



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

Biofizikai **Termodinamika**

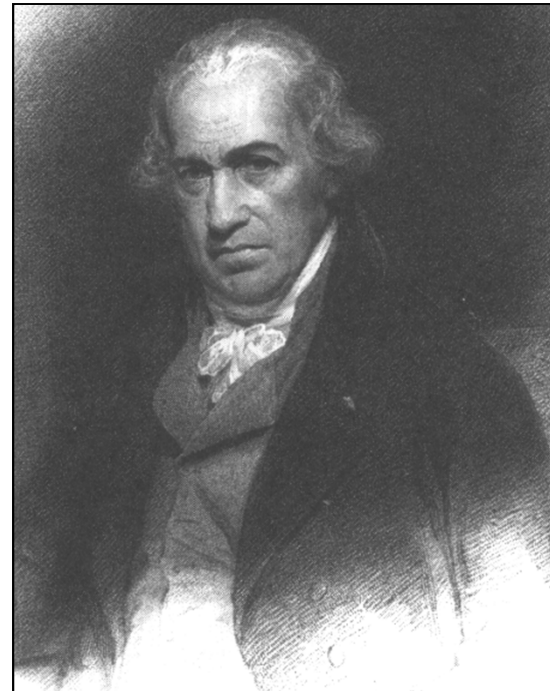
Március 5: termodinamikai rendszer, belső energia, entrópia, főtételek, termodinamikai függvények

Március 12: egyensúly és változás, kinetika, entrópia mikroszkopikus értelmezése

Március 19: transzportfolyamatok, diffúzió, Brown mozgás



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



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

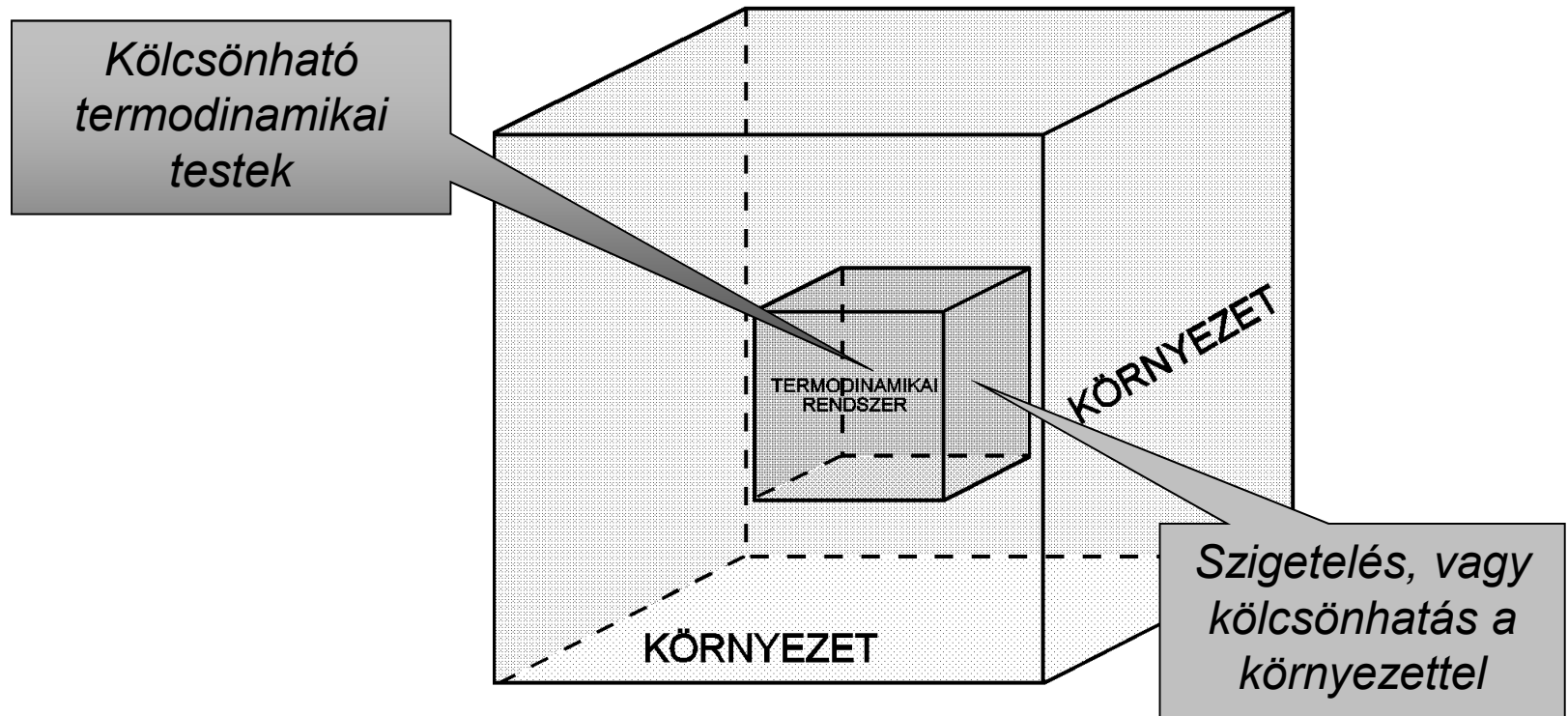
**irányának,
mozgató erőinek, és
befolyásoló tényezőinek**

felderítése.

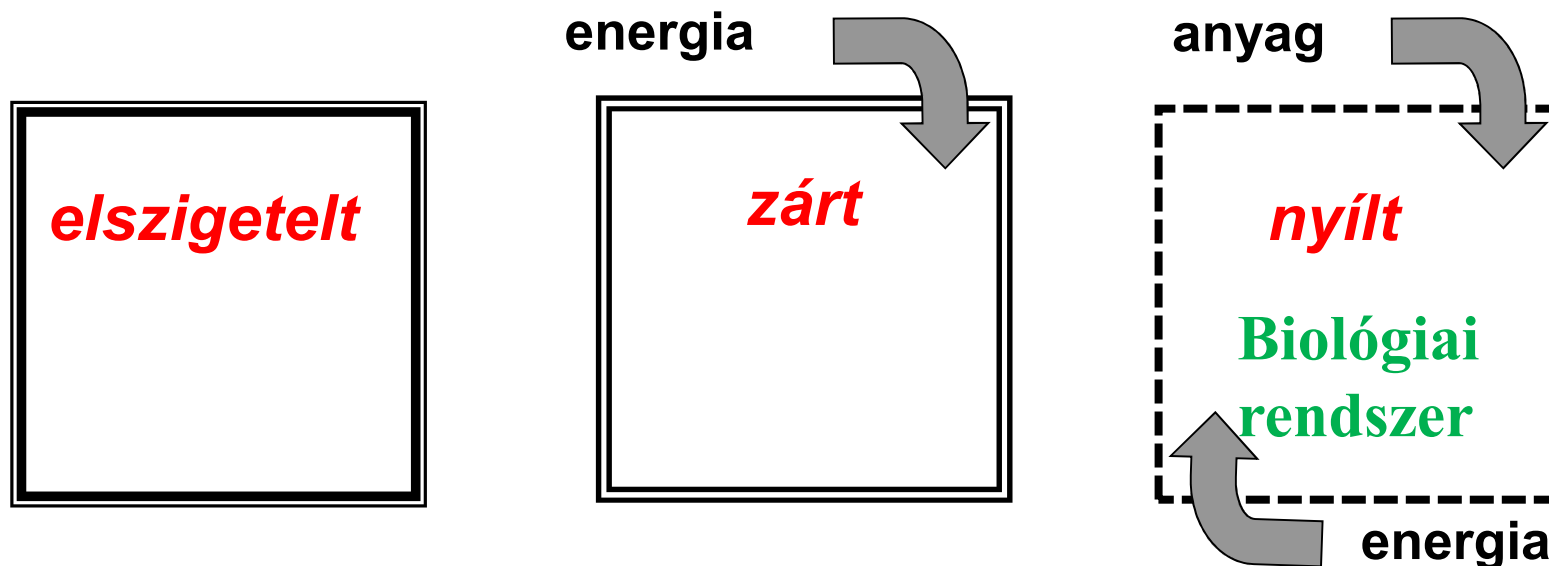
Törvényei általánosíthatók

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

TERMODINAMIKAI RENDSZER



Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



izoterm
T=állandó



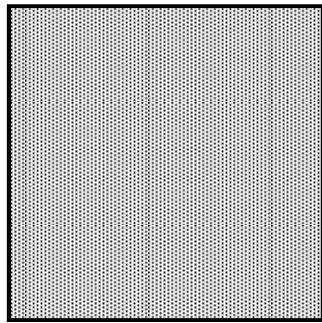
izobár
p=állandó



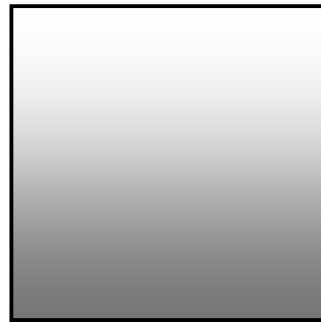
adiabatikus
 $\Delta Q = 0$



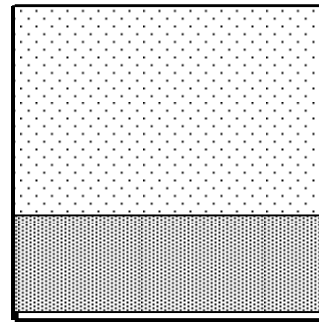
Termodinamikai rendszerek típusai az anyag eloszlása alapján



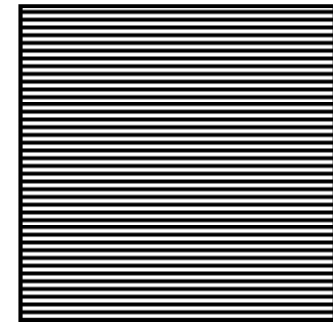
homogén



inhomogén



heterogén



anizotróp

Jellemző mennyiségek:

Az **extenzív** mennyiségek függenek a rendszer méretétől és additívak (m , V , E , Q ...).

Az **intenzív** mennyiségek nem függenek a rendszer méretétől és nem additívak (T , p , ρ , c ...).



