



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport

Lágy Anyagok
Laboratóriuma

**Biofizikai termodinamika
(Bio-termodinamika)**

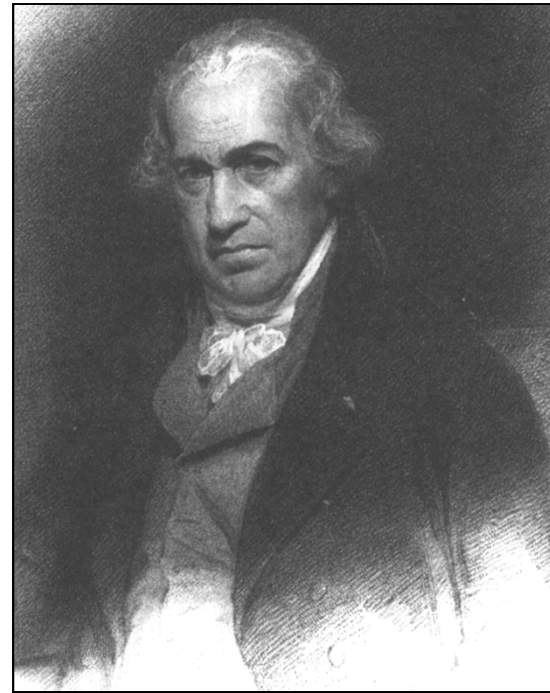
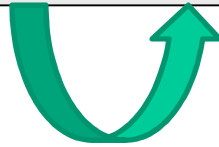
Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja

zrinyi.miklos@med.semmelweis-univ.hu



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



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

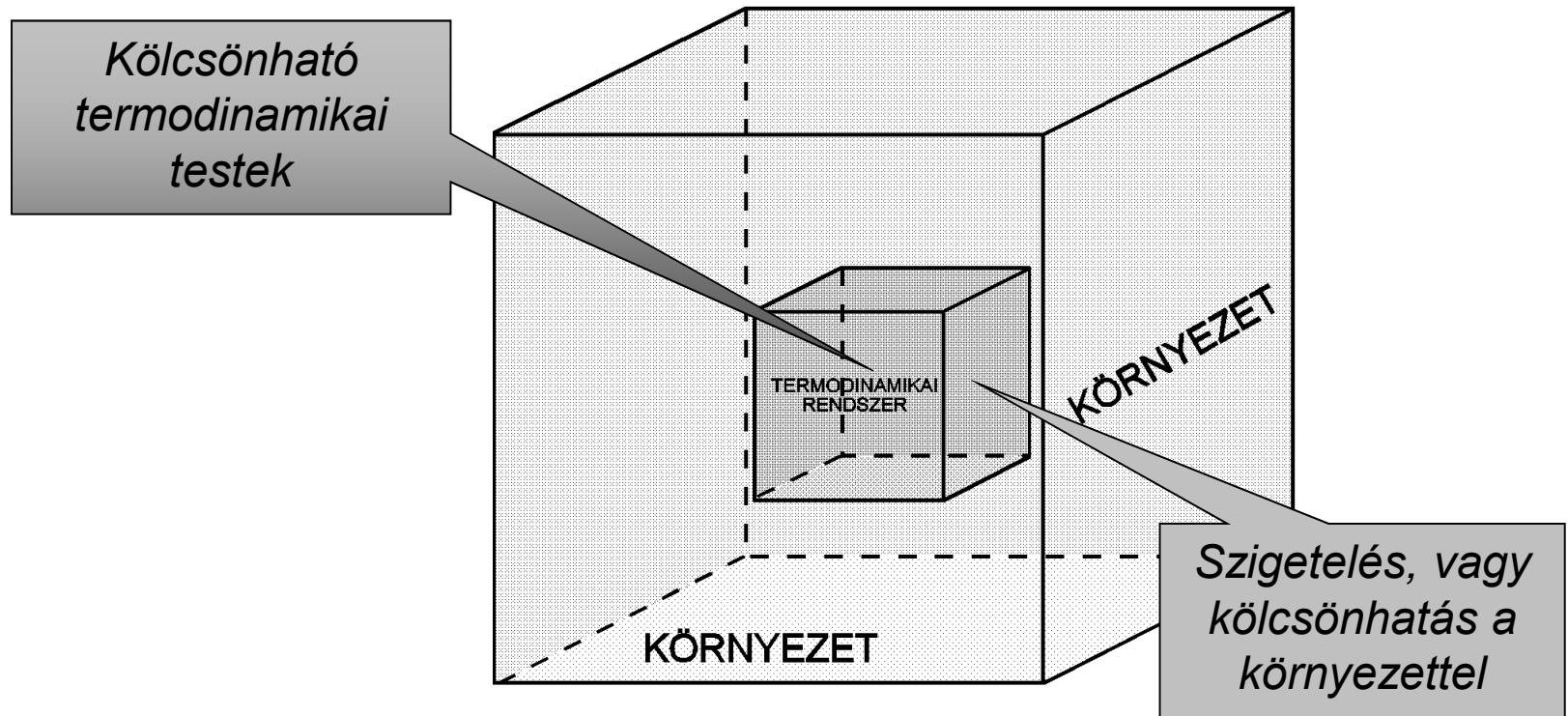
**irányának,
mozgató erőinek, és
befolyásoló tényezőinek**

felderítése.

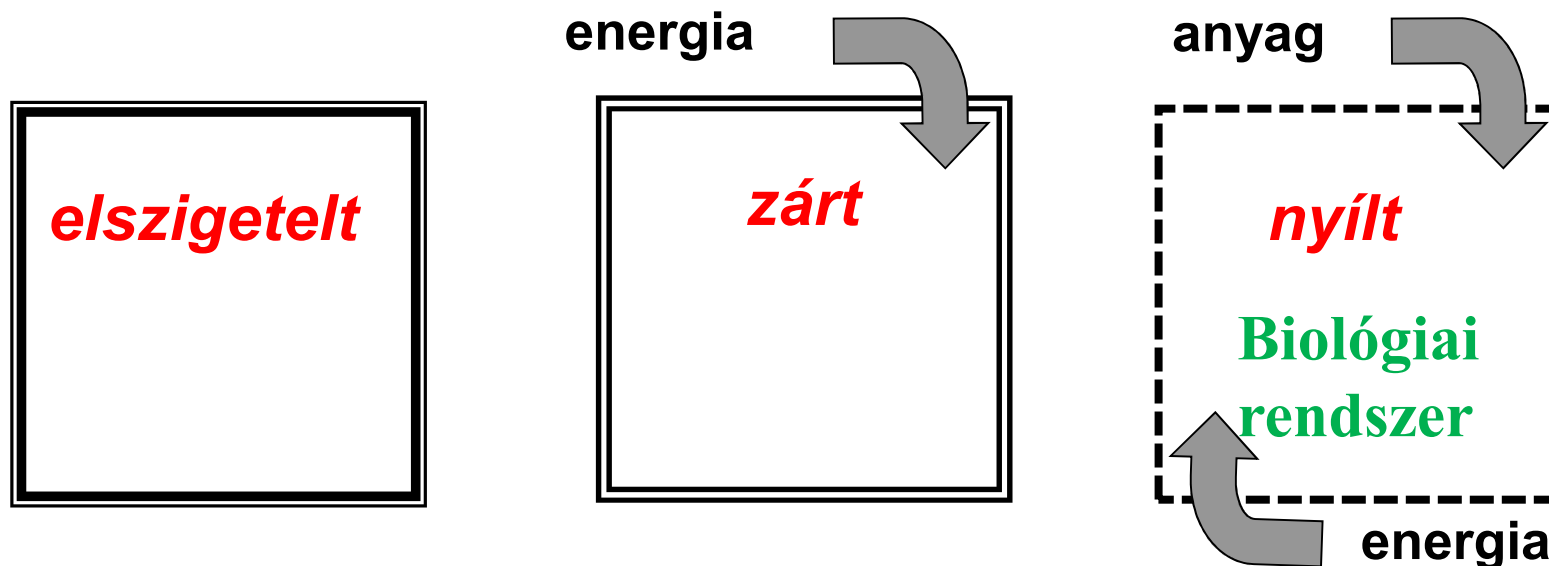
Törvényei általánosíthatók

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

TERMODINAMIKAI RENDSZER



Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



izoterm
T=állandó



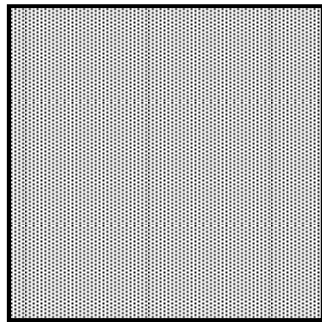
izobár
p=állandó



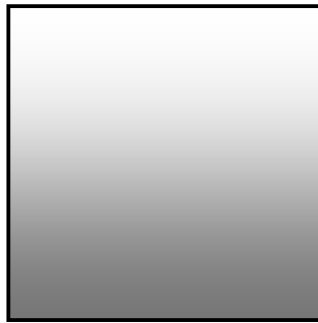
adiabatikus
 $\Delta Q = 0$



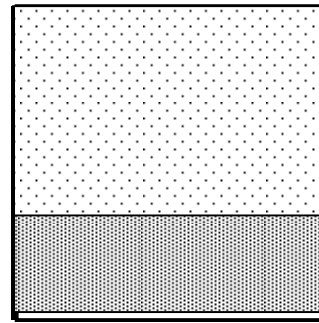
Termodinamikai rendszerek típusai az anyag eloszlása alapján



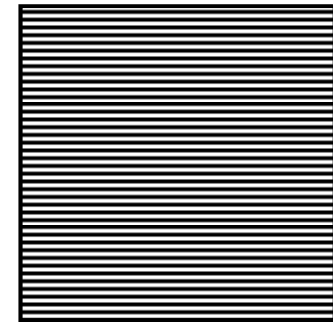
homogén



inhomogén



heterogén



anizotróp

Jellemző mennyiségek:

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

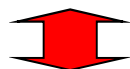
Az **intenzív** mennyiségek nem függenek a rendszer méretétől és nem additívak (T , p , ρ , c ...).



Az energiamegmaradás tétele



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



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

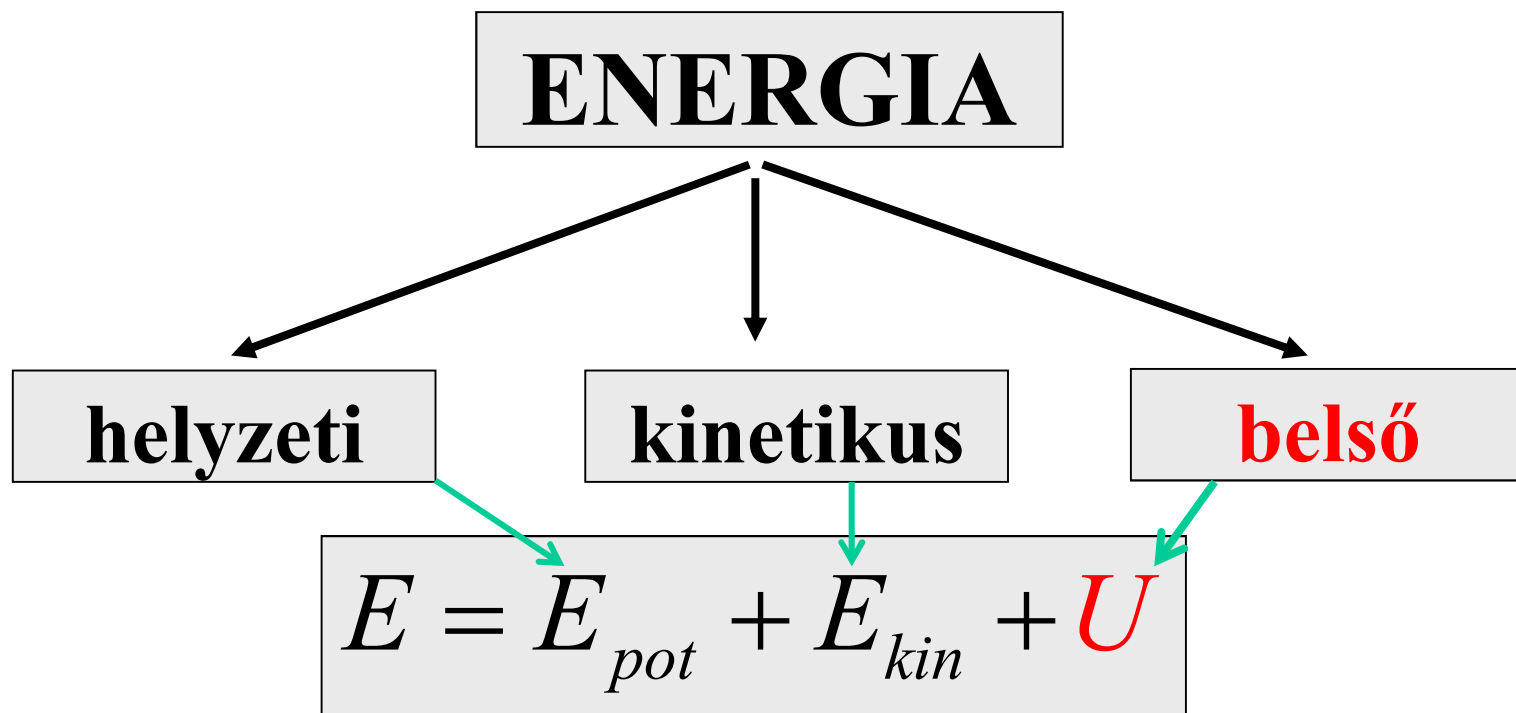


Rumford 1798-ban megfigyelte, hogy az ágyúcsövek fűrése hőkeltéssel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

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

Joule 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

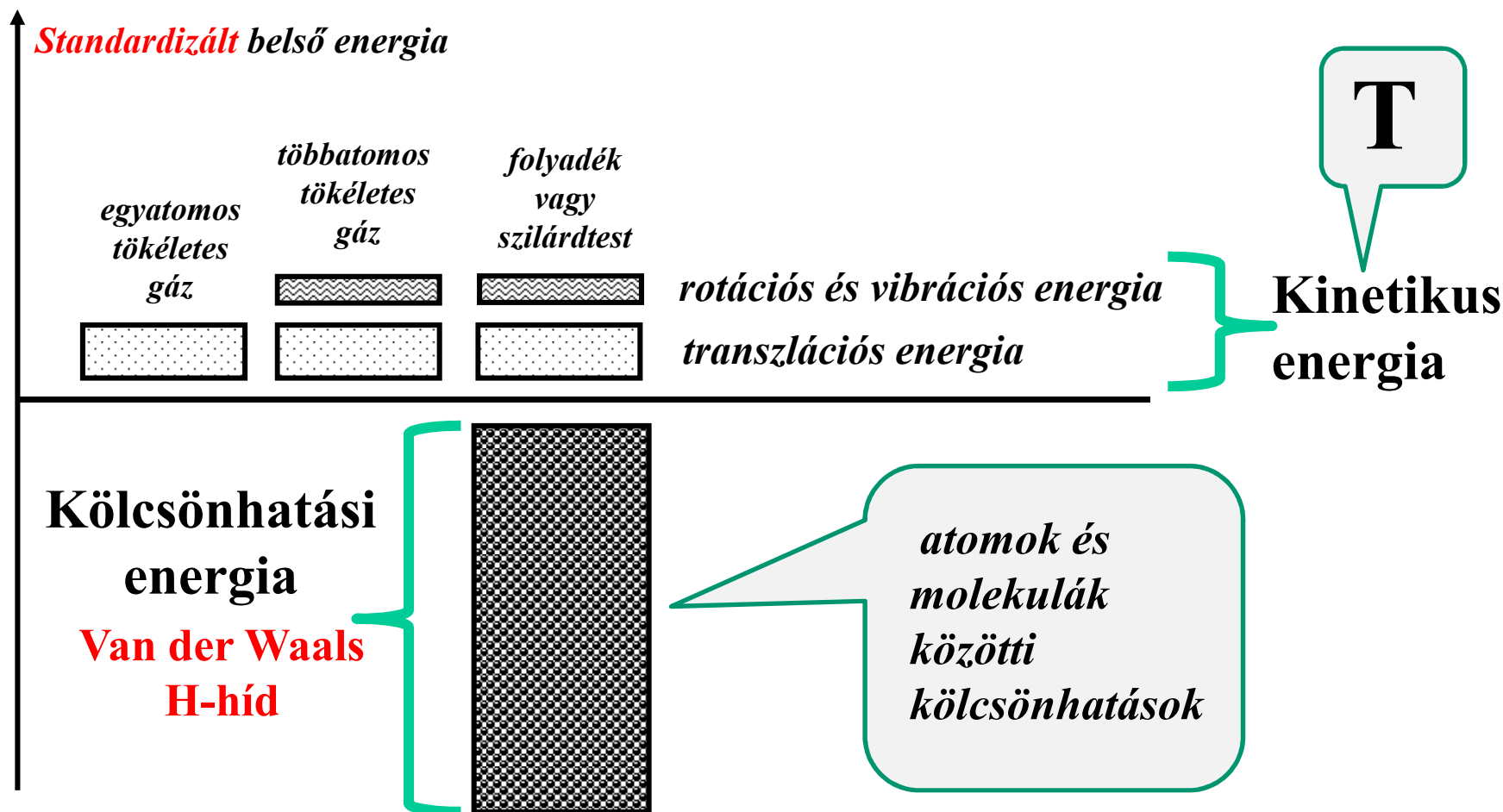
Helmholtz 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét



