
| endoterm (+) | negatív | pozitív | reaktáns irányú |
| exoterm (-) | negatív | pozitív, 0 és negatív | T-től függő |
| endoterm (+) | pozitív | pozitív, 0 és negatív | T-től függő |



$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Egyensúlyi állandó

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$



Kapcsolt reakciók

endergonikus reakció

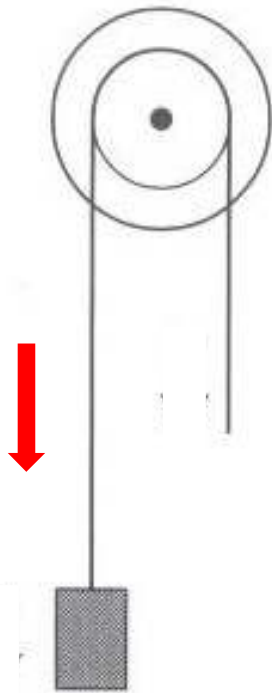
$$\Delta_r G_1 > 0$$

exergonikus reakció

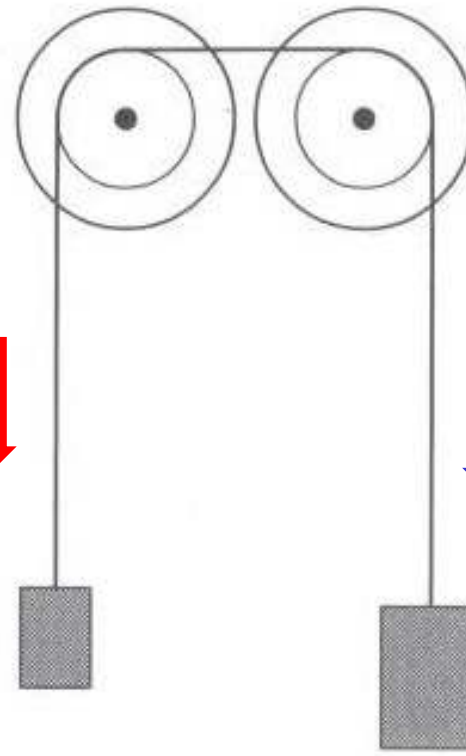
$$\Delta_r G_1 + \Delta_r G_2 < 0$$

minta

*mechanikai
kapcsolat*

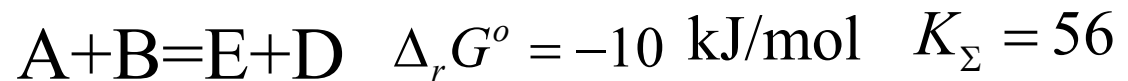
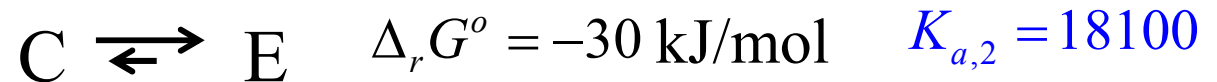
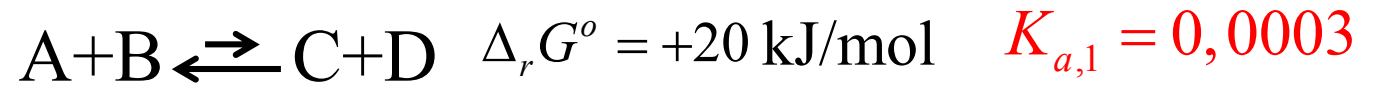


$$\Delta_r G_1 > 0$$



$$\Delta_r G_1 < 0$$

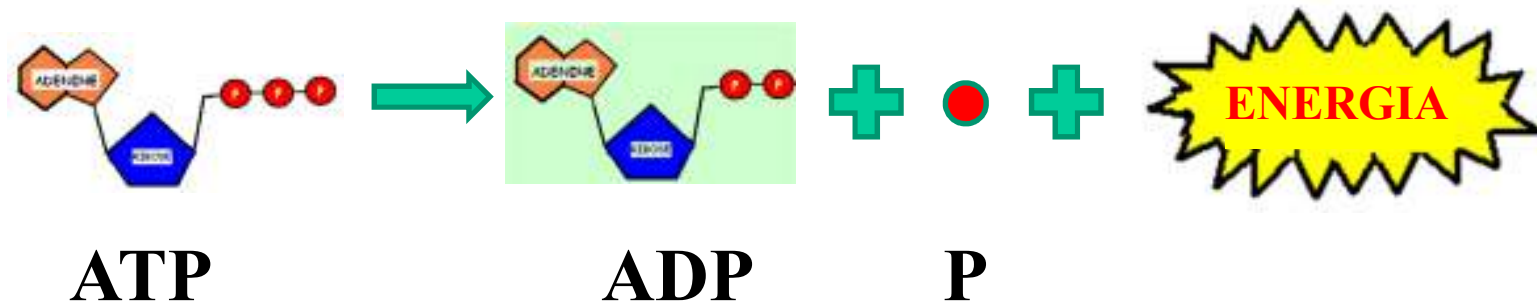
Kapcsolt kémiai reakciók hajtóereje



Termodinamikai szempontból kedvezőtlen reakció összekapcsolása egy kedvező kémiai reakcióval az átalakulás irányát megfordíthatja.