Az energiamegmaradás tétele



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



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

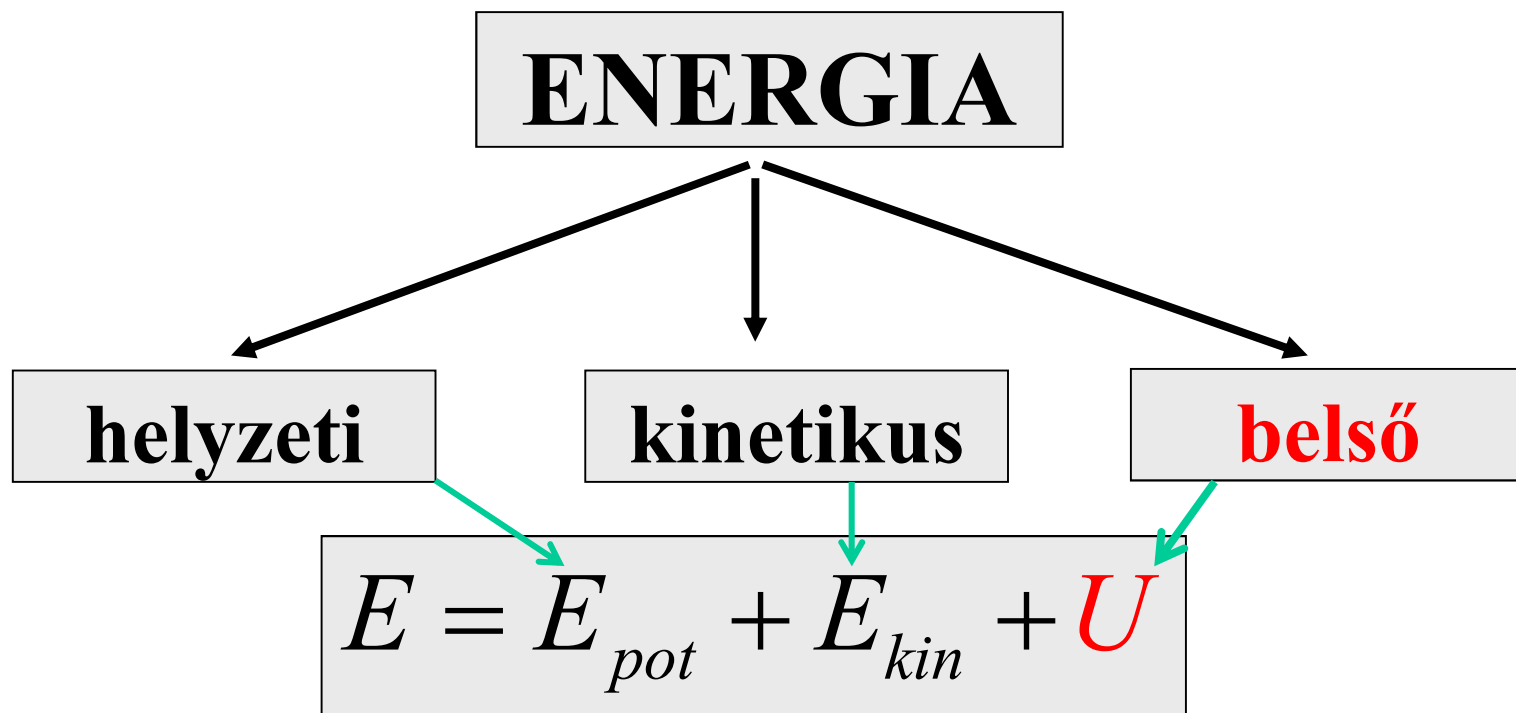


Rumford 1798-ban megfigyelte, hogy az ágyúcsövek fűrése hőkeltéssel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

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

Joule 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

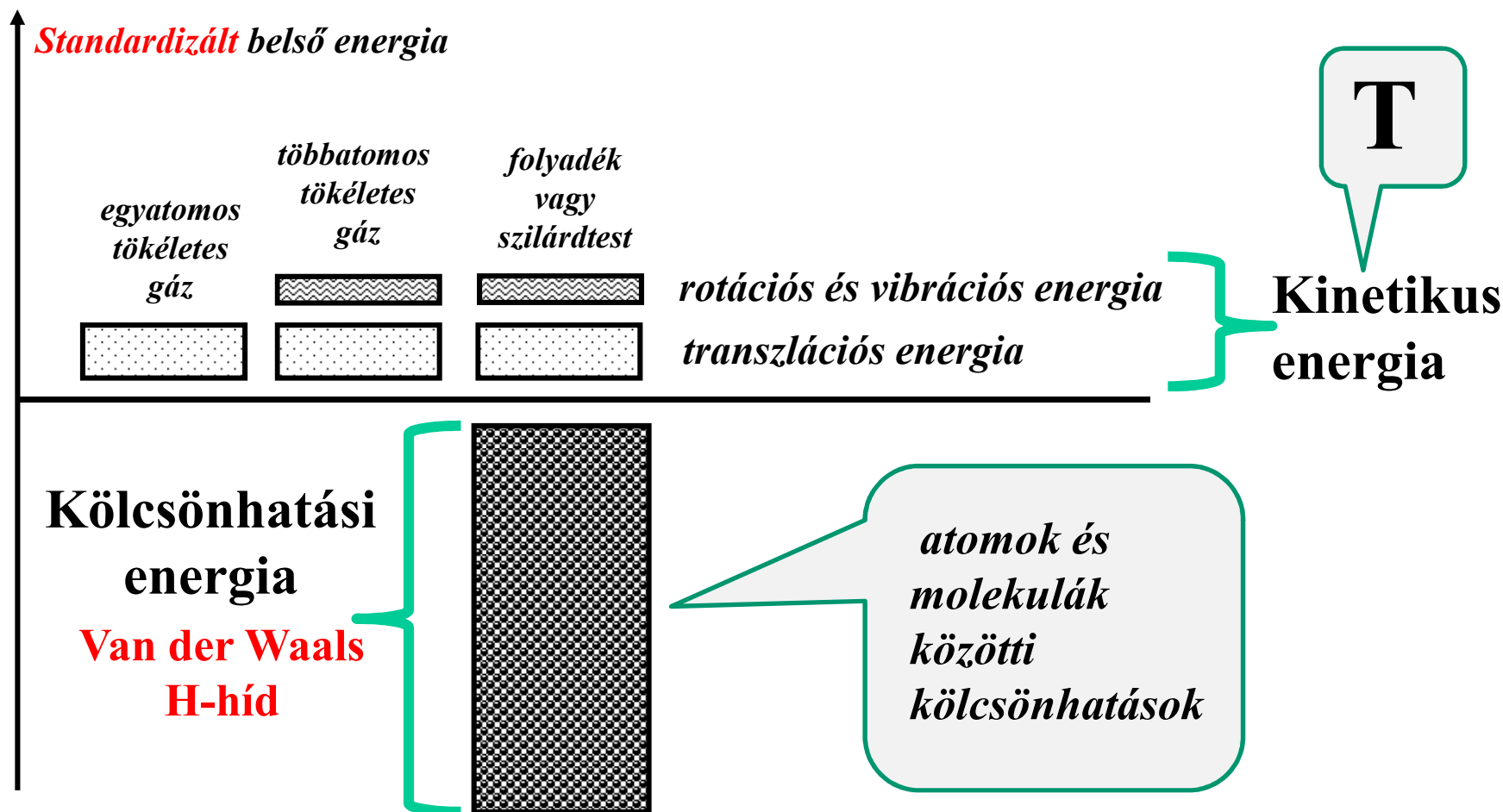
Helmholtz 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét



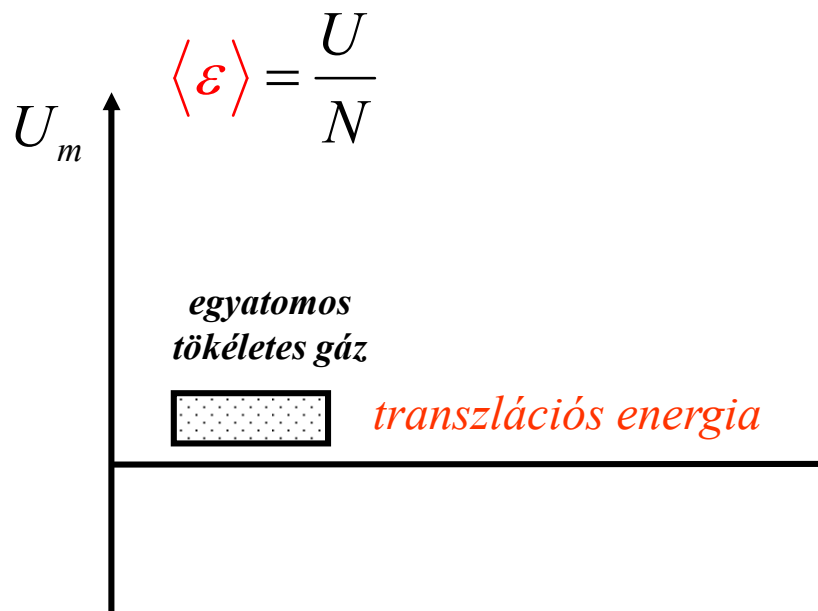
A **belső energia** kémiai szerkezettől függő molekuláris kinetikus és kölcsönhatási energiákból tevődik össze. Magába foglalja a molekulák haladó, forgó és rezgési mozgásának kinetikus energiáját, az elektrongerjesztési energiákat, a molekuláris kölcsönhatások energiáját, valamint a zéruspont energiát:

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

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



Egyatomos tökéletes gáz belső energiája



$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

Az **ekvipartíció tétele** kimondja, hogy a molekulák minden egyes szabadsági fokára $\frac{1}{2} \cdot k_B T$ nagyságú energia jut.