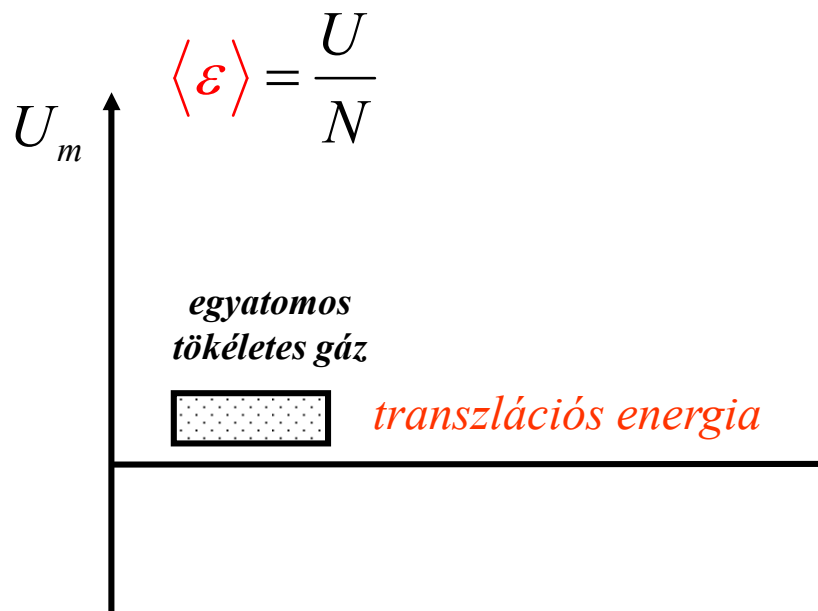
A **belső energia** kémiai szerkezettől függő molekuláris kinetikus és kölcsönhatási energiákból tevődik össze. Magába foglalja a molekulák haladó, forgó és rezgési mozgásának kinetikus energiáját, az elektrongerjesztési energiákat, a molekuláris kölcsönhatások energiáját, valamint a zéruspont energiát:

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

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



Egyatomos tökéletes gáz belső energiája



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

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

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

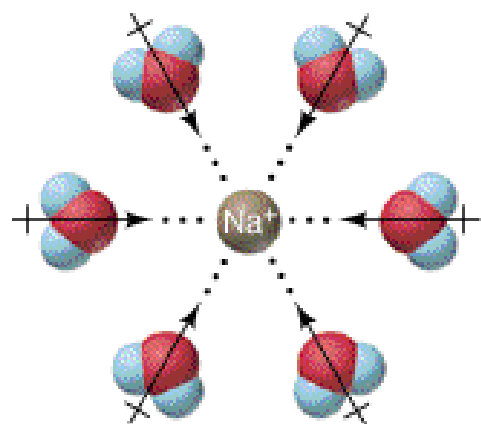
$$U_m = \frac{3}{2} RT$$

Többatomos tökéletes gáznál

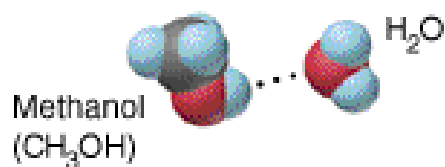


$$U_m = \frac{N_{sz}}{2} RT$$

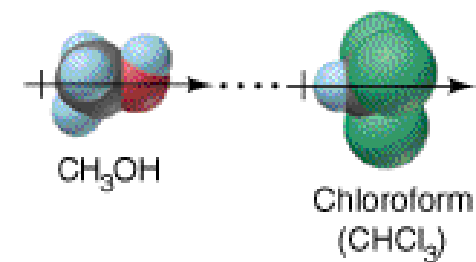
Alapvető molekuláris kölcsönhatások



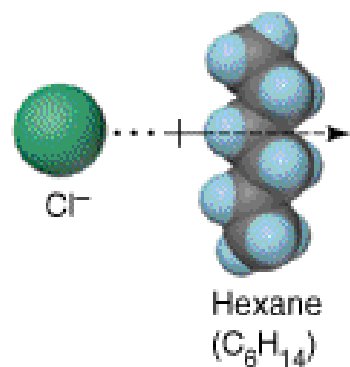
Ion-dipole



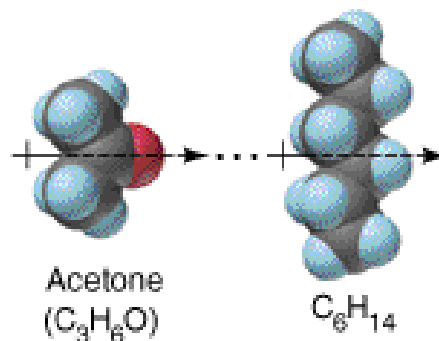
H bond



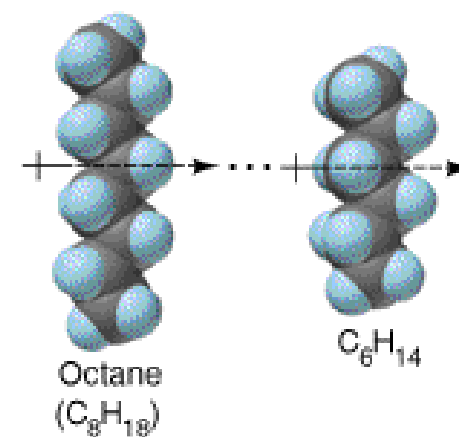
Dipole-dipole



Ion-induced dipole



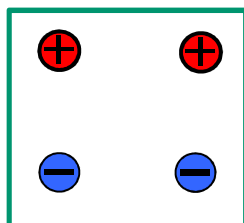
Dipole-induced dipole



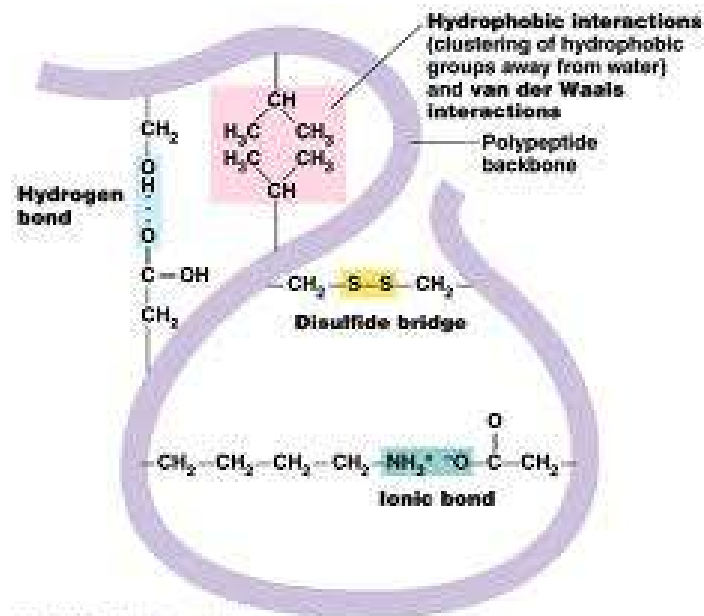
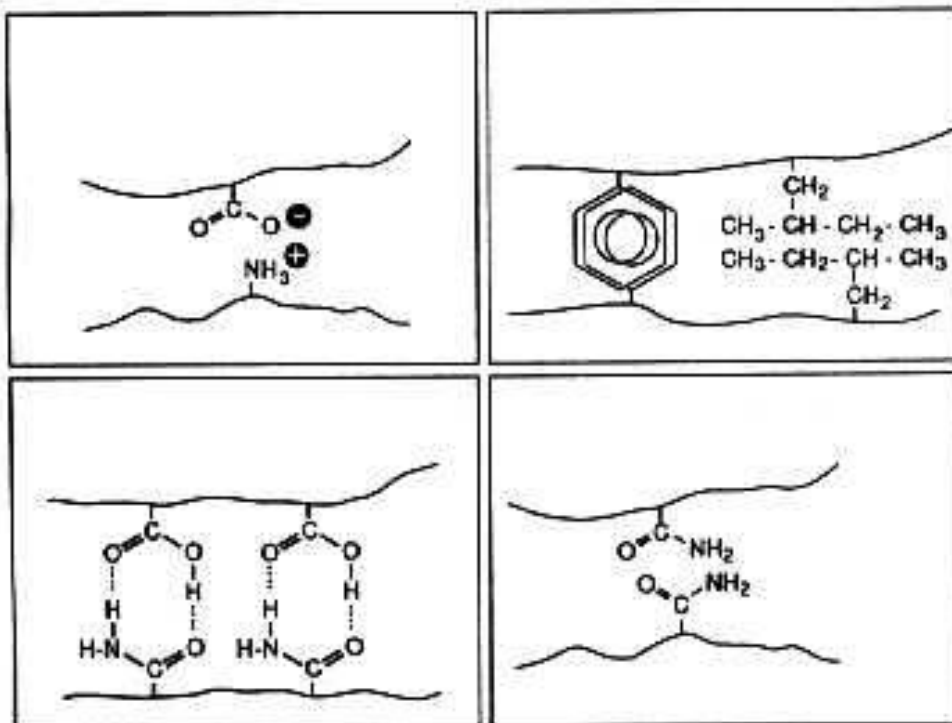
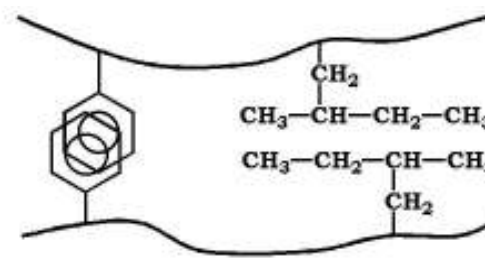
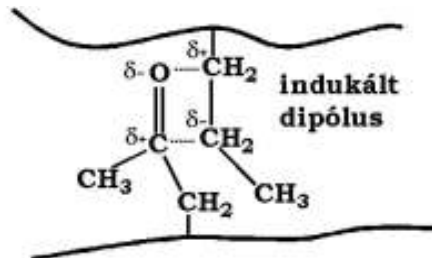
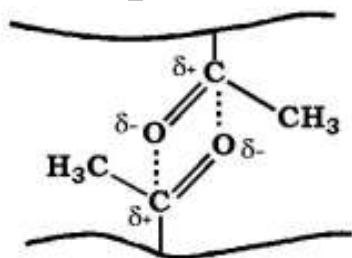
Dispersion

Molekuláris kölcsönhatások

ionos



dipólusos



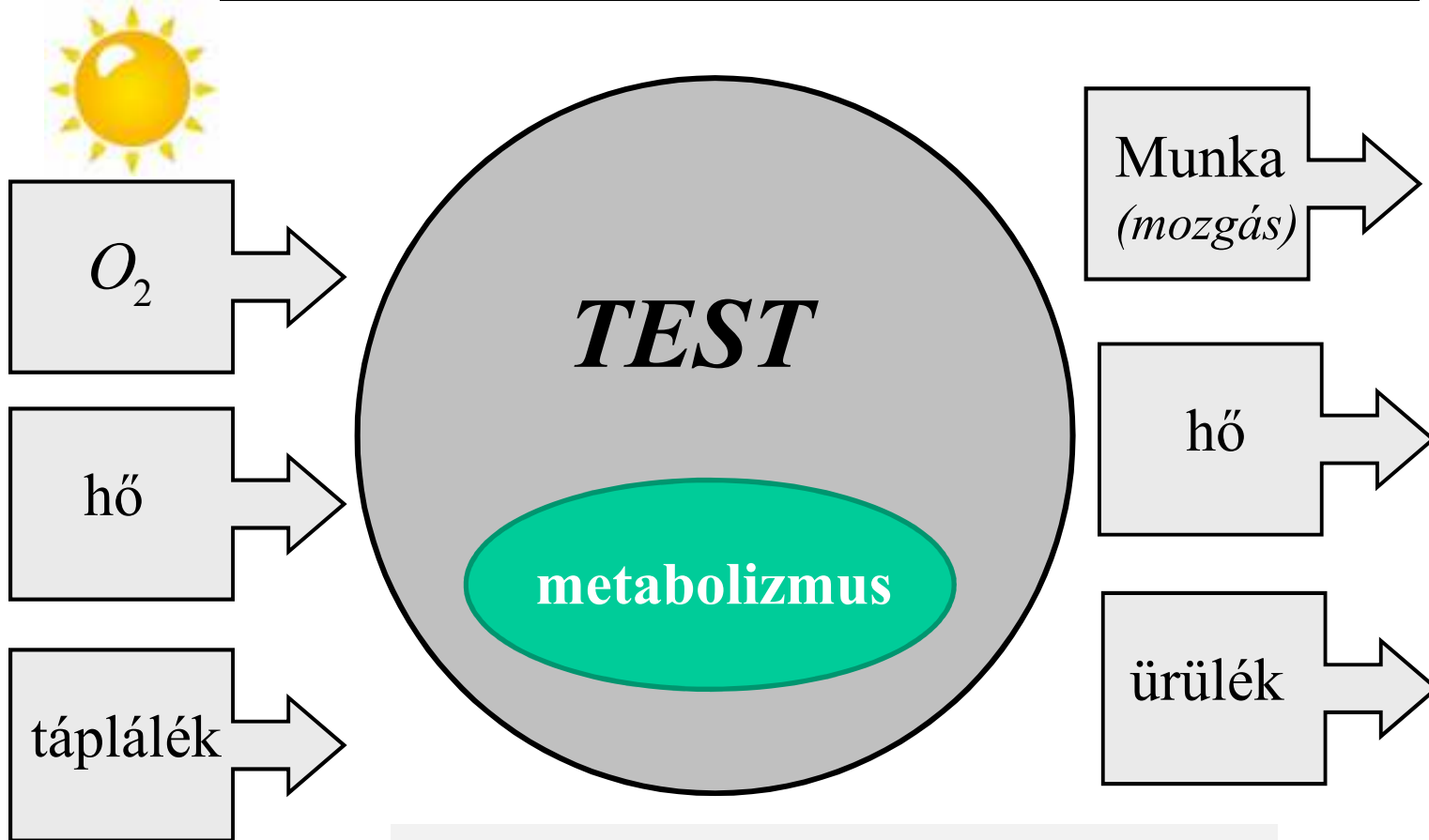
Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

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: $3/2$

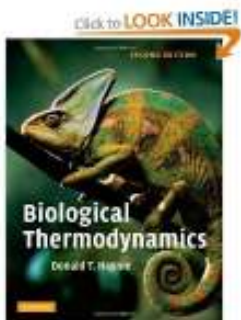
$$U_m = \frac{3}{2} RT$$

BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER

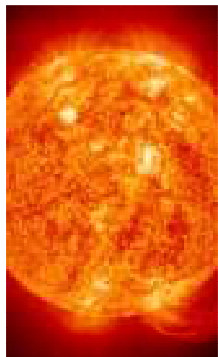


A hőnek kitüntetett szerepe van !