biokémiai folyamatok



ELEGYEDÉS HAJTÓEREJE

$$\Delta_e G < 0$$

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

elegyedési hő

endoterm

$$\Delta_e H > 0$$

atermikus

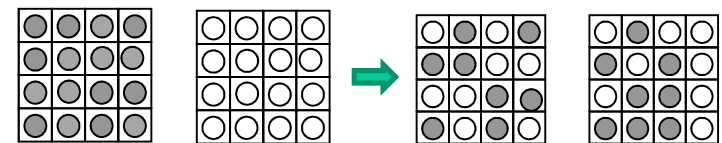
$$\Delta_e H = 0$$

exoterm

$$\Delta_e H < 0$$

elegyedési entrópia

Molekuláris
rendezettség változása



$$\Delta_e S > 0$$

Miért oldódnak jobban a kismolekulájú anyagok?

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

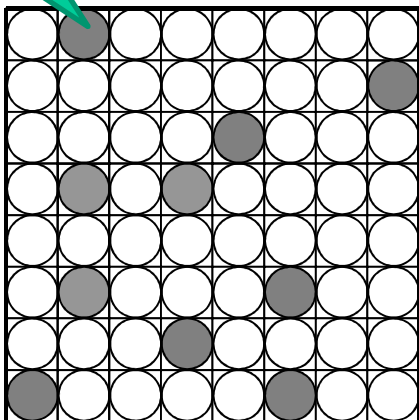
Atermikus eset: $\Delta_e G \cong -T \Delta_e S$

monomer

$$S = k_B \ln W$$

polimer

$$c = \frac{10}{64}$$



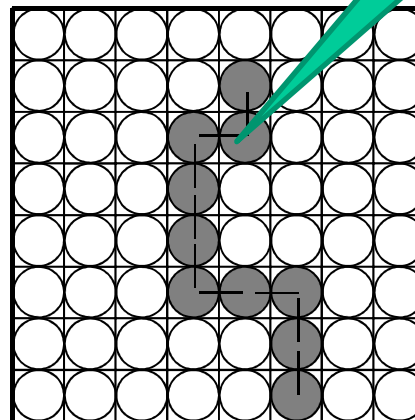
$$W_{A,B} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = 1,51 \cdot 10^{11}$$

$$S_{A,B} = k_B \ln(1,51 \cdot 10^{11})$$

$$\Delta G_{A,B} = -k_B T \ln(1,51 \cdot 10^{11})$$

Nagyobb termodinamikai hajtóerő!

$$c = \frac{10}{64}$$



$$W_{A,B} = 64 \cdot 4 \cdot 3^8 = 6144$$

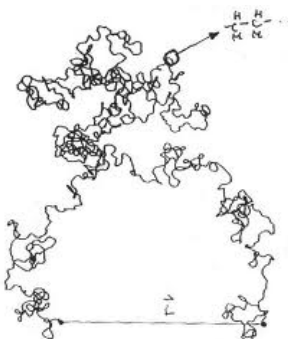
$$S_{P,A} = k_B \ln(6144)$$

$$\Delta G_{P,A} = -k_B T \ln(6144)$$

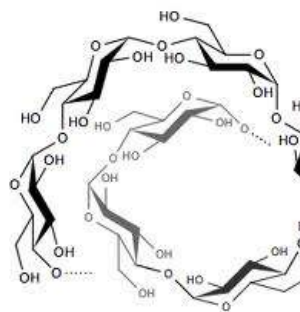
Kisebb termodinamikai hajtóerő!