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

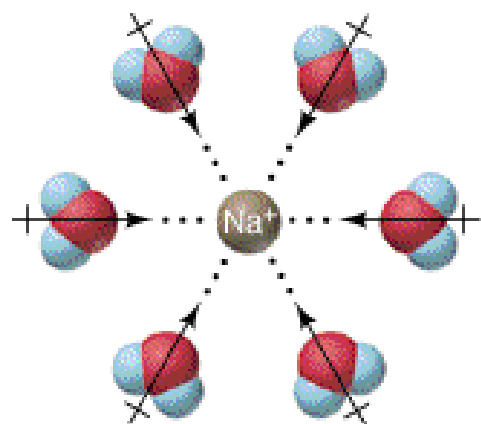
$$U_m = \frac{3}{2} RT$$

Többatomos tökéletes gáznál

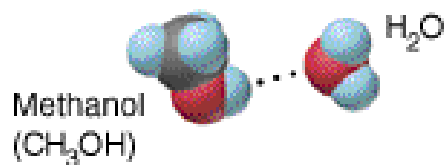


$$U_m = \frac{N_{sz}}{2} RT$$

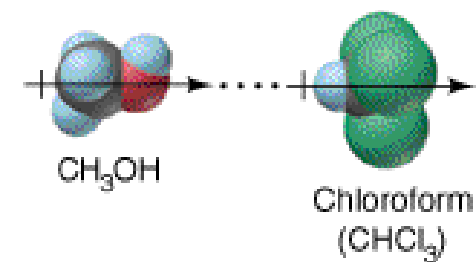
Alapvető molekuláris kölcsönhatások



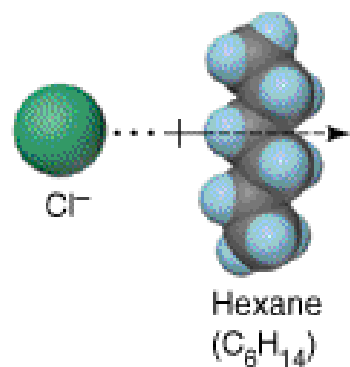
Ion-dipole



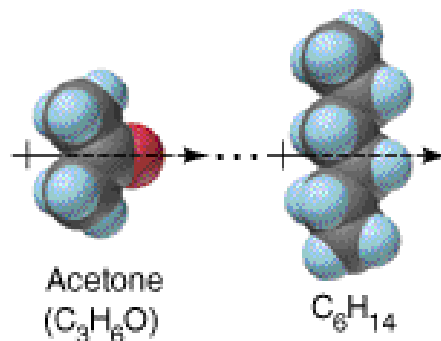
H bond



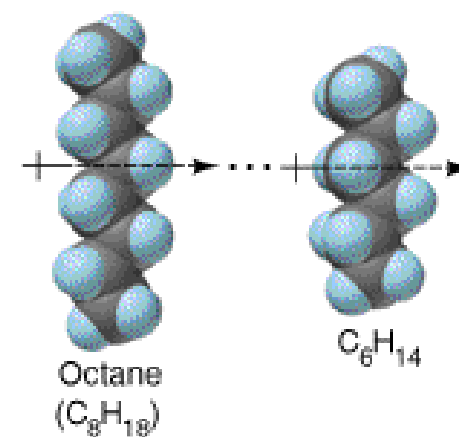
Dipole-dipole



Ion-induced dipole



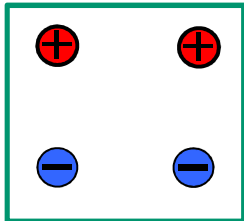
Dipole-induced dipole



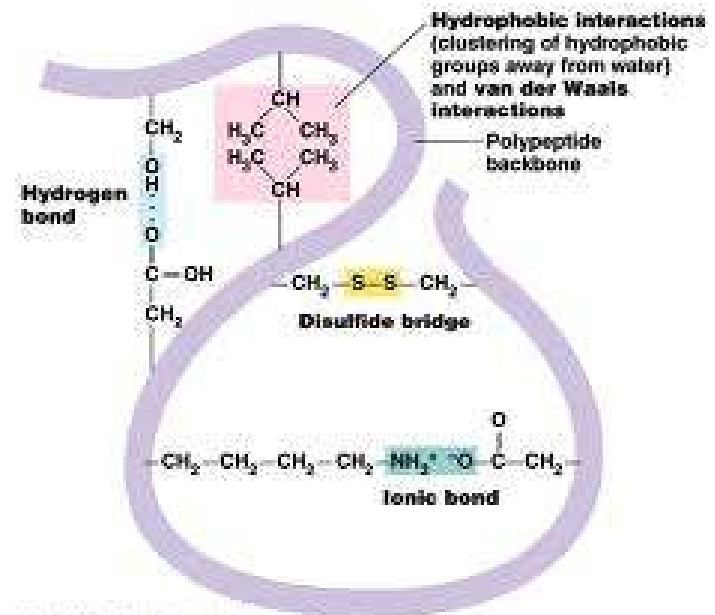
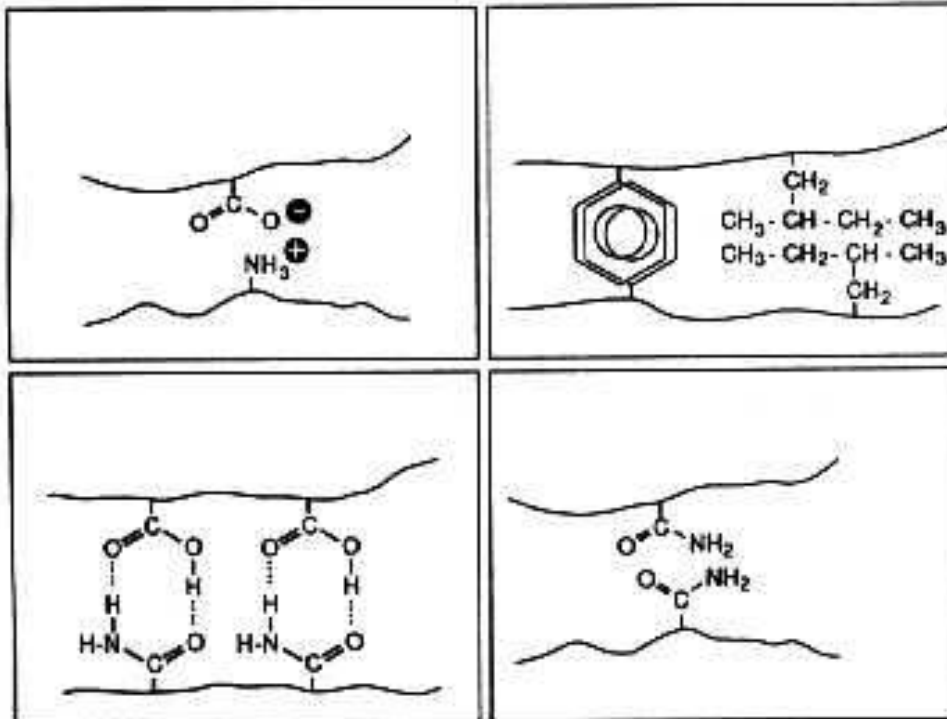
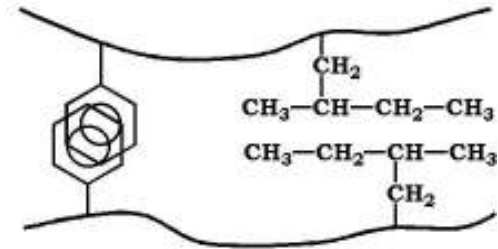
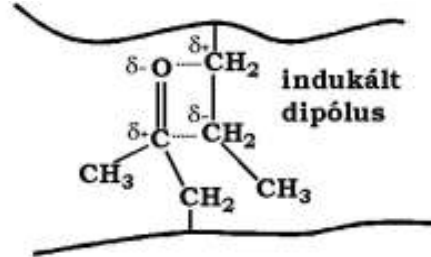
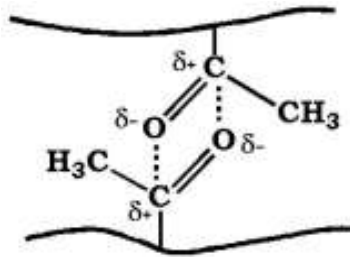
Dispersion

Molekuláris kölcsönhatások

ionos



dipólusos



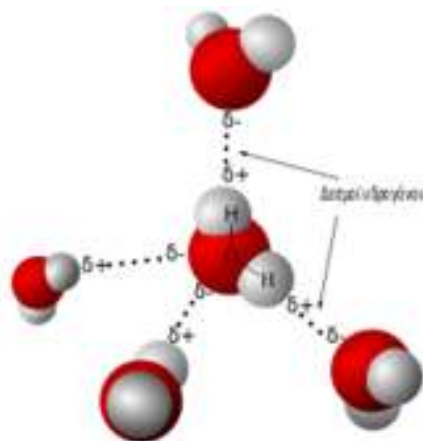
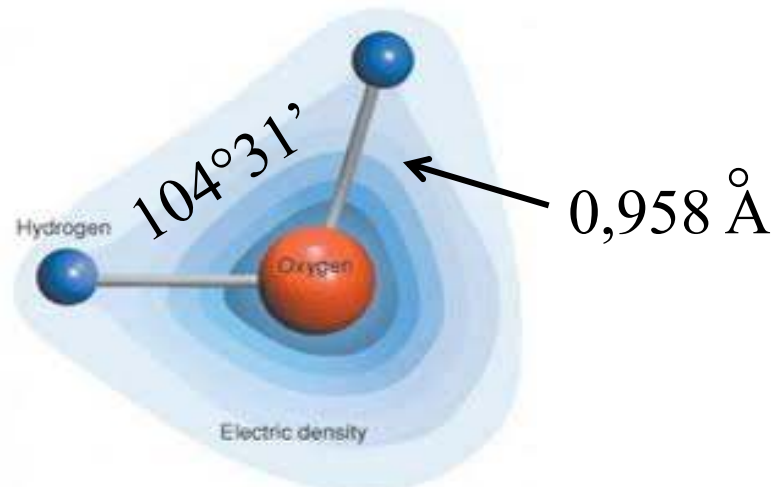
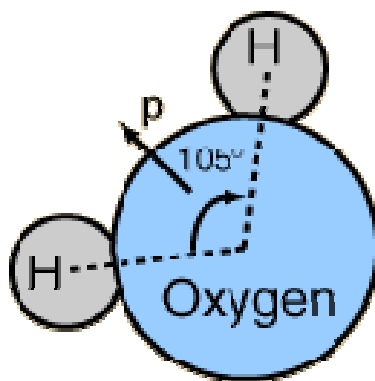
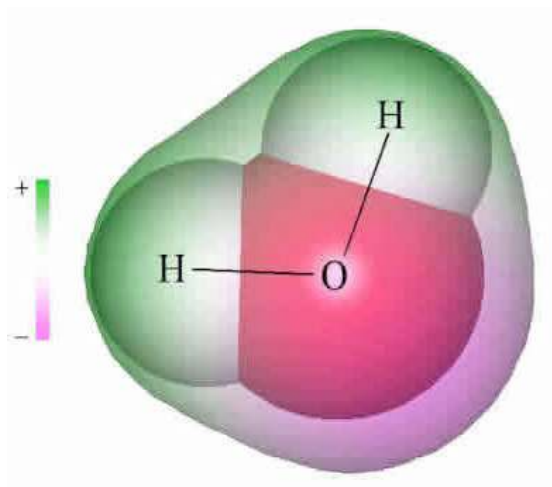
Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