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



A biológiai belső energia



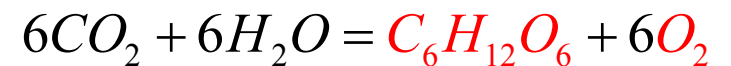
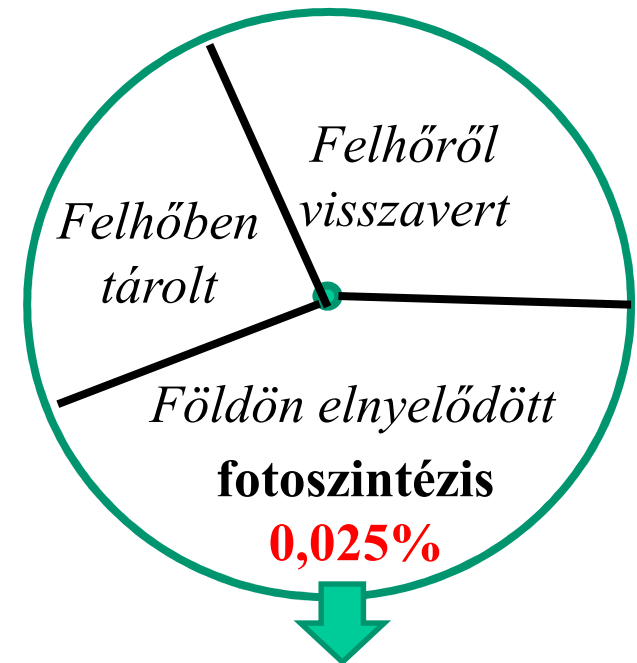
$5 \cdot 10^{18} \text{ MJ / év}$



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



ÉLET



Biológiai makromolekulák



keményítő

glikogén

cellulóz





fény
 H_2O
 CO_2



szénhidrát
növényi
szövet



zsír
állati
szövet

Az élő szervezet sejtjeiben végbemenő folyamatok összessége:
metabolizmus

felépítő folyamatok

anabolizmus

$ADP + energia \rightarrow ATP$

lebontó folyamatok

katabolizmus

$ATP \rightarrow ADP + energia$

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

fototróf

egyszerű szervetlen anyagokból
bonyolult szerves vegyületek
felépítésére képes szervezetek



kemotróf

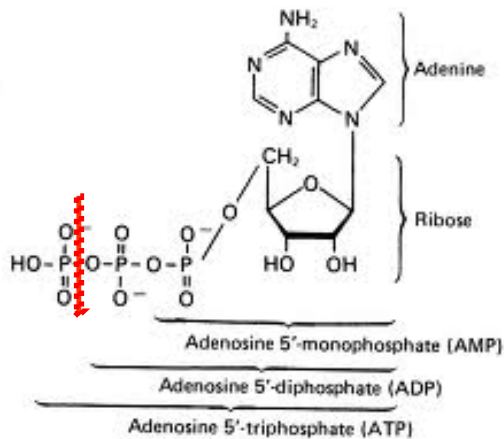


Az élő szervezetek biokémiai reakciók során történő tápanyag lebontása: **katabolizmus**.

poliszacharidok,
lipidek,
fehérjék
nukleinsavak



monoszacharidok,
zsírsavak,
nukleotidok,
aminosavak



Q

ADP

tejsav
ecetsav
ammónia
karbamid



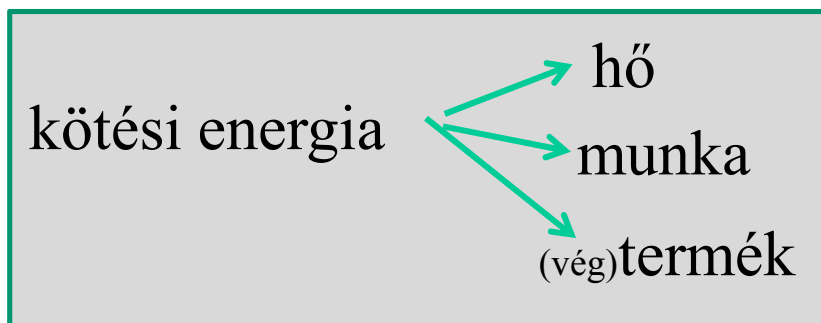
58 - 59 kJ/mol

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	$1,6 \cdot 10^7$

$$\Delta U = \underset{+}{\Delta(ME)} + \underset{-}{\Delta Q} + \underset{+}{\Delta U}_{\text{tárolt}} \underset{-}{+} \underset{-}{\Delta W}_{\text{mech}}$$

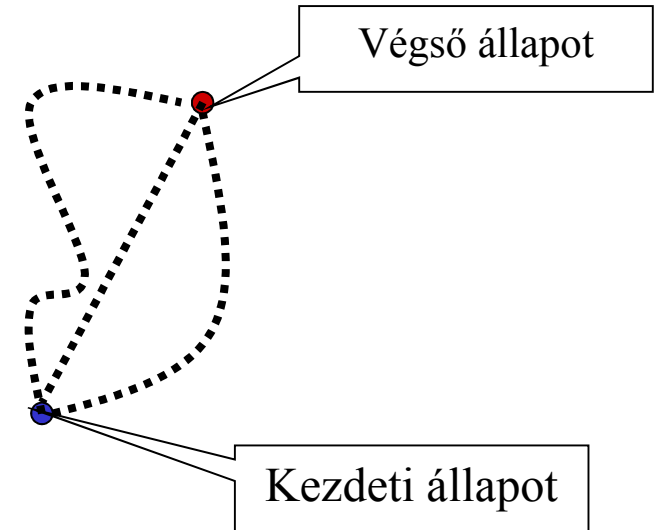
$$\Delta(ME) = 0 \implies \Delta U < 0$$



A belső energia **extenzív** mennyiség.

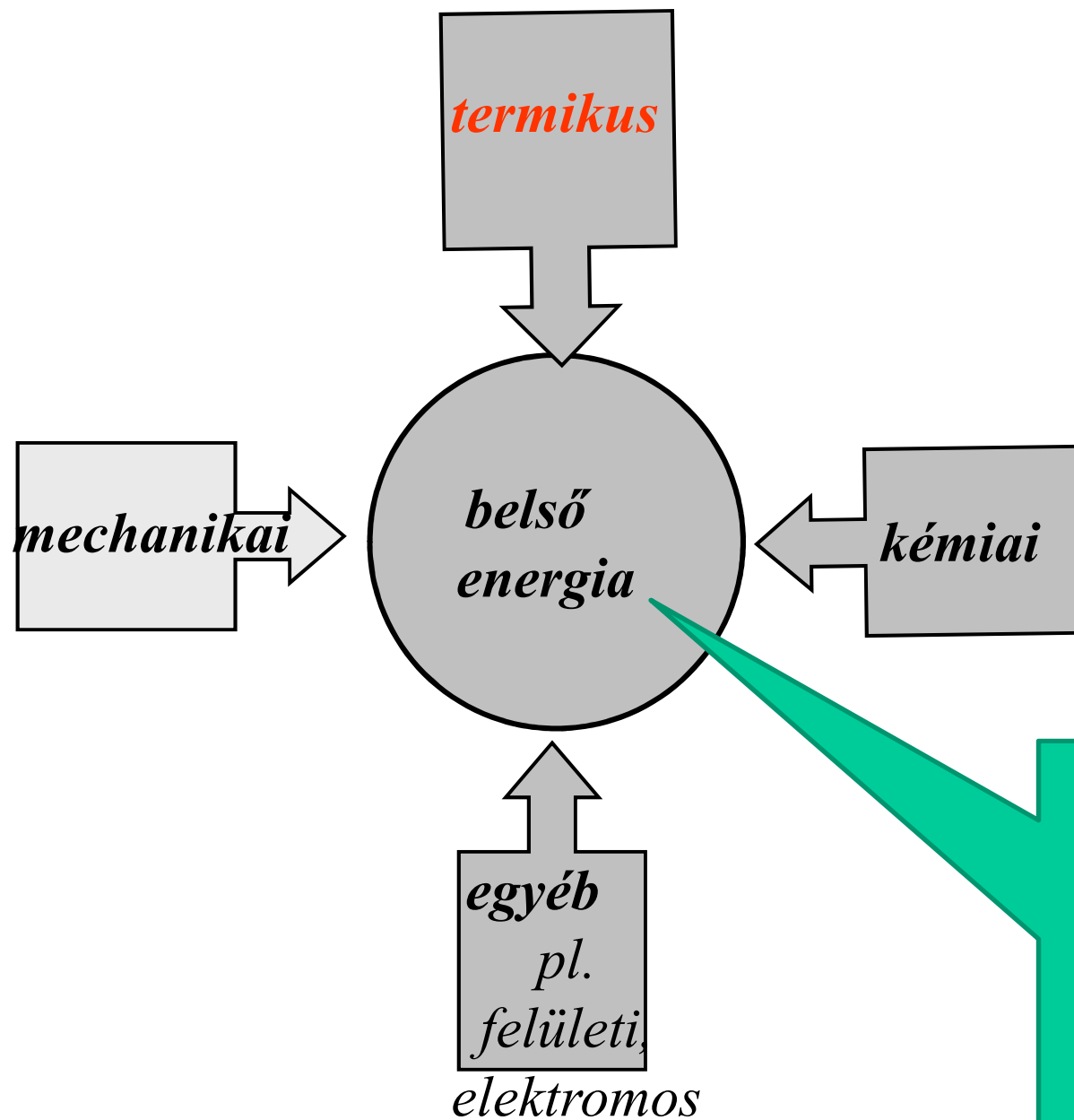
A belső energia **állapotfüggvény**.

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.



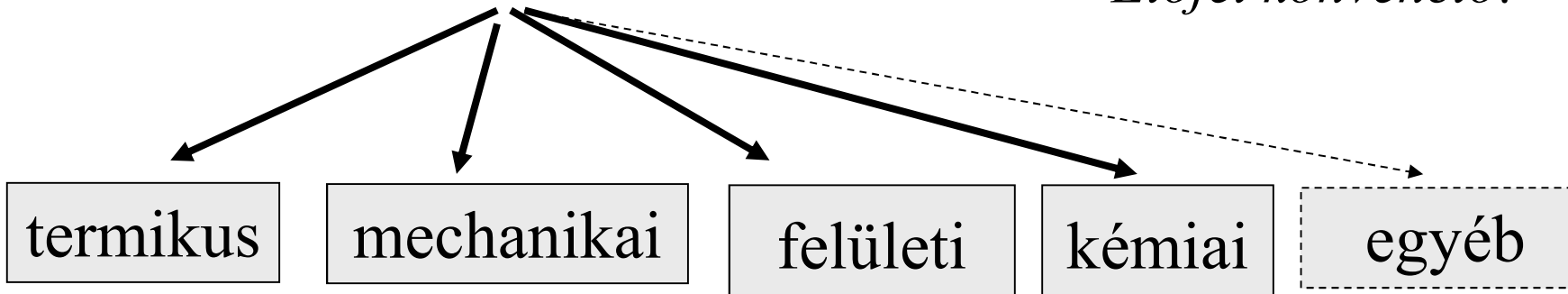
A **belső energia**
kémiai szerkezettől
függő molekuláris
kinetikus és
kölcsönhatási
energiák összege

Belső energia megváltozása

Elemi energiaközlési típusok



Előjel konvenció!



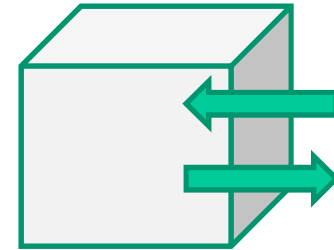
A belső energia változása annyi tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban vesz részt a vizsgált test vagy rendszer.

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

Belső energia megváltozása



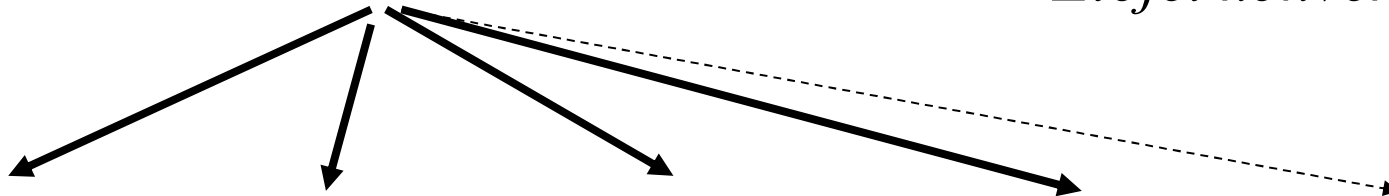
Biológiai energiacserék



$$\Delta X > 0$$

$$\Delta X < 0$$

Előjel konvenció!



termikus

mechanikai

felületi

kémiai

elektromos

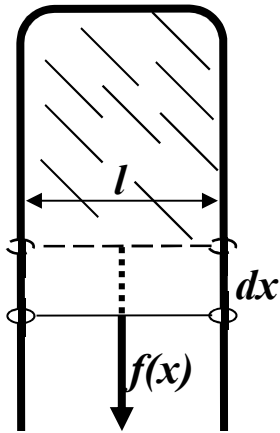
A belső energia változása annyi tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban a részt vesz a vizsgált test vagy rendszer.

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

Elemi energiaközlési típusok

- *Határfelületi kölcsönhatás*

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



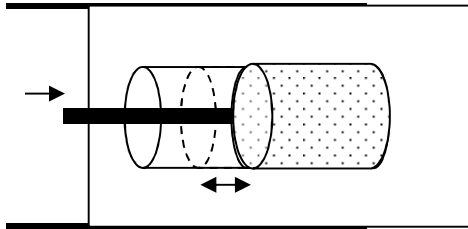
$$dW_{fel} = 2\gamma l dx = \gamma dA_s$$

$$dW_{fel} = \gamma \cdot dA_s$$

Az elemi energia csere útfüggvény!



- Térfogati munka



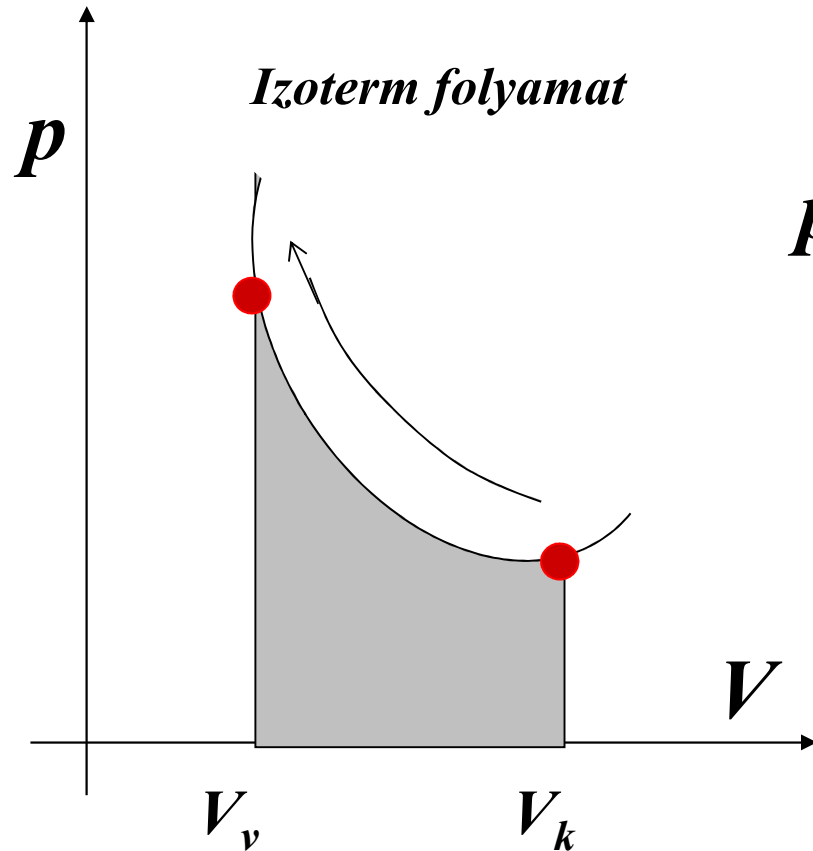
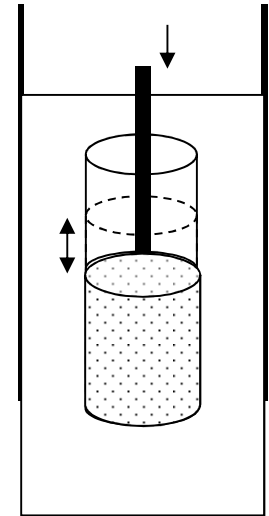
$$dW_{mech} = -f(x) \cdot dl$$

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

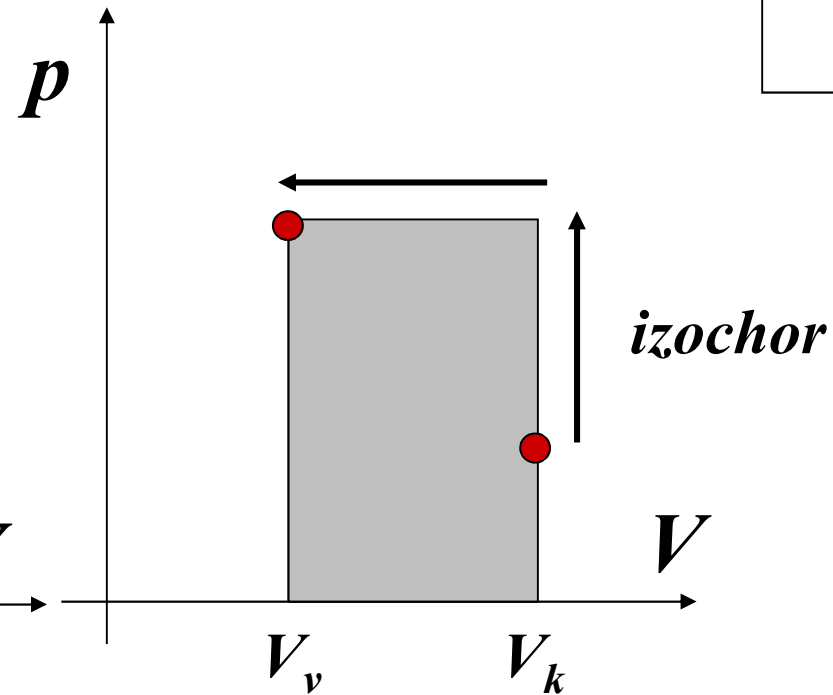
$$dW_{térf} = -p(V) \underbrace{A_s dl}_{dV} = -p(V) dV$$

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.*

$$dW_i = y_i \cdot dx_i$$



elemi energiacsere

$$dU = \sum_i dW_i = \sum_i y_i \cdot dx_i$$

y : intenzív mennyiség
 x : extenzív mennyiség

$$dU = -fdl - pdV + \gamma dA_s + \Phi dq + \mathbf{H}d\mathbf{M} + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

mechanikai

térfogati

felületi

elektromos

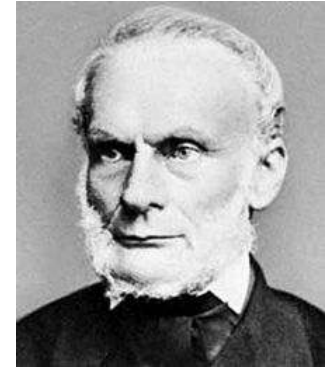
mágneses

kémiai

És hol van a hőhatás ???