Térszerkezet és konformációss entrópia

konstitúció - konfiguráció - konformáció



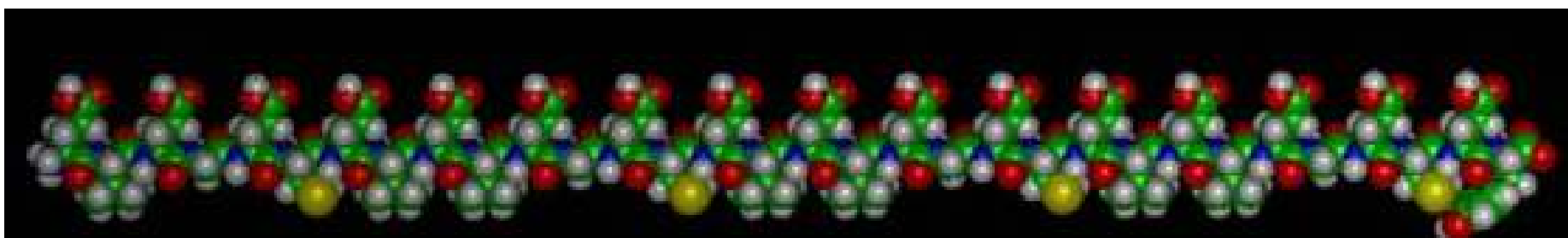
Statisztikus gombolyag



Szabályos térszerkezet

Nagy konformációs entrópia

Jóval kisebb konformációs entrópia



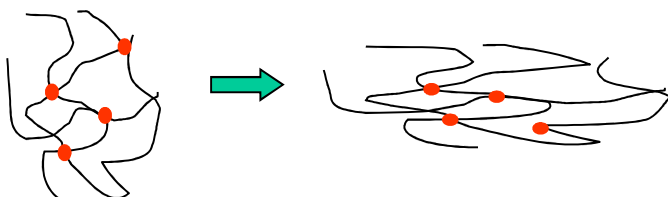
$$W=1$$



$$S_{konf} = 0$$

MAKROMOLEKULÁK RUGALMASSÁGA

Entrópia rugalmasság



$$\Delta S_{konfig} < 0$$

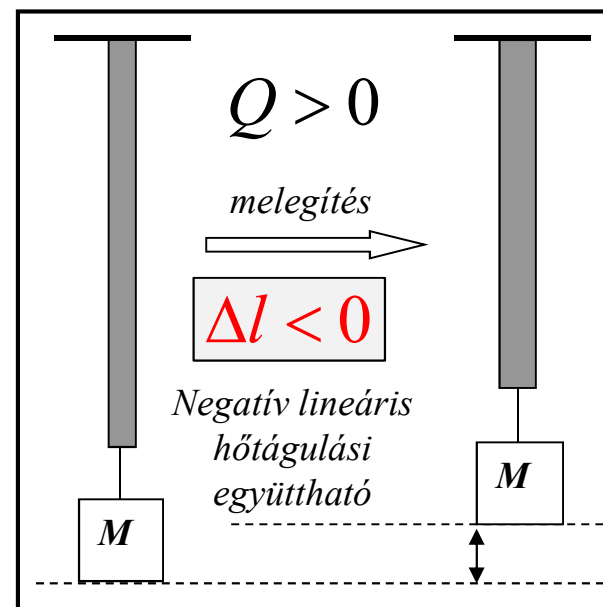
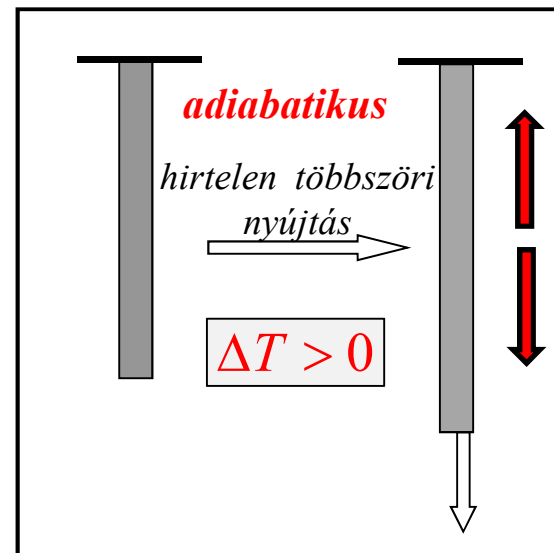
$$\Delta S = \Delta S_{konfig} + \Delta S_{term} = 0 \Rightarrow \Delta S_{term} > 0$$

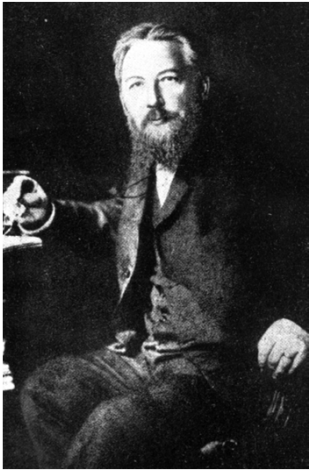
$$\Delta S_{term} \Rightarrow \Delta S_{konfig}$$

nyújtott \Rightarrow gombolyodott

összehúzódás

$$\Delta S_{konfig} > 0$$





A boldogság termodinamikája (*W. Ostwald szerint*):

B : A boldogság (öröm) mértéke

E_h : saját akarat szerint felhasználható energia

E_m : szándék ellenére való energia

$(E_h + E_m)$ teljes energia

$(E_h - E_m)$ örömszerzésre hasznosítható energia

$$B = (E_h + E_m)(E_h - E_m) = E_h^2 - E_m^2$$

Törekedjünk a $B \rightarrow \infty$ megvalósítása!