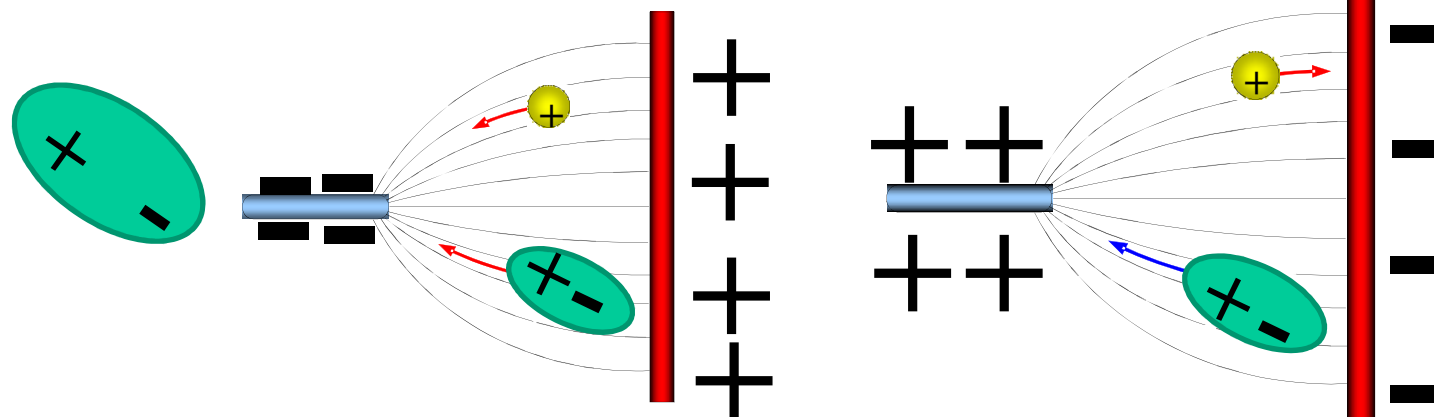
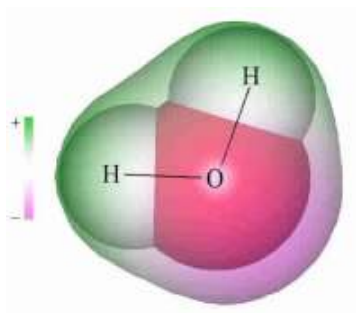
| Kölcsönhatás | RT egységben mért kölcsönhatási energia |
|--|--|
| <i>kémiai reakció</i> | 40 - 200 |
| <i>ion-ion</i> | 80 - 100 |
| <i>ion – dipólus</i> | 10 - 20 |
| <i>H-híd</i> | 10 - 15 |
| <i>dipólus –dipólus</i> | 0,5 - 2 |
| <i>indukált dipólus –dipólus</i> | 0,3 - 2 |
| <i>indukált dipólus – indukált dipólus</i> | 0,2 - 2 |

A tökéletes gáz RT egységben mért moláris energiája: $3/2$

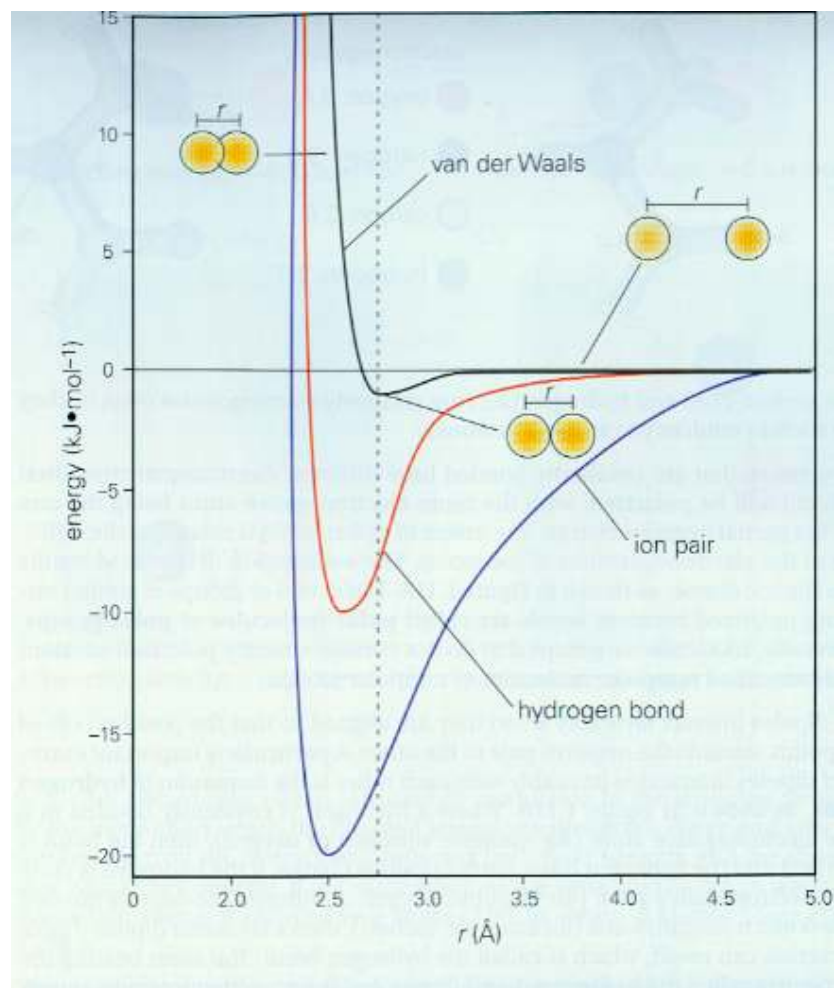
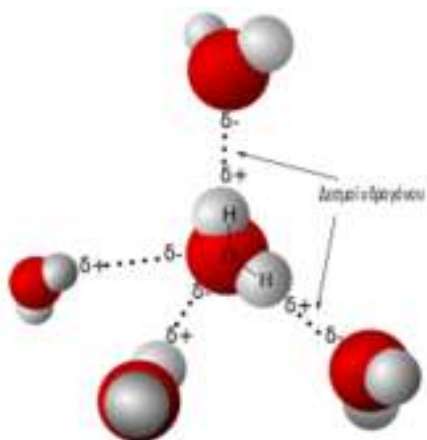
$$U_m = \frac{3}{2} RT$$

A víz szerepe a kölcsönhatásokban



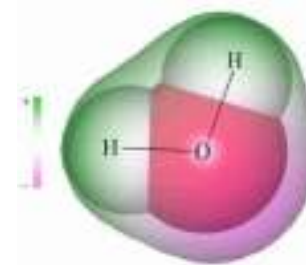
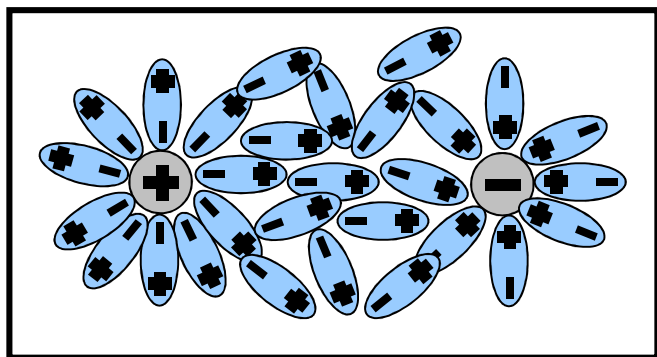


A hidrogénhíd



A víz szerepe a kölcsönhatásokban

A vízmolekulák az ionok körül rendezett szerkezetű **hidrát réteget** hoznak létre. Ezt a folyamatot **hidratációnak** nevezzük.



Dielektromos állandó 25 C°-on: 78,54

A különböző előjelű töltések közt ható erők a közeg dielektromos állandójának (relatív permittivitásának) növelésével csökkennek.

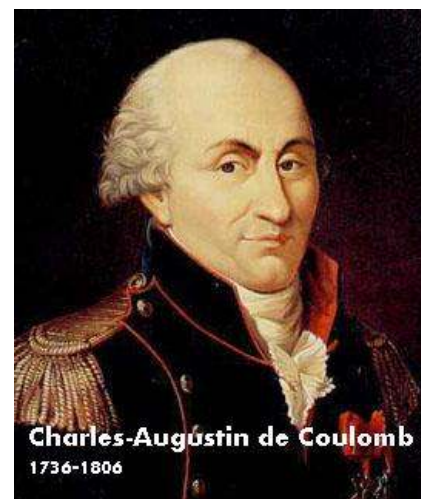
A **nagy dielektromos állandójú víz** az ionok kölcsönhatásának energiáját több mint 80-ad részére csökkenti. Ez a nagymérvű energia csökkentés felelős a víz kiváló oldó hatásáért.

Coulomb törvény

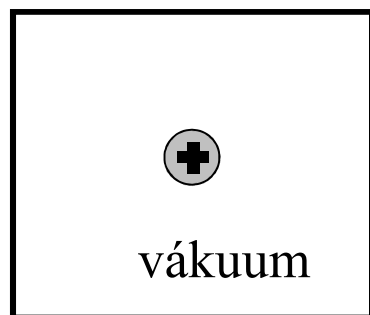
Vákuumban!

$$\mathbf{f}_{1,2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{1,2}^2} \cdot \mathbf{e}_{1,2}$$

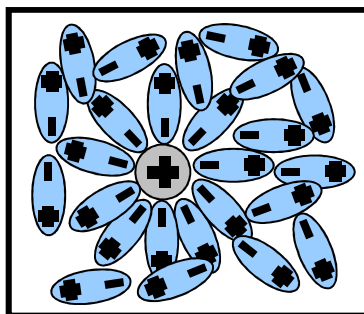
$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$$



Közeg hatás!



(szolvatáció)
hidratáció



$$\mathbf{f}(\mathbf{r}_{1,2}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{q_1 q_2}{r^2} \mathbf{e}_{1,2}$$

ϵ_r : relatív permittivitás (dielektromos állandó)

Az **árnyékoló hatás** mértéke a molekula elektronszerkezetének aszimmetriájától függ. Ha a molekula poláros, azaz az elektronok molekulán belüli eloszlása nem egyenletes, hanem aszimmetrikus, akkor ez a hatás erősebb, mint apoláros (szimmetrikus elektroneloszlású) molekulák esetében.

Közeg hatás

(A) in vacuum



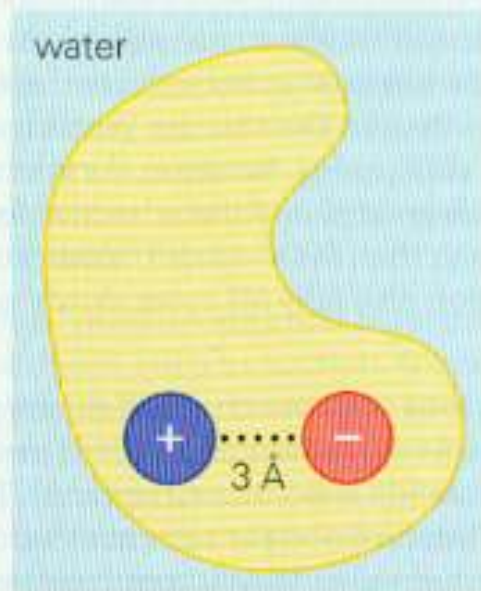
interaction energy: $\sim -500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(B) in water



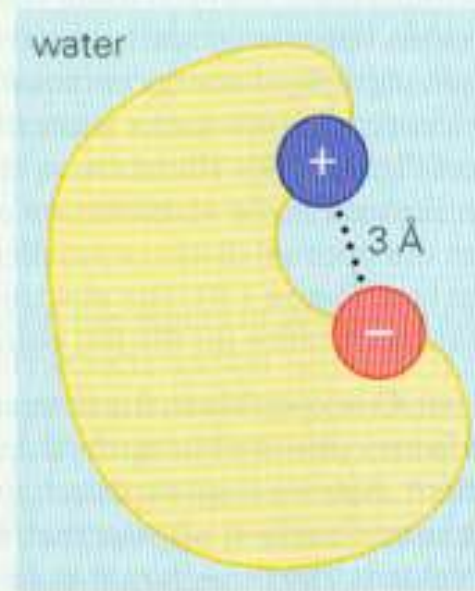
interaction energy: $\sim -6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(C) protein interior