$y = T$ $x = ?$

$$dU = -pdV + \gamma dA_s + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + ? d ?$$



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 $dU_Q = dQ = TdS$

$$dU = -pdV + TdS + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \dots +$$

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

kémiai potenciál

entrópia

A termodinamika I. főtétele

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \dots +$$



Az energiamegmaradás törvényének legáltalánosabb megfogalmazása.



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

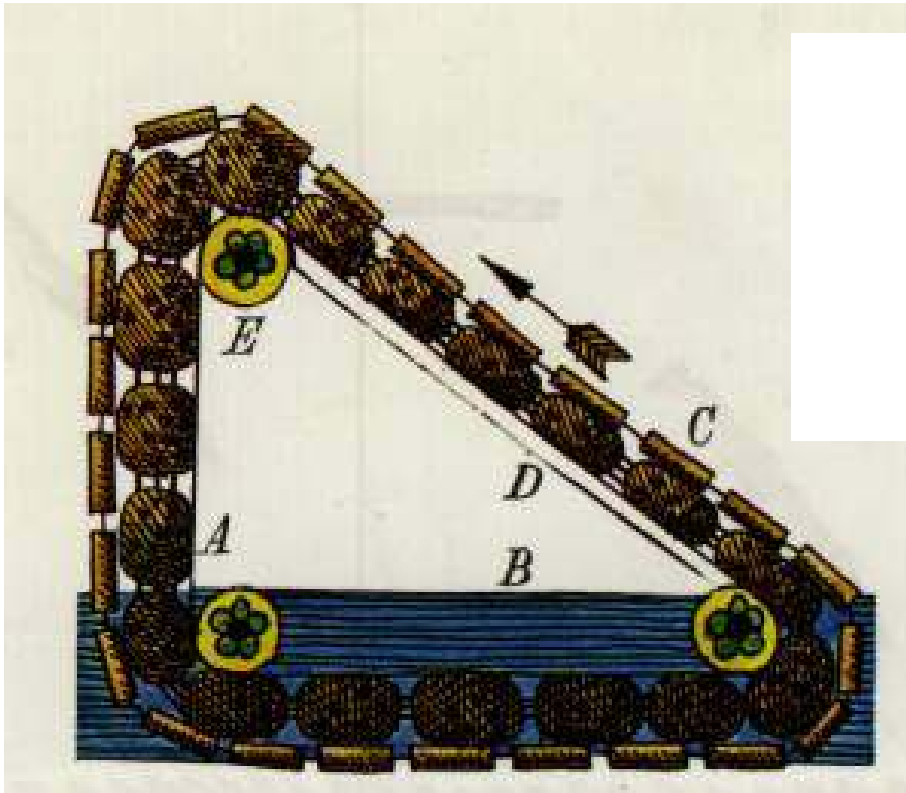
$$\Delta W_{mech} = \Delta U - \Delta Q - \sum_i \Delta W_i$$

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.



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

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

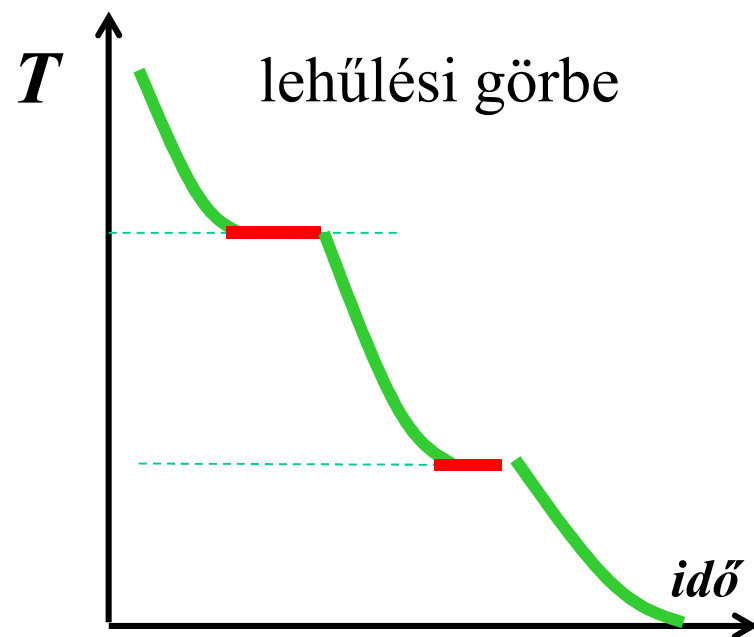
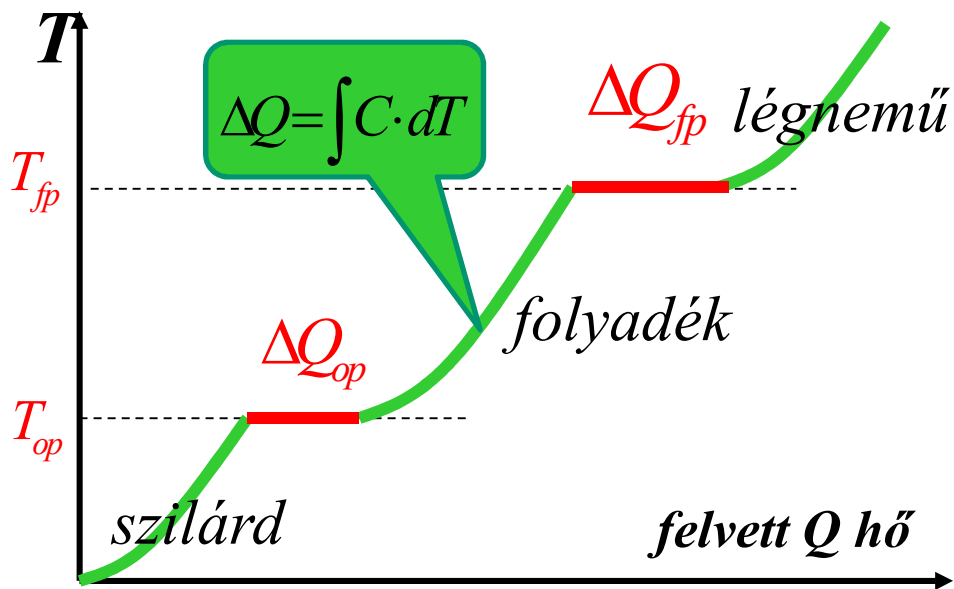
$$T[^\circ C] = \frac{5}{9}(T[^\circ F] - 32)$$

Termikus kölcsönhatások

Hő hatására

a hőmérséklet változik (1)

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

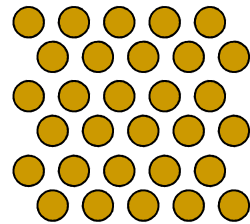


entrópia  **termikus** entrópia (a hőmérséklet változik)

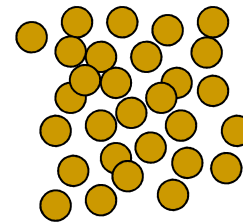
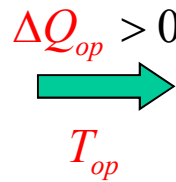
$$\Delta S = \Delta S_{term} + \Delta S_{konf}$$

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

Olvadás:



kristály

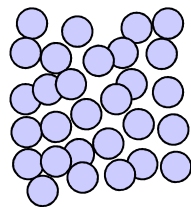


olvadék

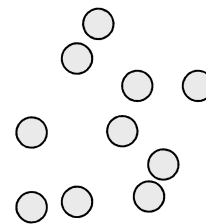
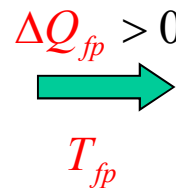
$$\Delta S_{konf}(T_{op}) = \frac{\Delta Q_{op}}{T_{op}} > 0$$

$\Delta Q = T \Delta S$

Forrás:



folyadék



gőz

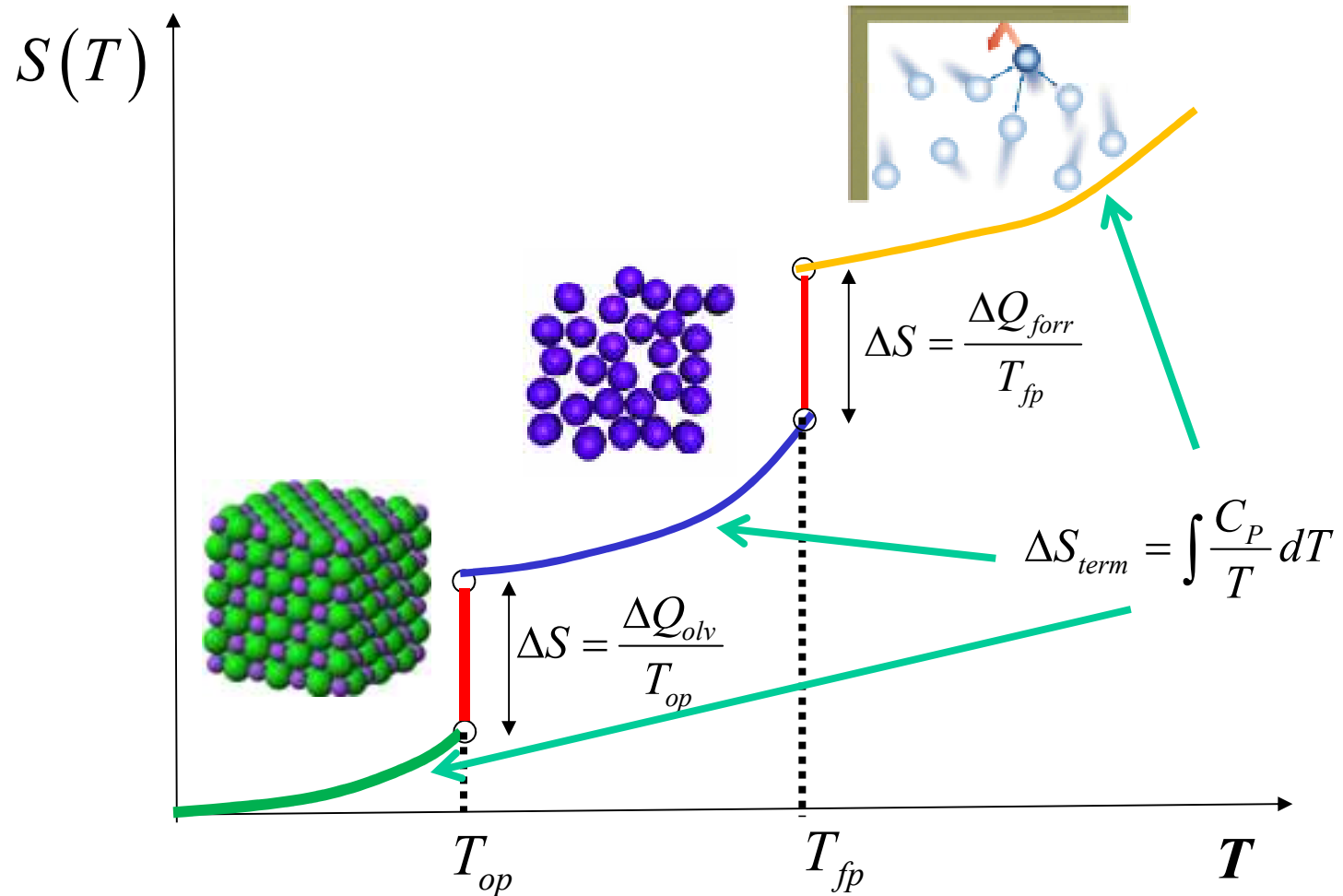
$$\Delta S_{konf}(T_{fp}) = \frac{\Delta Q_{fp}}{T_{fp}} > 0$$

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



Az entrópia a molekuláris rendezetlenség mértéke

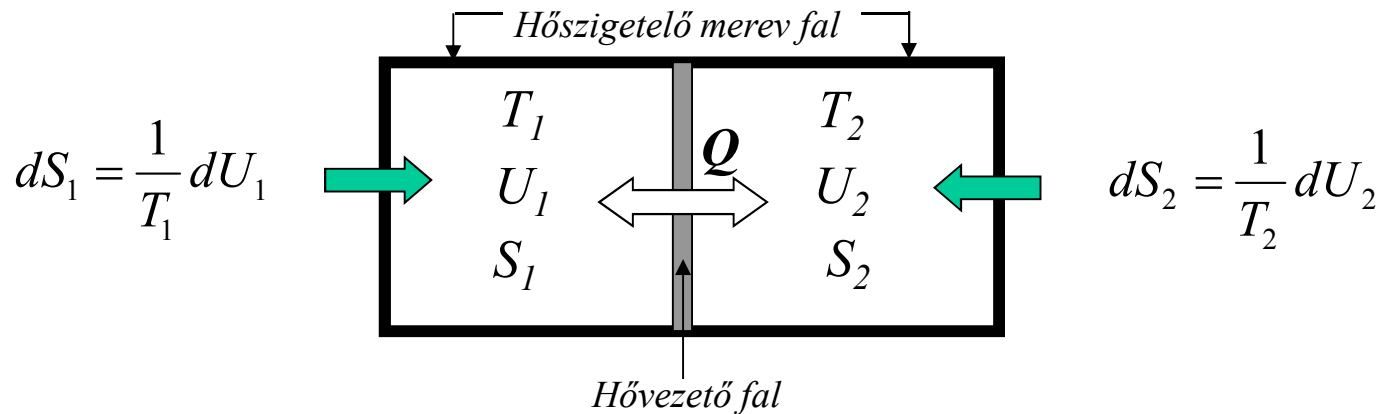
*Az **entrópia** függése a hőmérséklettől*



Az entrópia *nem megmaradó* extenzív mennyiség!

Elszigetelt rendszer

Az energia megmaradó mennyiség



$U = U_1 + U_2 = \text{állandó}$ $dU = 0$

$dU_1 = -dU_2$

$S = S_1 + S_2 = ?$

$dS = dS_1 + dS_2 = ?$

$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \cdot dU_1 \neq 0$

ha $T_2 > T_1$ akkor $\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} > 0$ és $dU_1 > 0 \Rightarrow dS > 0$

ha $T_2 < T_1$ akkor $\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} < 0$ és $dU_1 < 0 \Rightarrow dS > 0$

ha $T_2 = T_1$ akkor $\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} = 0$ és $dU_1 = 0 \Rightarrow dS = 0$

A hőcsere következtében a rendszer teljes entrópiája növekszik!