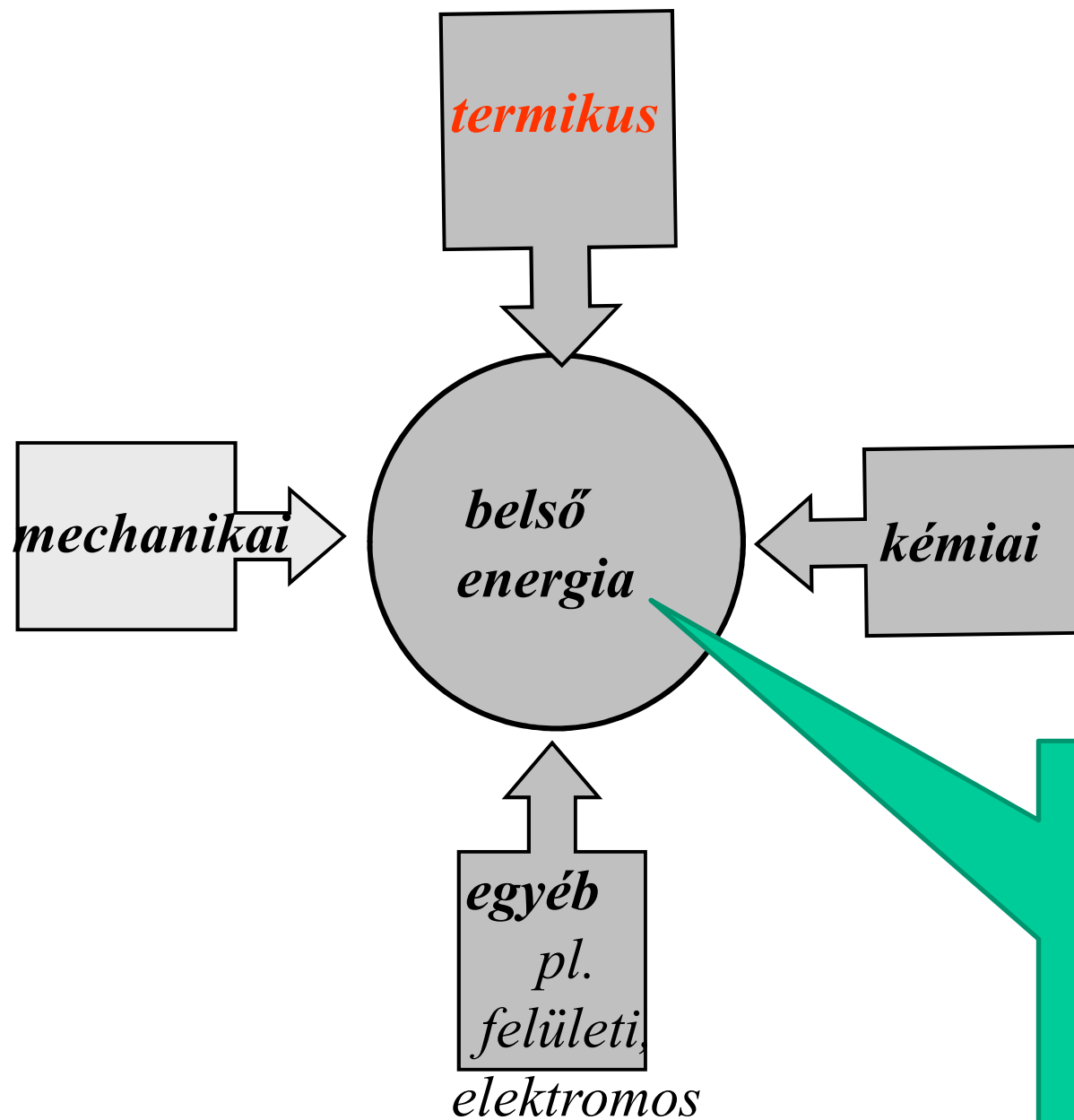


interaction energy: $\sim -250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(D) protein surface

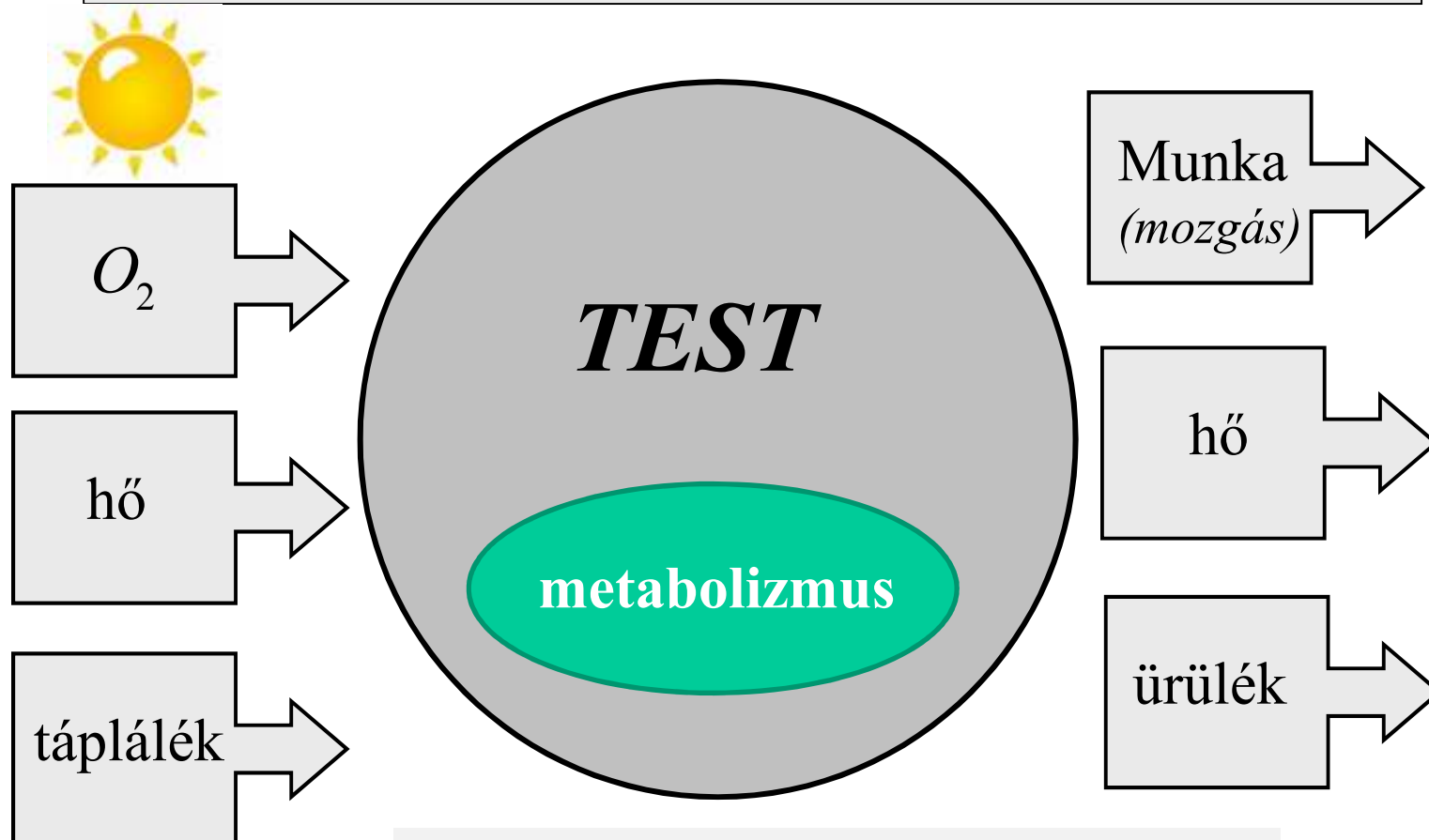


interaction energy: $\sim -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



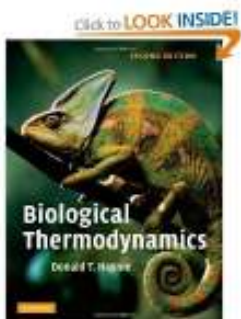
A **belső energia**
kémiai szerkezettől
függő molekuláris
kinetikus és
kölcsönhatási
energiák összege

BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER



A hőnek kitüntetett szerepe van !

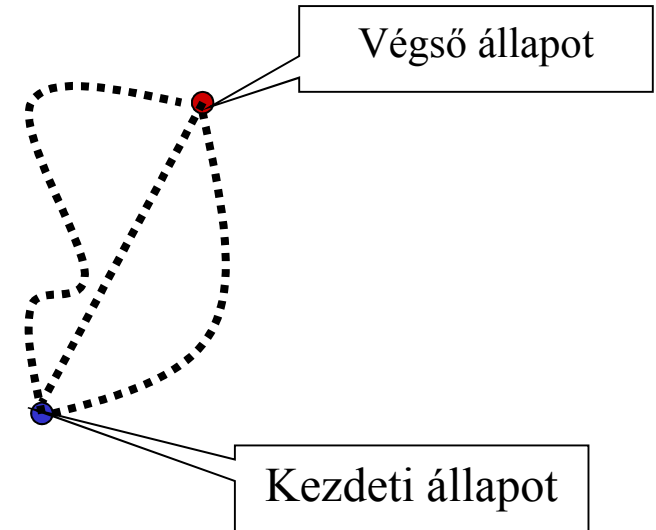
$$0\text{ }^{\circ}\text{C} \longrightarrow T \longrightarrow 42\text{ }^{\circ}\text{C}$$



A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

A belső energia **értékét nem ismerjük**.



A belső energia megváltozik,

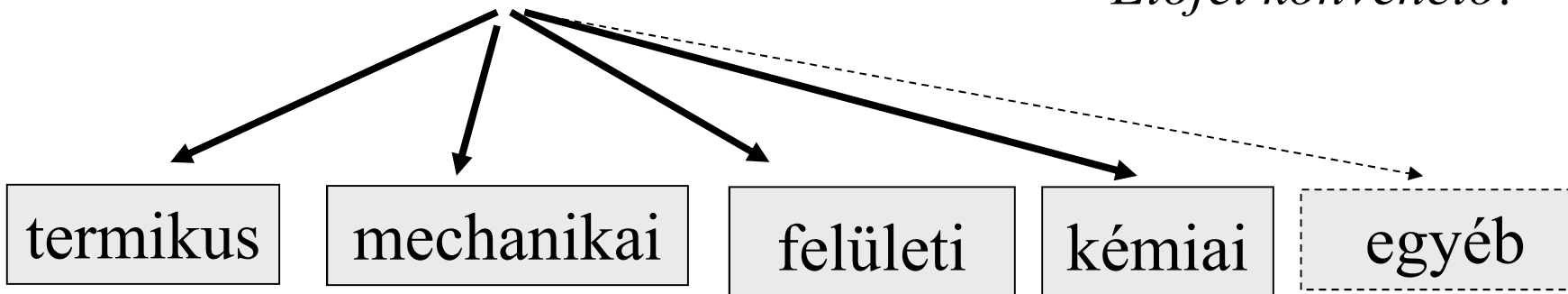
- amikor változik a hőmérséklet,
- amikor változik a molekuláris vagy halmaz szerkezet,
- amikor változnak az intermolekuláris kölcsönhatások,
- amikor valamelyik elektronpálya gerjesztett állapotba kerül.

Belső energia megváltozása

Elemi energiaközlési típusok



Előjel konvenció!



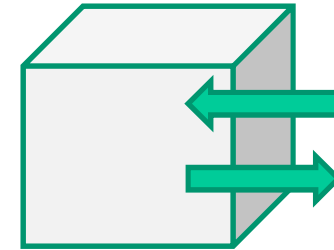
A belső energia változása annyi tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban vesz részt a vizsgált test vagy rendszer.

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

Belső energia megváltozása



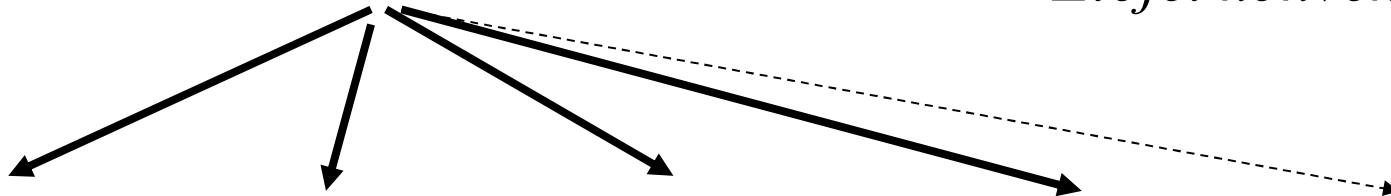
Biológiai energiacserék



$$\Delta X > 0$$

$$\Delta X < 0$$

Előjel konvenció!



termikus

mechanikai

felületi

kémiai

egyéb

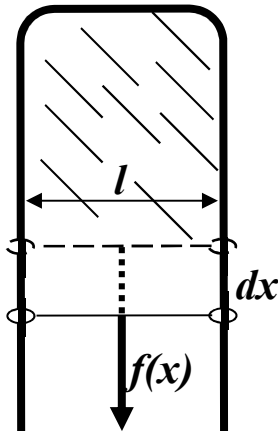
A belső energia változása annyi tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban a részt vesz a vizsgált test vagy rendszer.

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

Elemi energiaközlési típusok

- *Határfelületi kölcsönhatás*

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



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

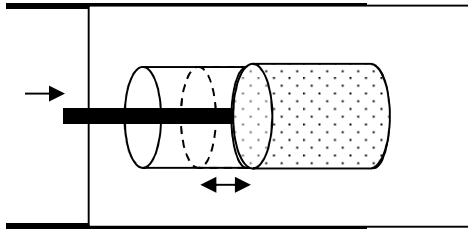
$$\Delta W_{fel} = \gamma \cdot \Delta A_s$$

A belső energia állapotfüggvény

Az elemi energia csere útfüggvény!



- Térfogati munka



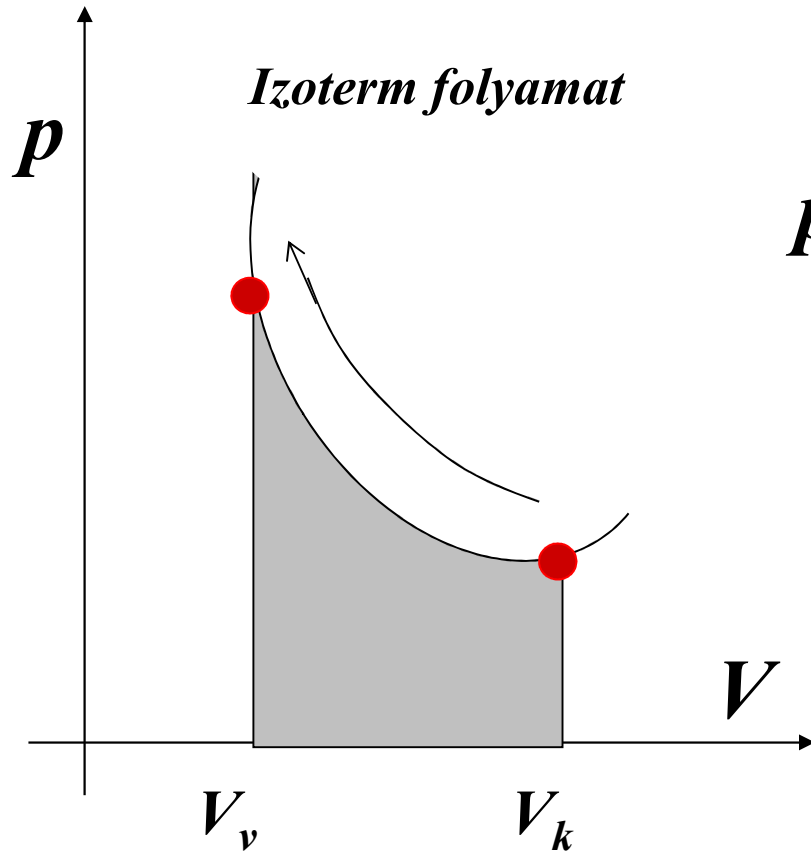
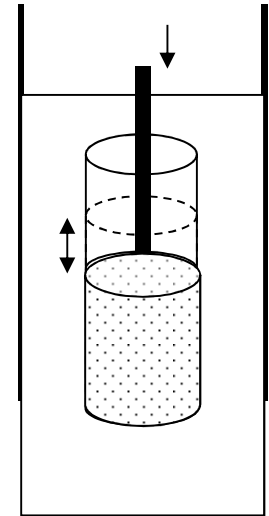
$$\Delta W_{mech} = -f(x) \cdot \Delta l$$

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

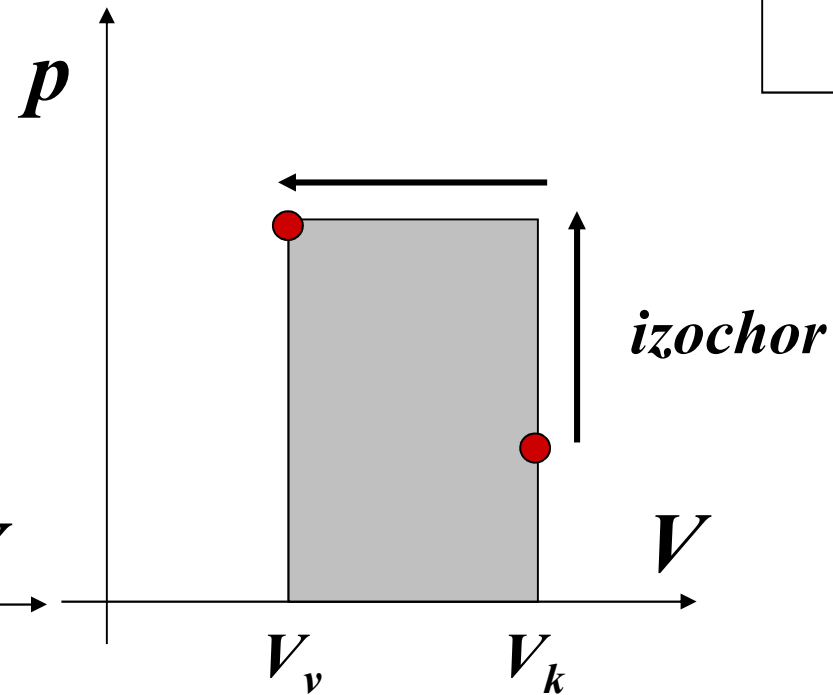
$$\Delta W_{térf} = -p(V) \underbrace{A_s \Delta l}_{\Delta V} = -p(V) \Delta V$$

Az elemi energia csere útfüggvény!

kompreszió: $V_v < V_k$ $W_{vol} > 0$



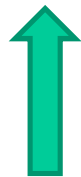
$$\Delta W = -nRT \ln \frac{V_v}{V_k}$$



$$\Delta W = -p \cdot \Delta V$$

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

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



elemi energiacsere

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

y : intenzív mennyiség
 x : extenzív mennyiség

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

mechanikai

térfogati

felületi

elektromos

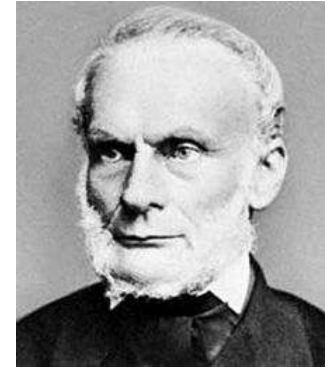
mágneses

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 energia-cserékhez hasonlóan egy intenzív és egy extenzív mennyiség szorzataként felírni.

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

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

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

kémiai potenciál

entrópia

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.



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

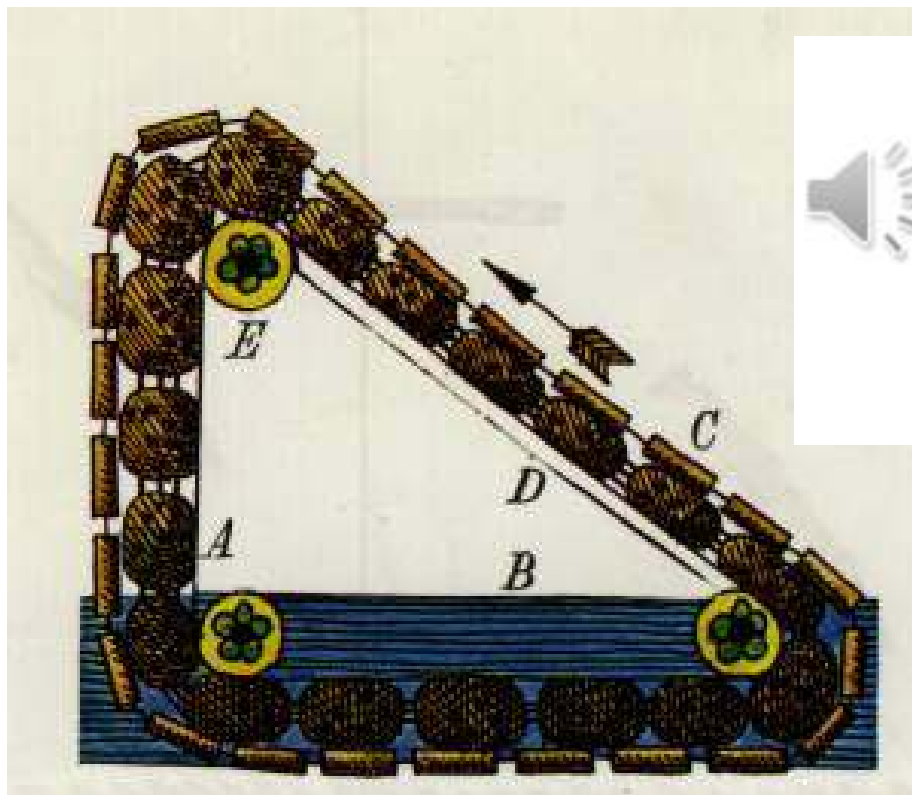
$$\Delta W_{mech} = \Delta U - \Delta Q - \sum_i \Delta W_i$$

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.