Megadhatjuk tetszőleges termodinamikai kölcsönhatásban álló elszigetelt rendszer entrópia változását.

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \dots +$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} dn_i + \dots +$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dn_1$$

Izoterm nyomás kiegyenlítődési folyamatnál :

$$\text{ha } p_1 > p_2 \text{ akkor } \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} > 0 \text{ és } dV_1 > 0 \quad \Rightarrow \quad dS > 0$$

$$\text{ha } p_1 < p_2 \text{ akkor } \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} < 0 \text{ és } dV_1 < 0 \quad \Rightarrow \quad dS > 0$$

$$\text{ha } p_1 = p_2 \text{ akkor } \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} = 0 \text{ és } dV_1 > 0 \quad \Rightarrow \quad dS = 0$$

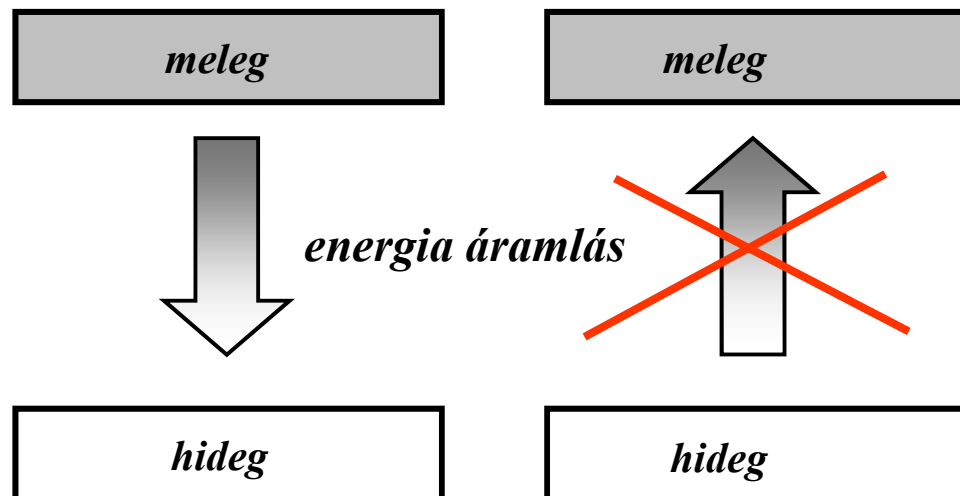
Elszigetelt rendszerben a hőmérséklet és a nyomás kiegyenlítődési folyamatok során az entrópia növekszik, egyensúlyban eléri a maximális értékét.

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

Az entrópia a molekuláris rendezetlenség mértéke

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

II. főtétele  morfogenezis



Sejtekben: egyszerű molekulákból

bonyolultabb szerkezetű molekulák

$$\Delta S < 0 \quad ?$$

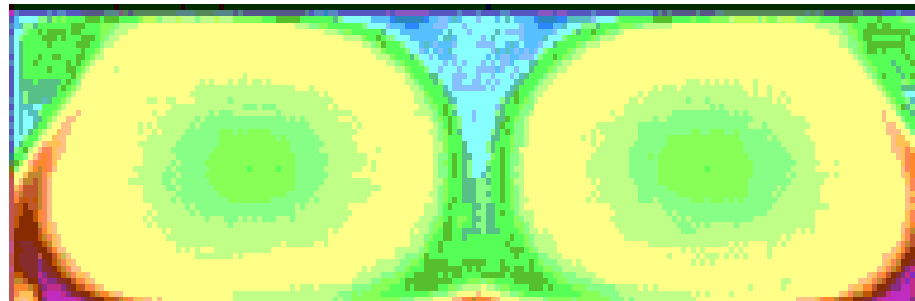
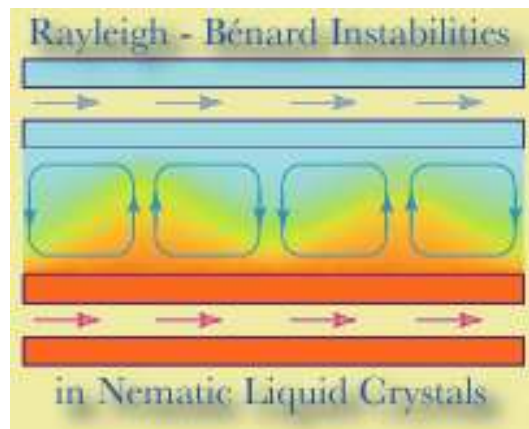
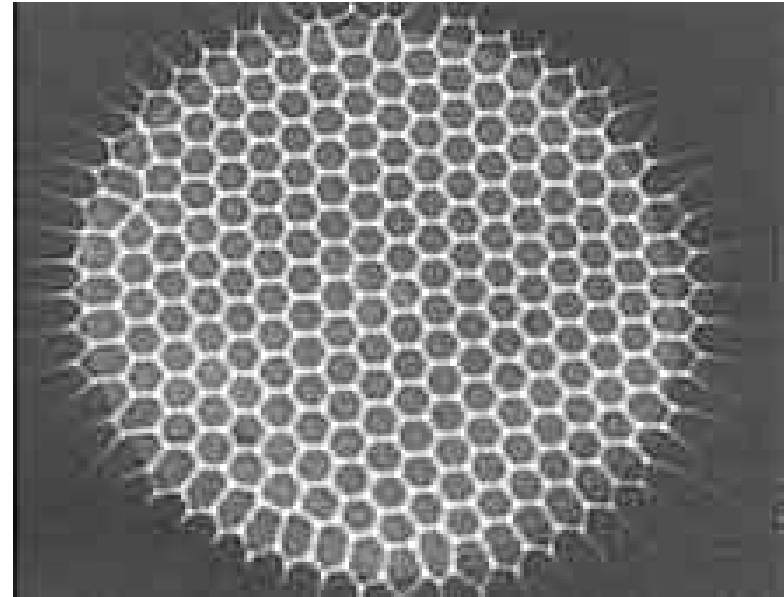
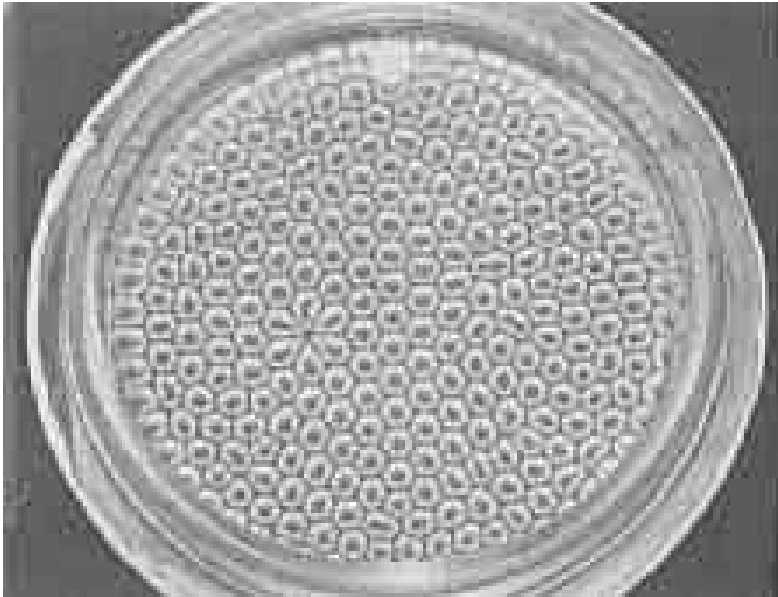
Komplex struktúrák kialakulása nincs ellentmondásban a termodinamika II. főtételevel!

$$\Delta S_{teljes} = \Delta S_{rendszer} + \Delta S_{környezet}$$

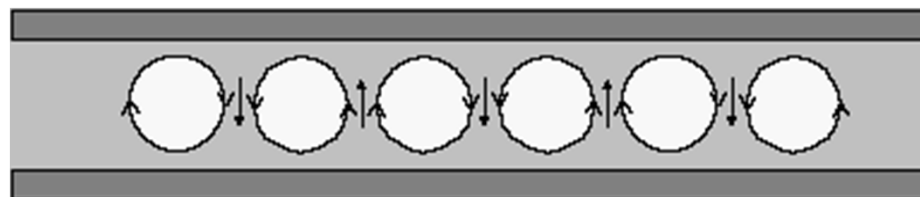
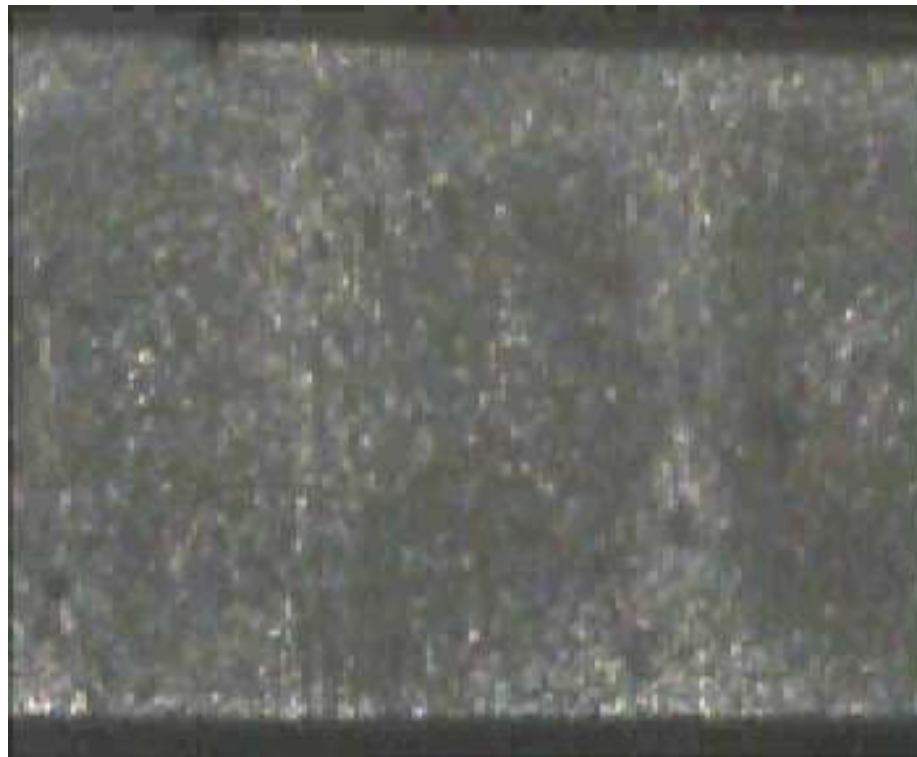
$$|\Delta S_{rendszer}| \ll |\Delta S_{környezet}| \quad \longrightarrow \quad \Delta S_{rendszer} < 0 \quad \Delta S_{teljes} > 0$$

Egyensúlytól távoli folyamatoknál $\longrightarrow \Delta S_{környezet} \gg 0$

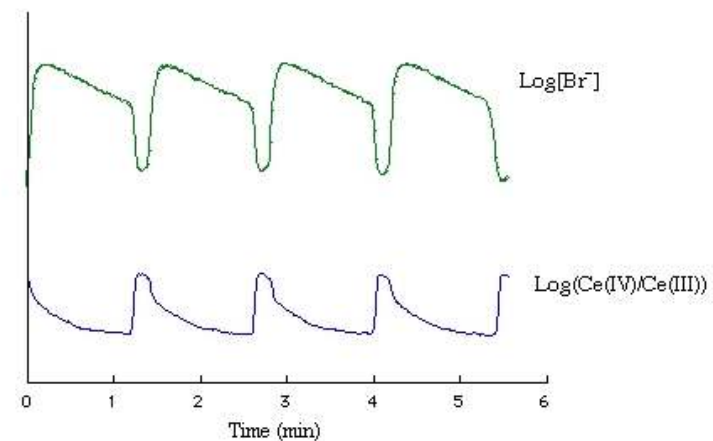
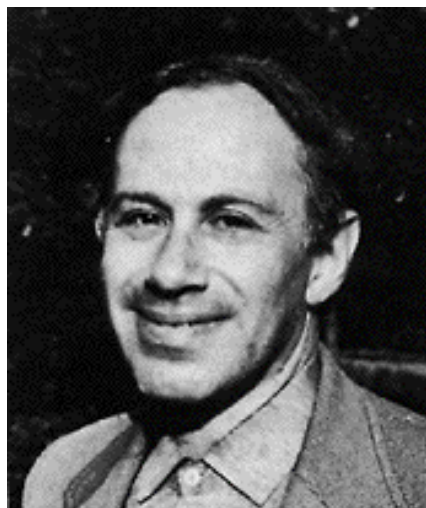
Rayleigh-Benard instabilitás