Az olyan gépeket, amelyek mechanikai munkát végeznének anélkül, hogy külső forrásból energiát fogyasztanának, **első fajú perpetuum mobile-nek**, vagy más néven **örökmozgónak** nevezzük. A termodinamika első főtételeből következik, hogy első fajú perpetuum mobile nem működhet.

A termodinamika első főtétele, maga az energia-megmaradás elve!

Egy szellemes perpetuum mobile, amelynek működését kizárja a termodinamika első főtétele.



A bio-termodinamika I. főtétele

tárolt energia
megváltozása

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

metabolikus hő

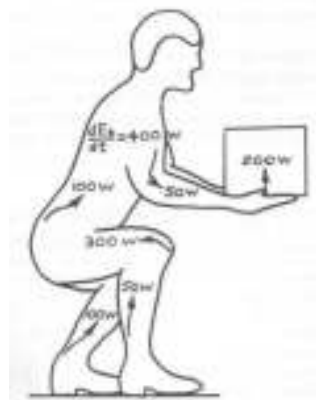
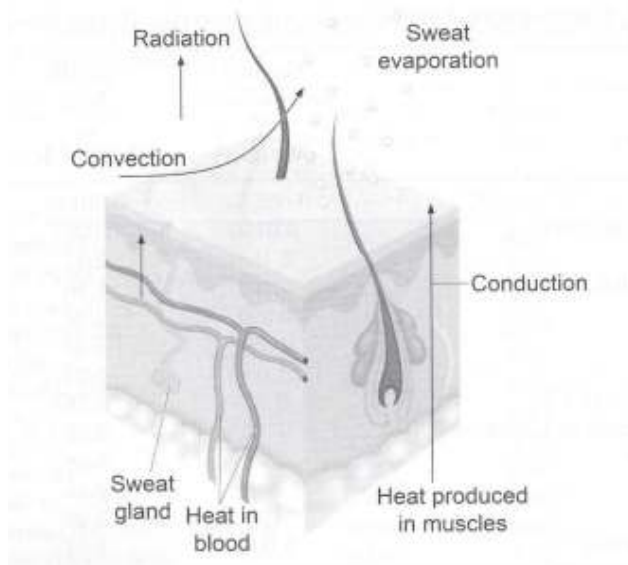
veszteség

bio-szintézis

mechanikai munka

külső

belső



Termikus kölcsönhatások jellemzői: a hőmérséklet és az entrópia

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

- 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 Linné** fordította meg, úgy ahogy napjainkban is használjuk.



Hőmérsékleti skálák

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

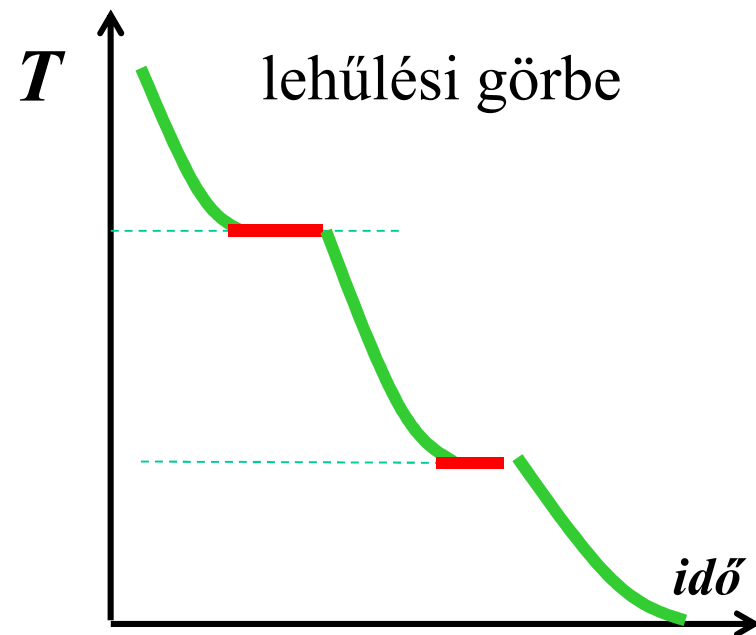
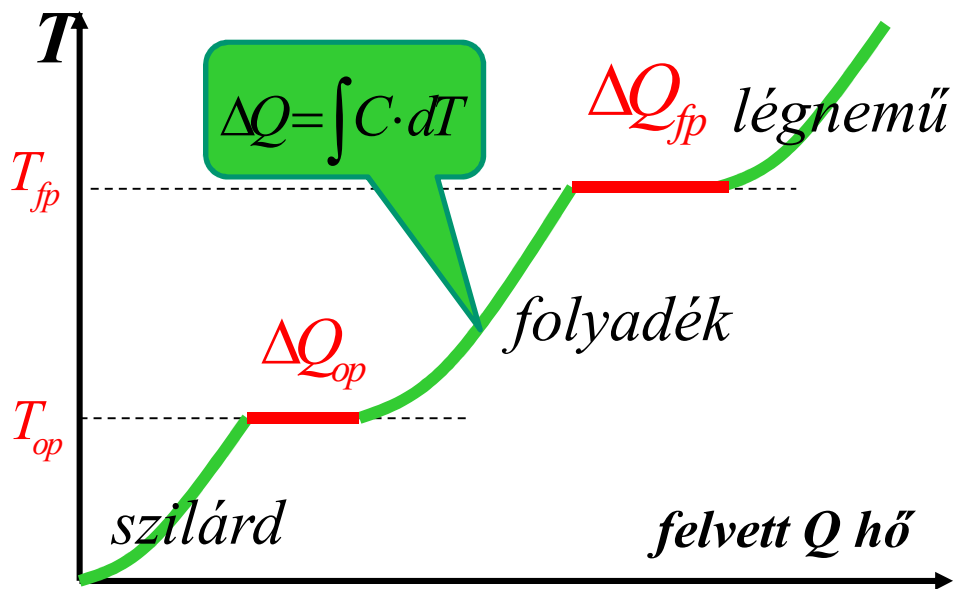
$$T[^\circ C] = \frac{5}{9}(T[^\circ F] - 32)$$

Termikus kölcsönhatások

Hő hatására

a hőmérséklet változik (1)

*a hőmérséklet nem változik (2)
látens hő!*

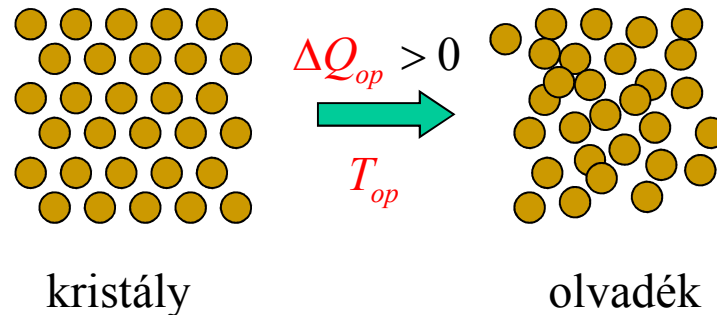


entrópia  **termikus** entrópia (a hőmérséklet változik)

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

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

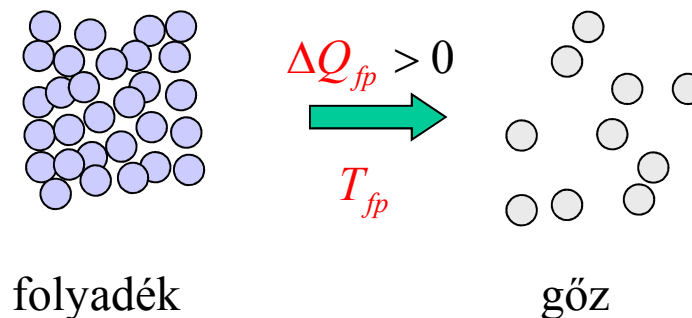
Olvasás:



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

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

Forrás:

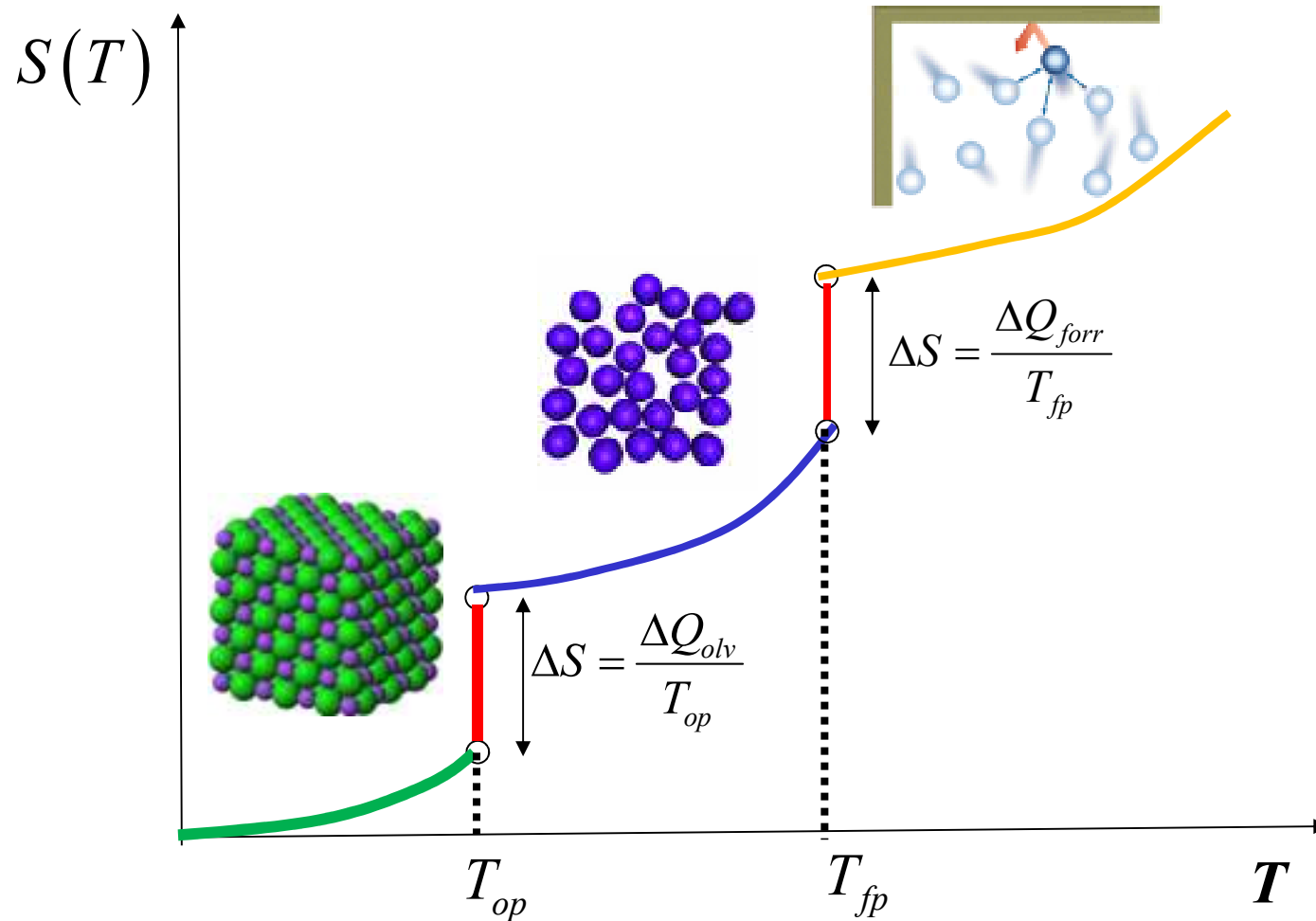


$$\Delta S_{konf}(T_{fp}) = \frac{\Delta Q_{fp}}{T_{fp}} > 0$$

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

Az entrópia a molekuláris rendezetlenség mértéke

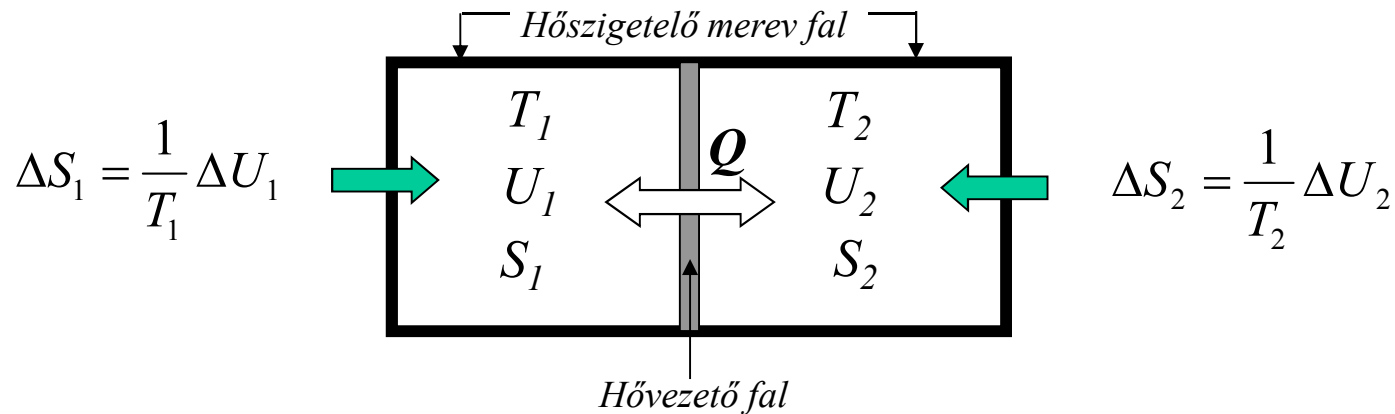
*Az **entrópia** függése a hőmérséklettől*



Az entrópia *nem megmaradó* extenzív mennyiség!

Elszigetelt rendszer

Az energia megmaradó mennyiség



$U = U_1 + U_2 = \text{állandó} \quad \Delta U = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta U_1 = -\Delta U_2$

$S = S_1 + S_2 = ? \quad \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = ? \quad \Delta S = \frac{1}{T_1} \Delta U_1 + \frac{1}{T_2} \Delta U_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \cdot \Delta U_1 \neq 0$

ha $T_2 > T_1$ akkor $\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} > 0$ és $\Delta U_1 > 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta S > 0$

ha $T_2 < T_1$ akkor $\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} < 0$ és $\Delta U_1 < 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta S > 0$

ha $T_2 = T_1$ akkor $\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} = 0$ és $\Delta U_1 = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta S = 0$

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 $\Delta V_1 > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$

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

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

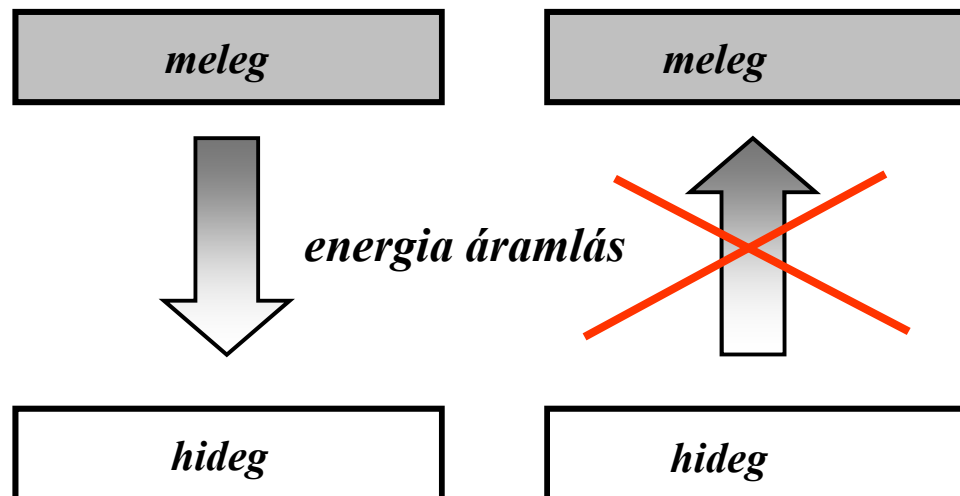
Elszigetelt rendszerben a hőmérséklet és a nyomás kiegyenlítődési folyamatok során az entrópia növekszik, egyensúlyban eléri a maximális értékét.

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 főtéttel, de megvalósítását a termodinamika második főtétele kizárja.



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

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



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

Standard entrópia

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

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



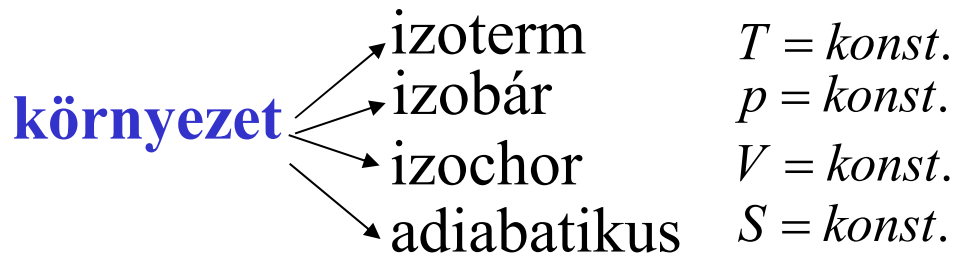
Propane, C₃H₈
 $S^\circ = 270.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

| 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

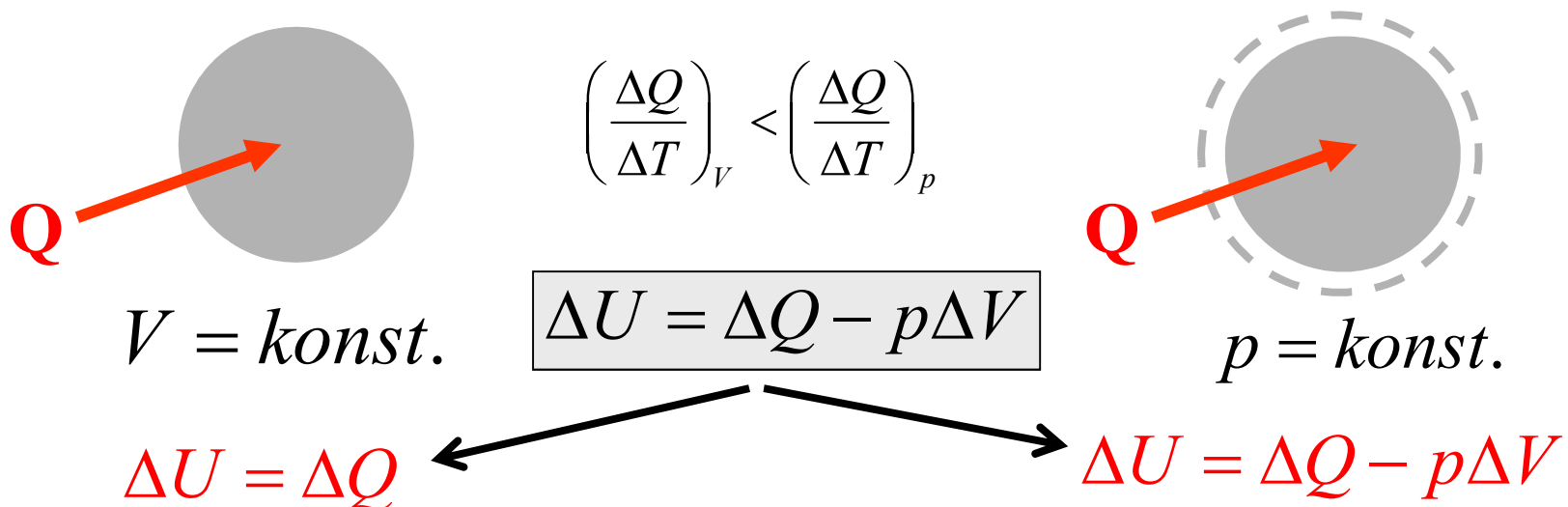
| Substance | $S^\circ, \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Gases | |
| H ₂ (g) | 130.6 |
| N ₂ (g) | 191.5 |
| O ₂ (g) | 205.0 |
| H ₂ O(g) | 188.8 |
| NH ₃ (g) | 192.5 |
| CH ₃ OH(g) | 237.6 |
| C ₆ H ₆ (g) | 269.2 |
| Liquids | |
| 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 |

Környezeti hatások



A belső energia egy része a környezet állandóságának biztosítására fordítódik!

Hasznosítható energia \neq Belső energia változása



A belső energia adott körülmények között hasznosítható része:

Izobár eset: **H entalpia**

Izoterm eset: **A szabadenergia**

Izoterm-izobár eset: **G szabadentalpia**

ENTALPIA

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgáljunk

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V \quad \text{ha } p=\text{állandó, akkor } \Delta U = T\Delta S - \Delta(pV)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = T\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = T\Delta S$$

hő


$$H = U + pV$$