electrokonvekció



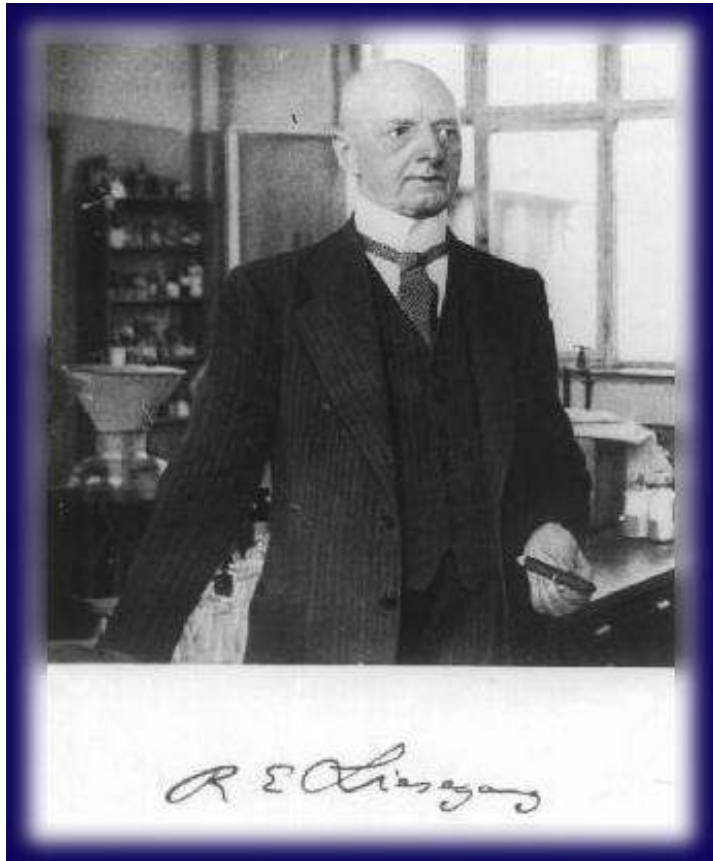
Oszcilláló reakciók



Belousov and Zhabotinsky



LIESEGANG JELENSÉG

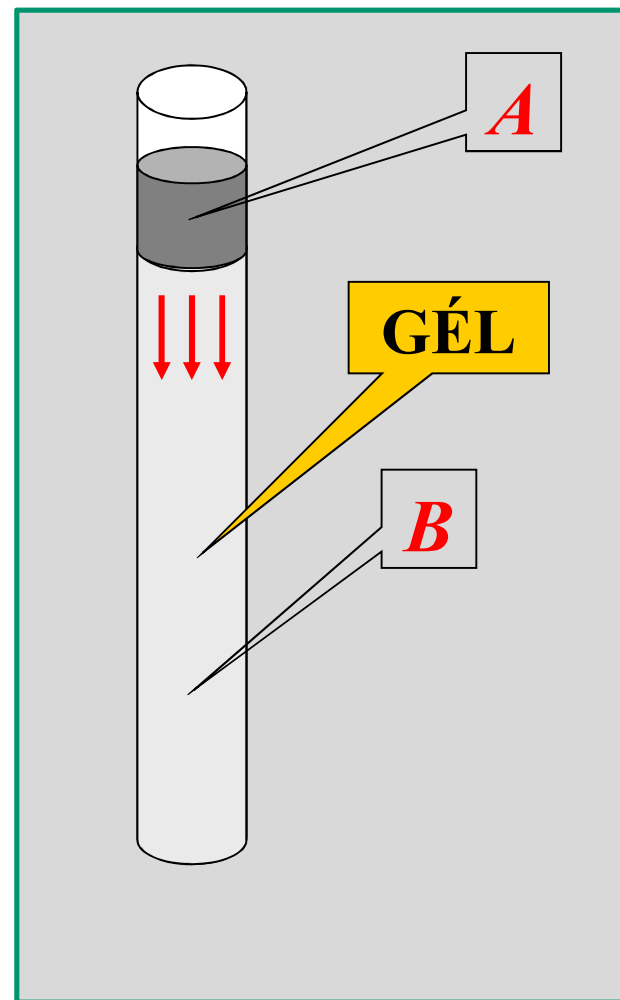
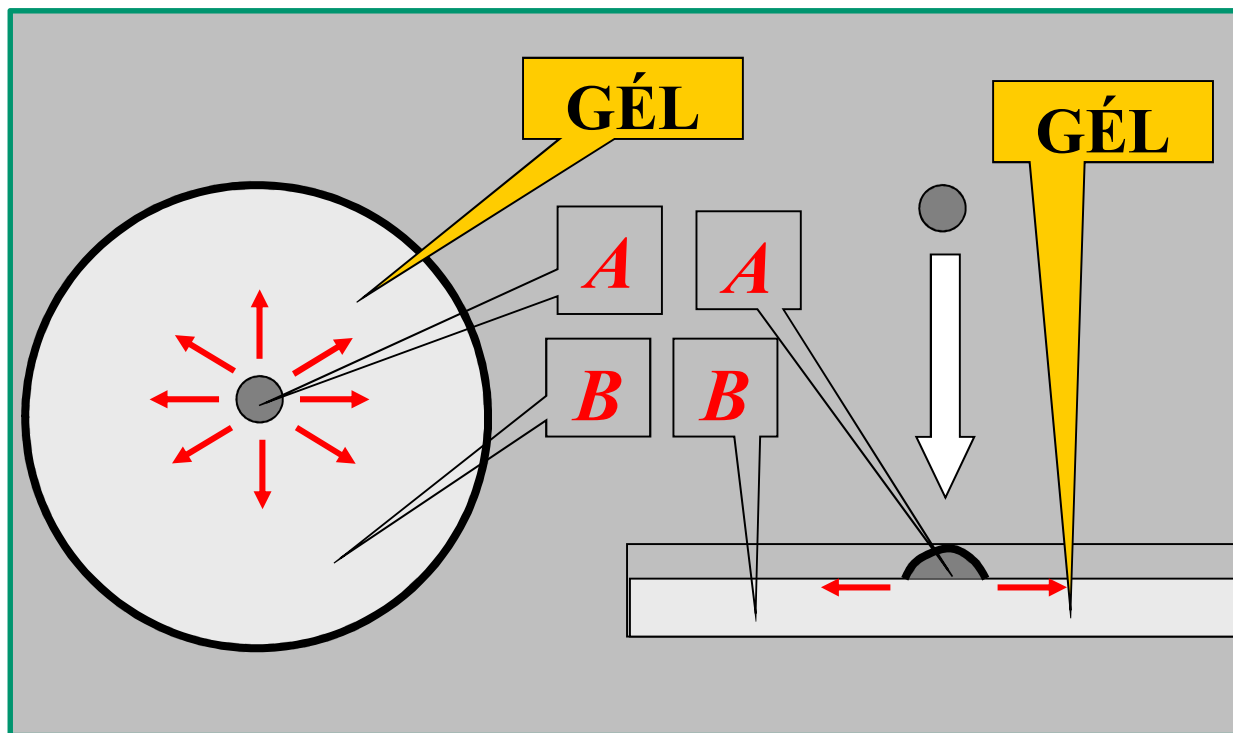


Raphael Eduard Liesegang
(1869-1947)

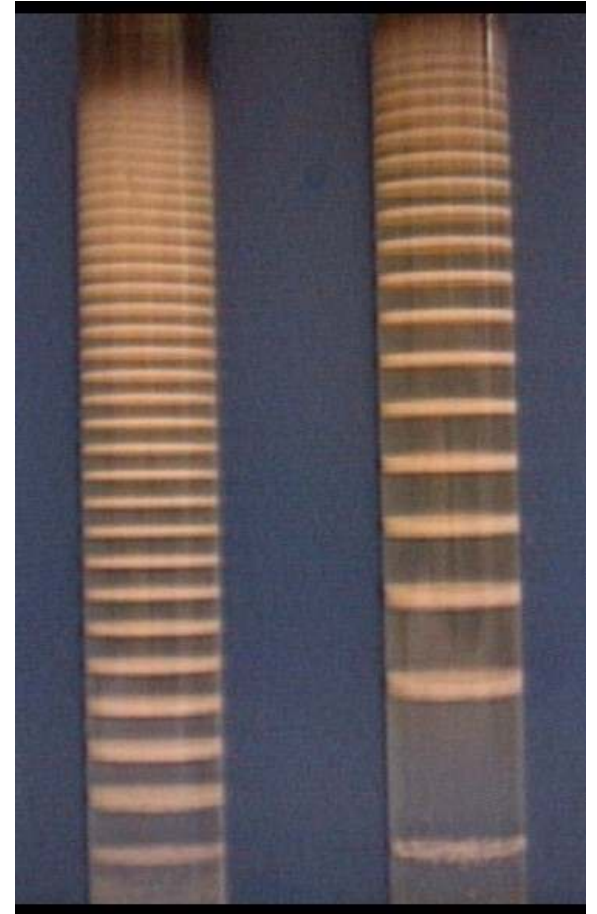
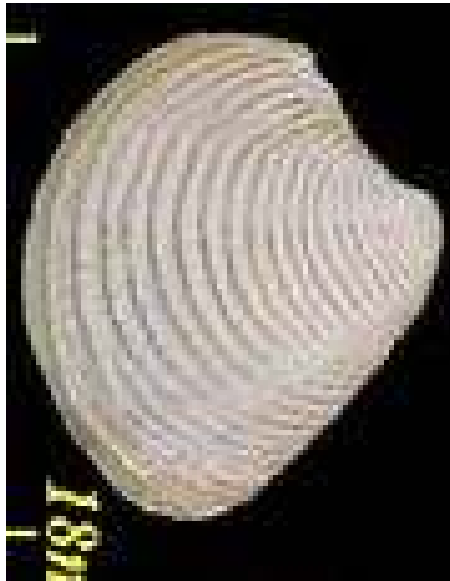
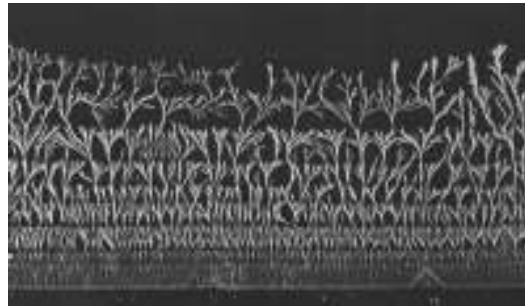
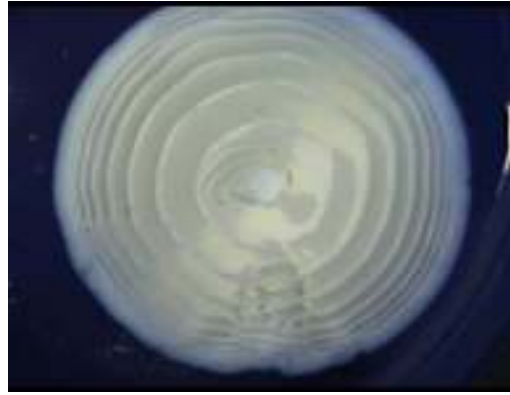


Friedrich Ferdinand Runge
(1794-1867)

A+B = csapadék



diffúzió + kémiai reakció ➡ **mintázat**

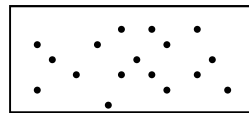


entrópia \rightarrow termikus entrópia (a hőmérséklet változik)
 \rightarrow konfigurációs entrópia (a hőmérséklet **nem** változik)

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

Gáz adiabatikus expansziója

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



gáz adiabatikus kitágulása során: $dS = 0$

A rendezetlenség növekszik $dS_{konfig} > 0$

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

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

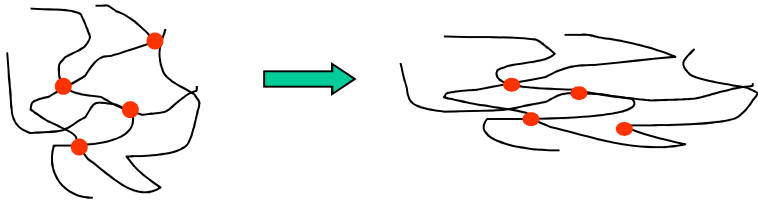
$$dS_{term} < 0$$

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

$$\Delta T < 0$$

A gáz lehül !

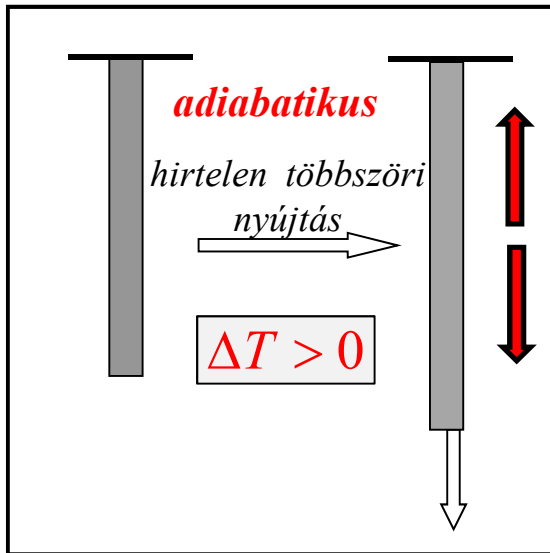
A gumiszál adiabatikus nyújtása



adiabatikus deformációnál: $S = \text{állandó}$

A rendezettség növekszik $dS_{\text{konfig}} < 0$

$$\text{Mivel } dS = dS_{\text{konfig}} + dS_{\text{term}} = 0 \Rightarrow dS_{\text{konfig}} = -dS_{\text{term}} \Rightarrow dS_{\text{term}} > 0$$

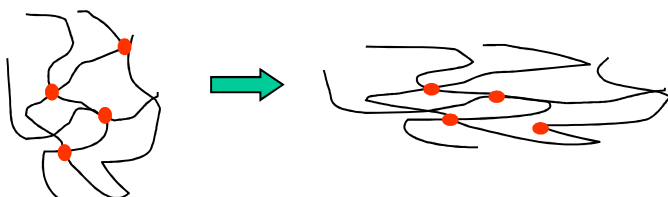


$$dS_{\text{term}} = \frac{C_V}{T} dT > 0 \Rightarrow \Delta T > 0$$

A hirtelen meghúzott gumiszál felmelegszik!

MAKROMOLEKULÁK RUGALMASSÁGA

Entrópia rugalmasság



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

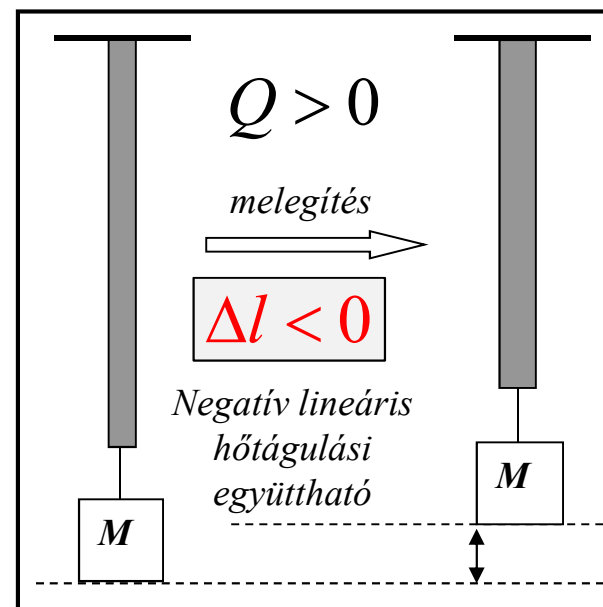
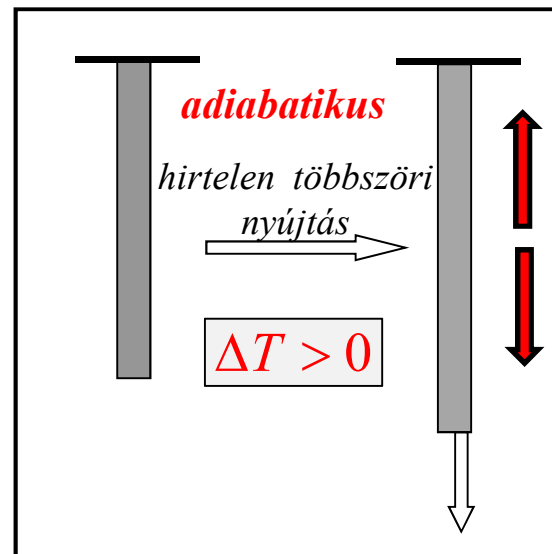
$$\Delta S = \Delta S_{konfig} + \Delta S_{term} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{term} > 0$$

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

nyújtott \Rightarrow gombolyodott

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

összehúzódás



Entropia növekedéssel járó folyamatok



Entropia a rendezetlenség mértéke?

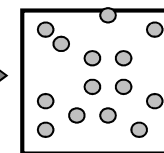
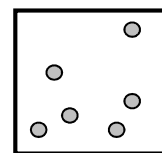
IGEN!

Boltzmann összefüggés:

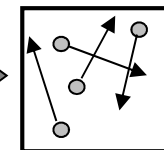
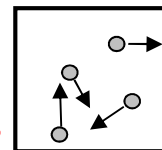
$$S = k_B \ln W$$

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

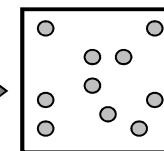
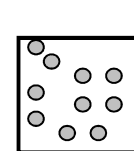
termodinamikai valószínűség: $W \gg 1$



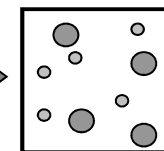
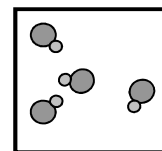
*részecskeszám
növelése*



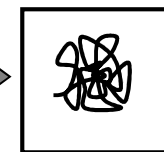
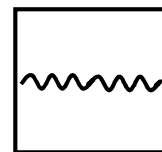
*hőmérséklet
növelése*



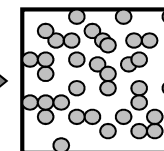
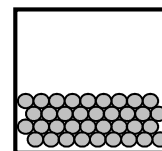
térfogat növelése



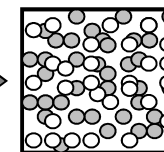
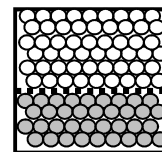
*bomlási folyamat
disszociáció*



*makromolekula
gombolyodása*



*olvadás,
forrás*



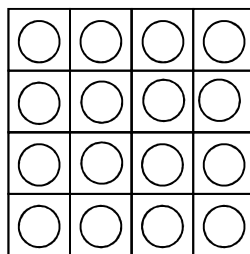
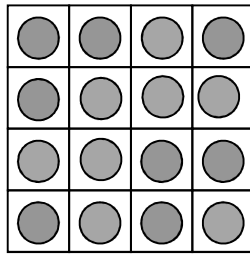
elegyedés

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

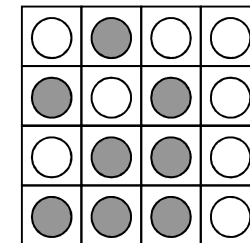
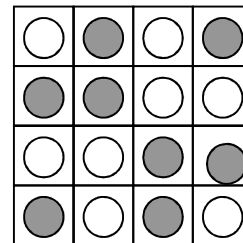
1. példa: **makroállapot**: koncentráció
mikroállapot: lehetséges eloszlások
száma

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

$$x_A = 8 / 16$$



$\Delta S_{konfig} > 0$



$$S = k_B \ln W$$

$$W_A = 1$$

$$S_A = 0$$

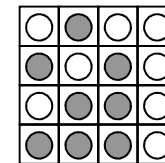
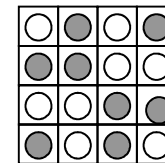
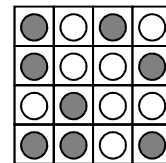
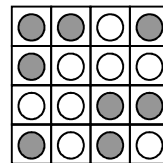
$$W_B = 1$$

$$S_B = 0$$

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

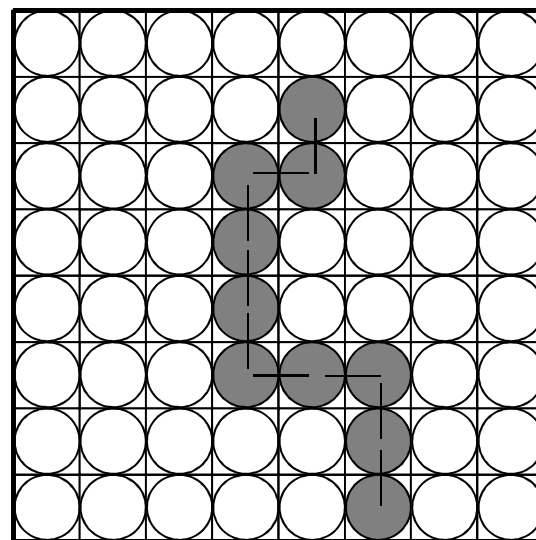
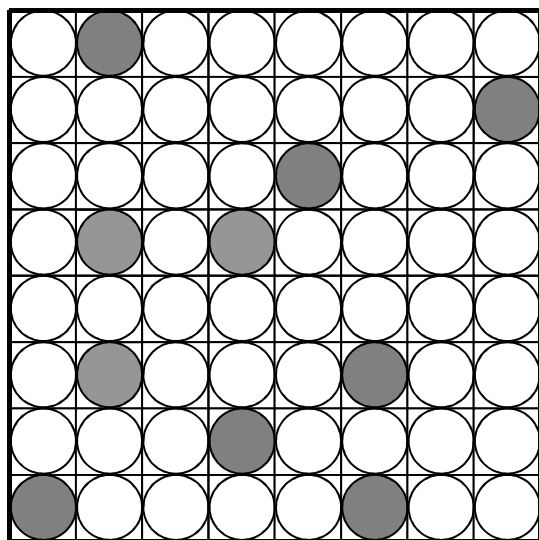
$$S_{A,B} = k_B T \ln(12870)$$

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



Négy különböző mikroállapot a lehetséges 12870 számából.

Makromolekulák oldásánál a termodinamikai hajtóerő jóval kisebb!



$$W_{A,B} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = \frac{(54 + 10)!}{54! 10!} = \frac{64!}{54! 10!}$$

$$W_{A,B} = 4 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 =$$

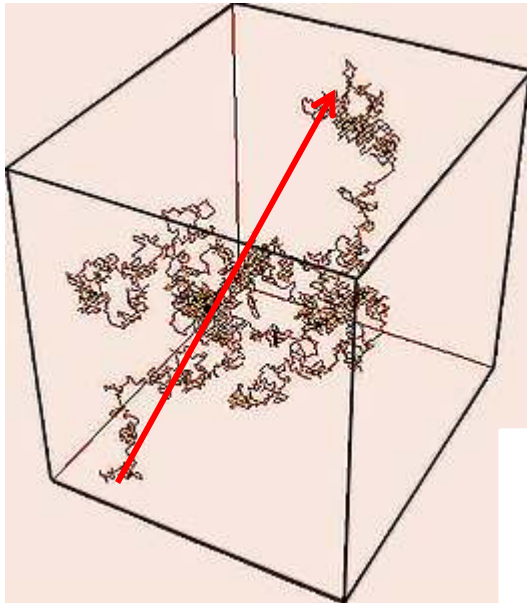
$$W_{A,B} = 5,49 \cdot 10^{17}$$

$$W_{A,B} = 78732$$

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

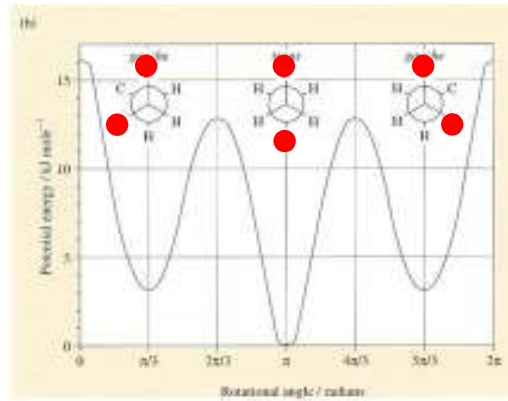
A **W termodinamikai valószínűség** megadja az adott **makroállap**othoz tartozó **mikroállapot**ok számát.

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



gombolyag, g

$$S = k_B \ln W$$

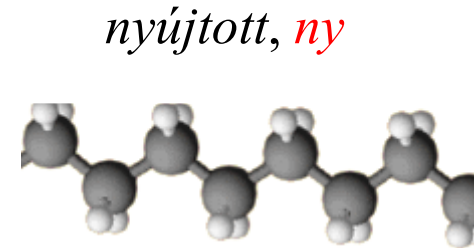


$$N_{C-C} = 10^4$$

$$W_g = 3^{10000}$$

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

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



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

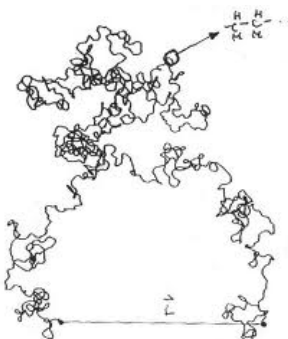
$$W_{ny} = 1$$

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

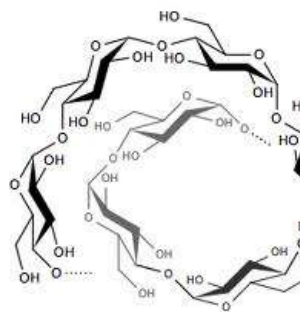
$$S_{ny} = 0$$

Térszerkezet és konformációs entrópia

konstitúció - konfiguráció - konformáció



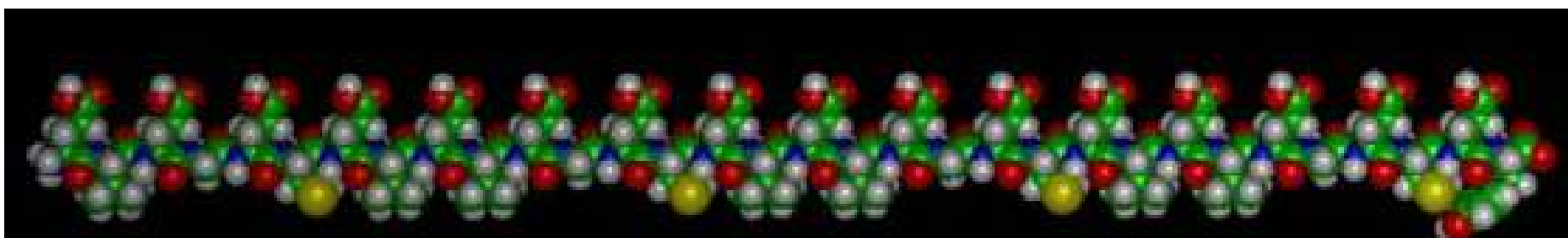
Statisztikus gombolyag



Szabályos térszerkezet

Nagy konformációs entrópia

Jóval kisebb konformációs entrópia



$$W=1$$



$$S_{konf} = 0$$

A bio-termodinamika I. főtétele

tárolt energia
megváltozása

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

metabolikus hő

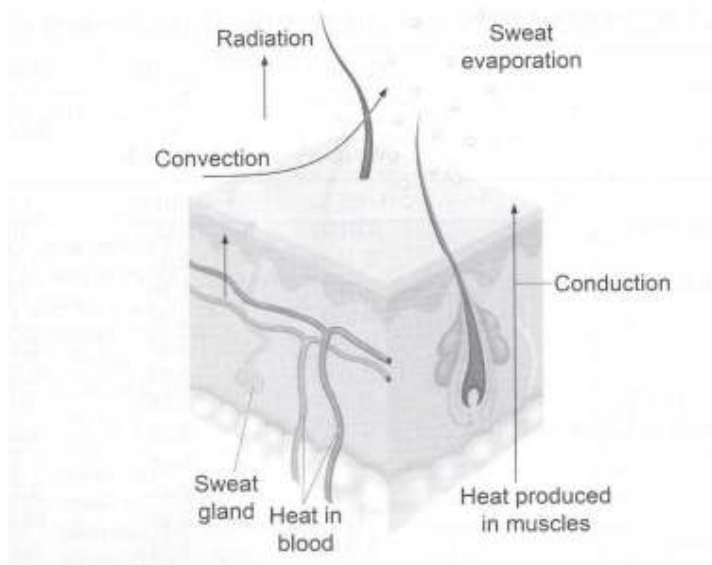
veszteség

bio-szintézis

mechanikai munka

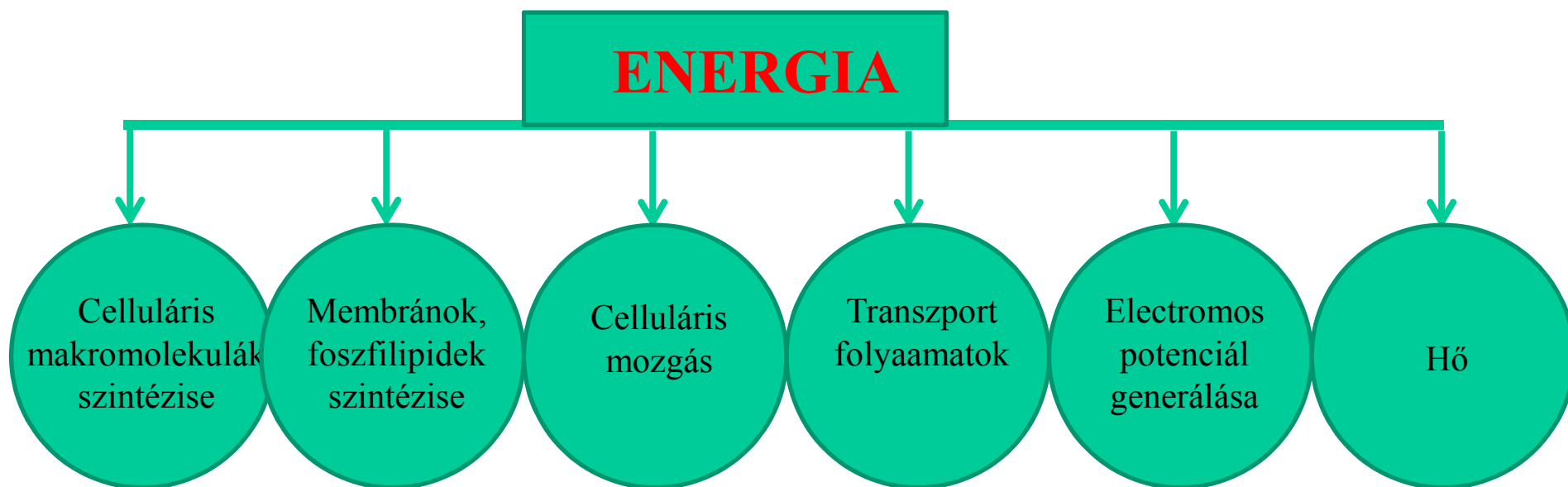
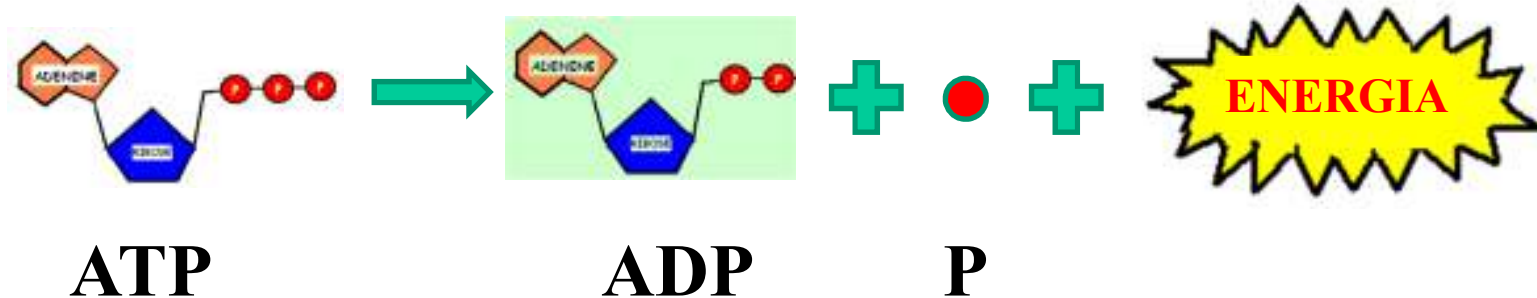
külső

belső



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





Biológiai termikus energia forgalom

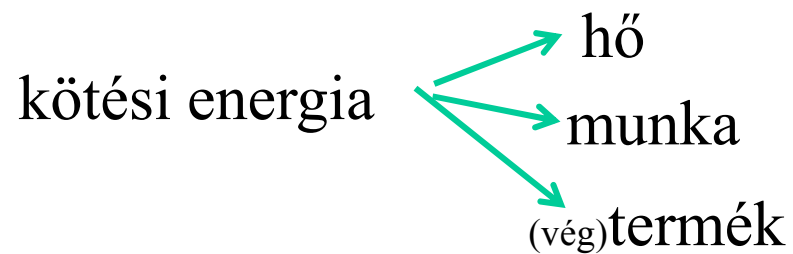
mérése

Direkt kalorimetria

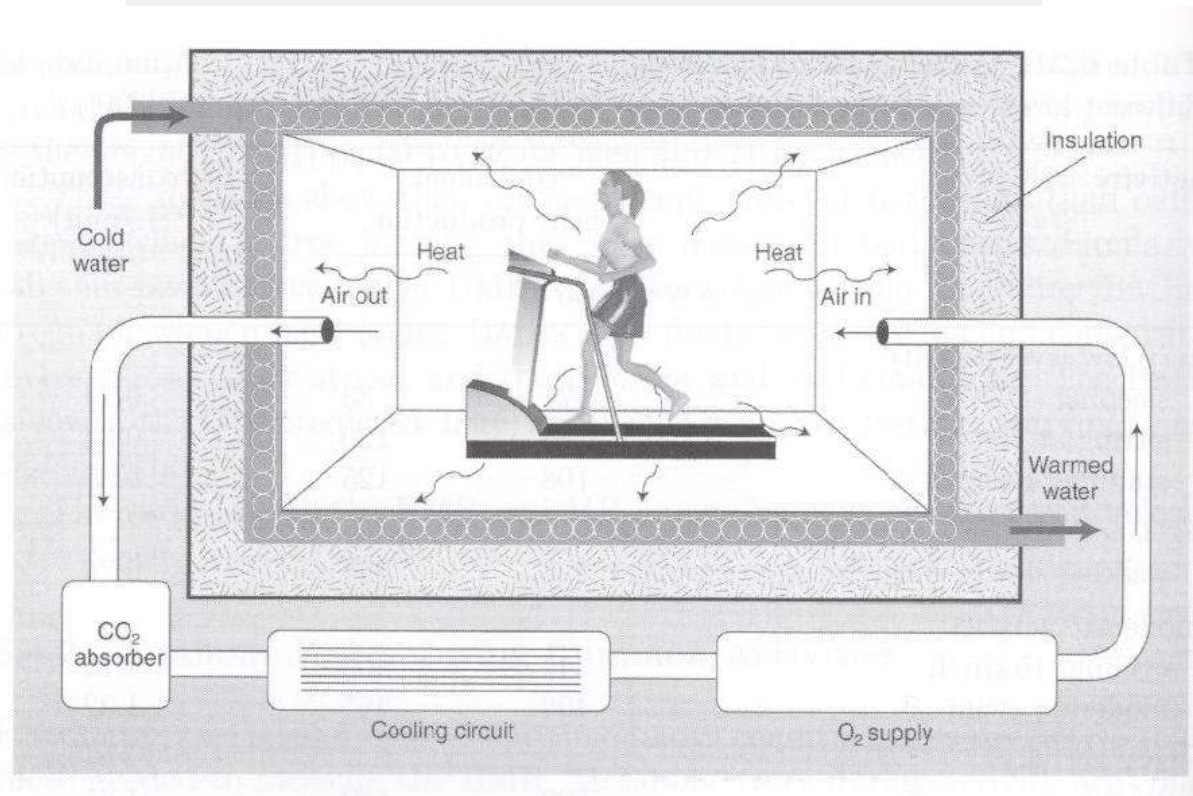
Indirekt kalorimetria

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

Oxigén fogyasztás és/vagy
CO₂ termelés arányos a
hőtermeléssel

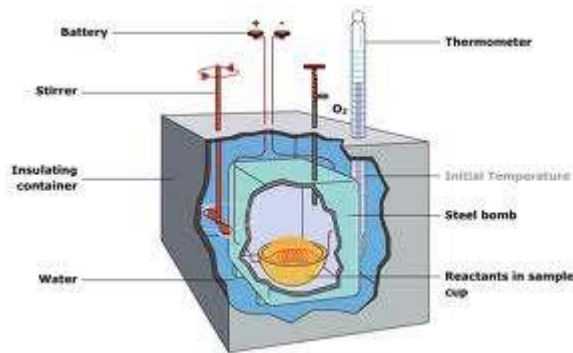


Direkt kalorimetria

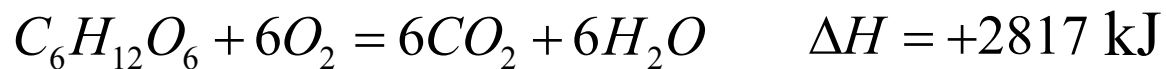
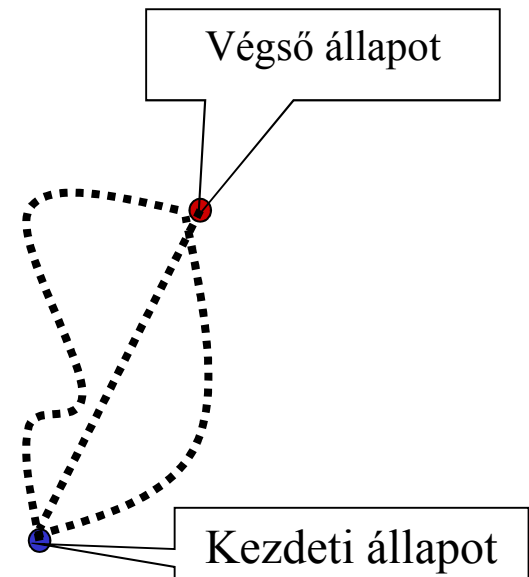


Kalorimetria $>$ metabolikus
($V=\text{konst.}$) ($p=\text{konst.}$)

Indirekt kalorimetria



Hess tétele:



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

Direkt és indirekt kalorimetria

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

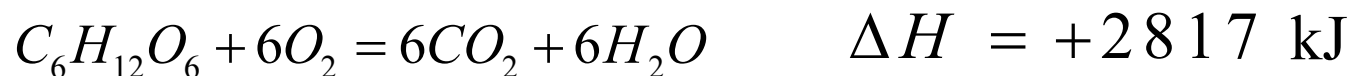
$$\Delta H = +2817 \text{ kJ}$$

Oxigén energia egyenérték

1 L oxigén fogyasztására 21 kJ energiát jelent

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

A bio-termodinamika I. főtétele

Teljes energia
megváltozása

$$\Delta U_{teljes} = \Delta U_{BMR} + \Delta U_{DIT} + \Delta U_{act.}$$

Alap energia
forgalom

Belső környezet,
Bioszintézis,
Idegrendszer,
Vázizomzat,
Keringés,
Légzés,
Hőszabályzás,

kb. 70%

Termogenézis

Táplálkozás,
szekréció

8 – 15 %

Izom aktivitás

munka,
hő

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

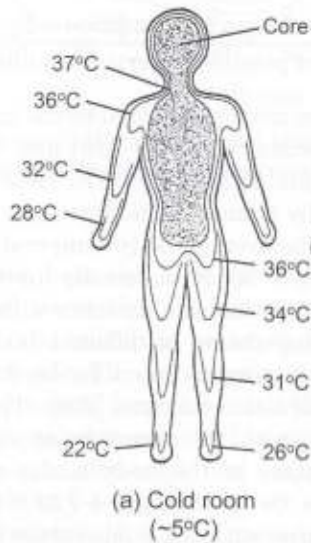
$m_b = 70$ kg 7029 kJ/nap 293 kJ/óra 81 W férfi
60 W nő

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

A BELSŐ ENERGIA (*HŐ*) TRANSZPORTJA

Hol keletkezik a nyugalmi metabolikus hő?



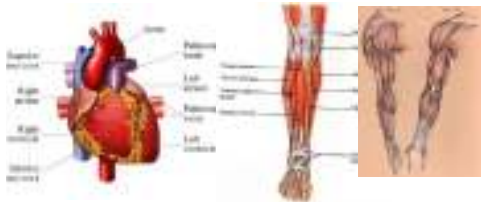
<i>agyvelő</i>	25%
<i>szív</i>	15%
<i>vázizom</i>	25%
<i>hasi zsigerek</i>	25%
<i>vese</i>	6%
<i>bőr</i>	4%

Hol veszik el a metabolikus hő?

A szervezetben belül a hőmérséklet eloszlás nem homogén.

mag

köpeny



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

54-60 %

25 %

7 %

14 %

Átlagos ember átlagos termikus jellemzői:

Fajhő: $3,47 \text{ kJ/kgK}$

70 kg-os személy hőkapacitása: 243 kJ/K

$$dQ = C \cdot m_b \cdot dT \quad \rightarrow \quad \frac{dQ}{dt} = C \cdot m_b \cdot \frac{dT}{dt} \quad \frac{dT}{dt} = \frac{1}{C \cdot m_b} \cdot \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{C \cdot m_b} \cdot BMR$$

$BMR = 293 \text{ kJ/h}$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{BMR}{C \cdot m_b} \quad \rightarrow \quad \frac{dT}{dt} = 1,2 \text{ } ^\circ\text{C/óra}$$

Ha nem lenne veszteség !

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

54-60 %

25 %

7 %

14 %

Fizikai aktivitás esetén



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

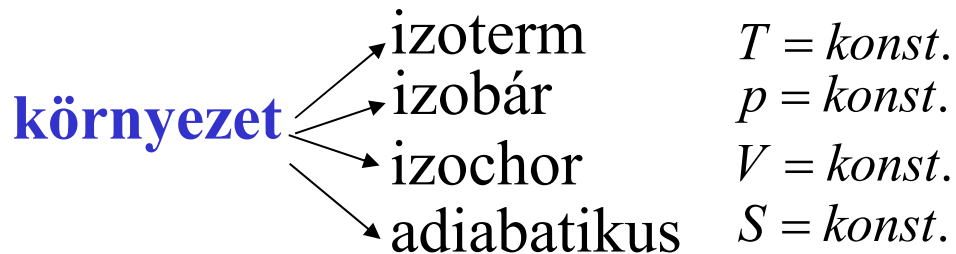
$$\frac{dT}{dt} = f \cdot \frac{BMR}{C \cdot m_b} \approx 1,2 f C^\circ / h$$

$$0 < f < 20$$

Fizikai aktivitás

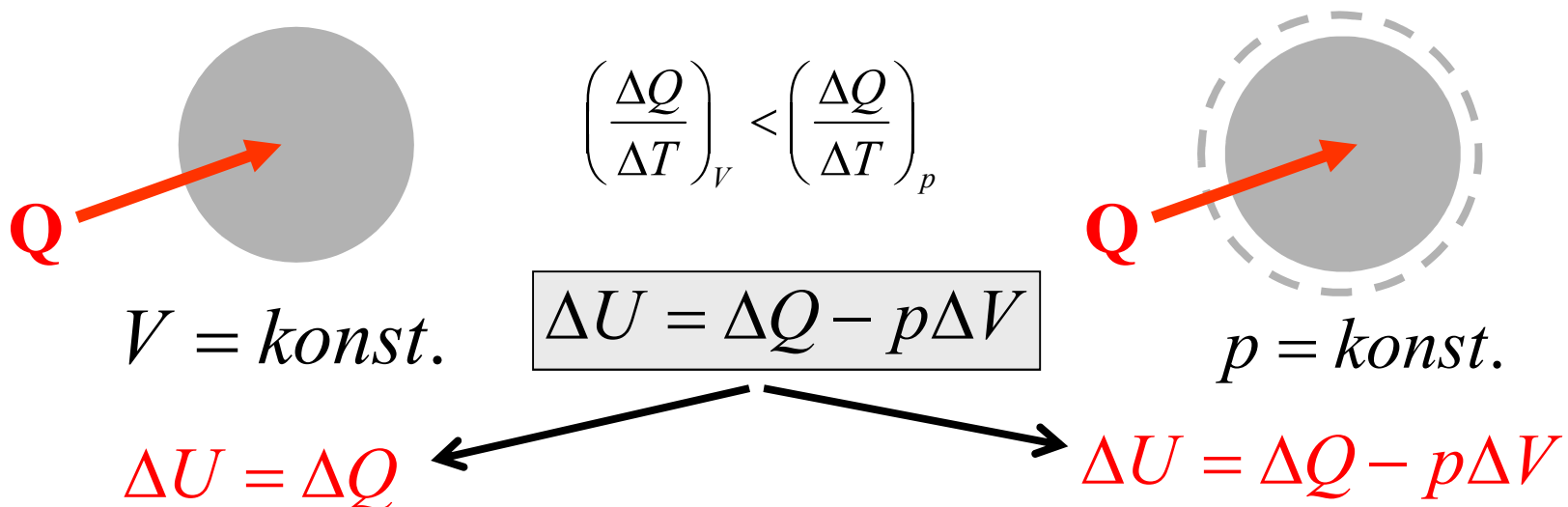
aktivitás	f
alvás	1
ülés	1,5
állás	1,7
gyaloglás	4,7

Környezeti hatások

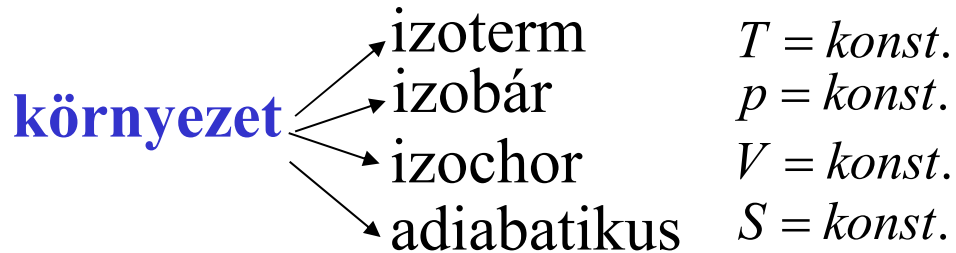


A belső energia egy része a környezet állandóságának biztosítására fordítódik!

Hasznosítható energia \neq Belső energia változása

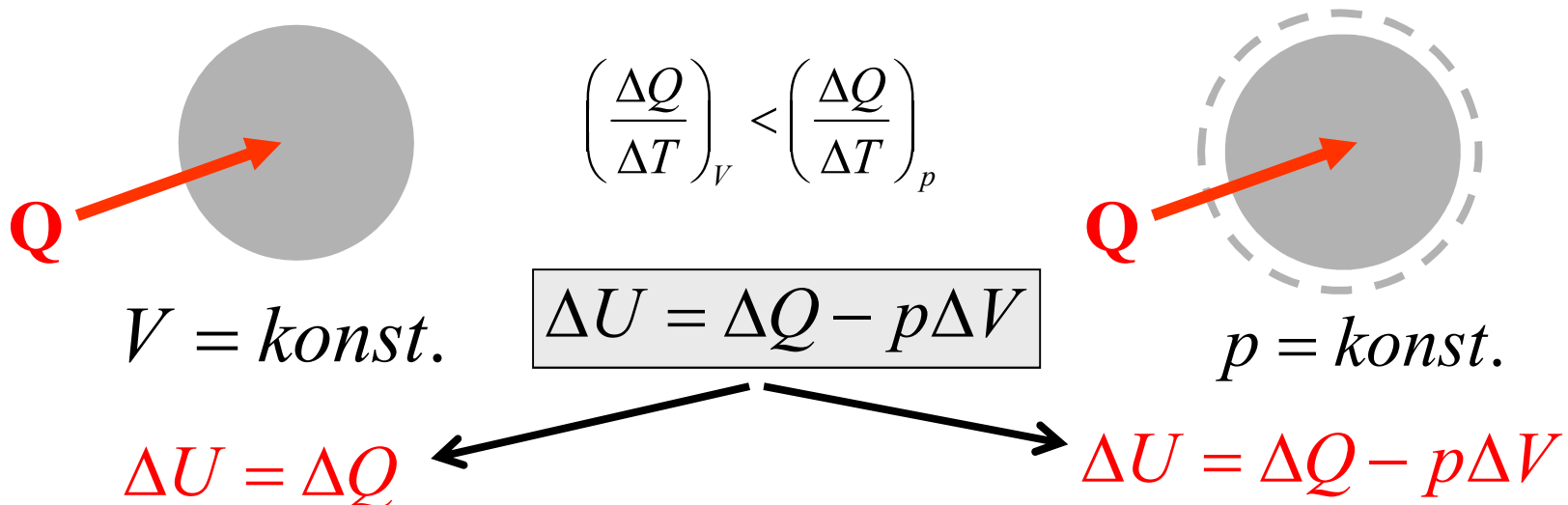


Környezeti hatások



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: **F szabadenergia**

Izoterm-izobár eset: **G szabadentalpia**

ENTALPIA

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgáljunk

$$dU = TdS - pdV \quad \text{ha } p=\text{állandó, akkor } dU = TdS - d(pV)$$

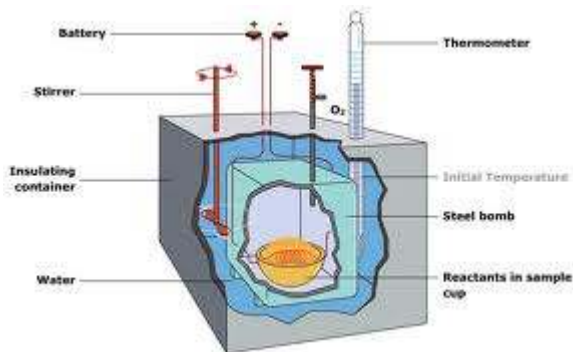
$$dU + d(pV) = d(U + pV) = TdS$$

$$dH = d(U + pV) = TdS \quad \rightarrow \quad \text{hő}$$



$$H = U + pV$$

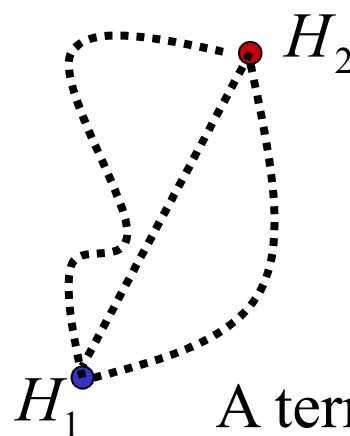
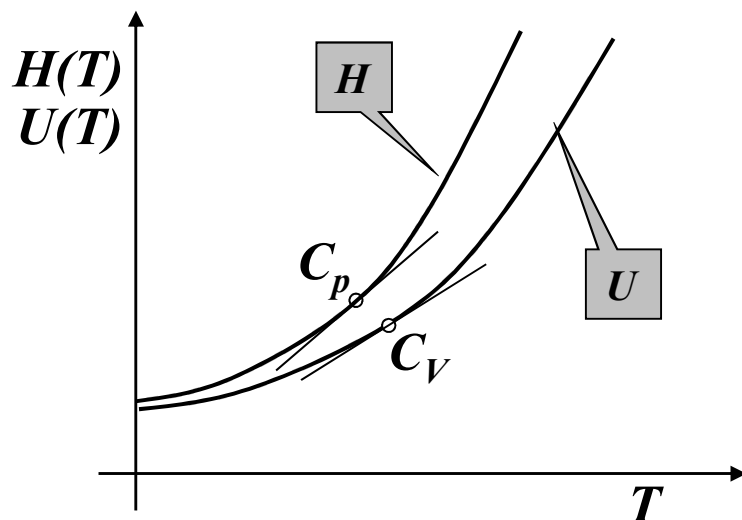
A H entalpia az U belső energiának izobár hőközléssel hasznosítható része.



$$H = U + pV$$

Az entalpia **extenzív** mennyiség.

Az entalpia **állapotfüggvény**.



$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Hess tétel!

A termokémia főtétele.

Nem függ tehát a reakcióhő nagysága a részfolyamatok sorrendjétől

A szabadenergia

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgáljunk

$$dU = TdS - pdV \quad \text{ha } T=\text{állandó, akkor } dU = d(TS) - pdV$$

$$dA = dU - d(TS) = -pdV = dW_{\text{mech}}$$

$$dF = d(U - TS) = -pdV = dW_{\text{mech}}$$

mechanikai munka



$$F = U - TS$$

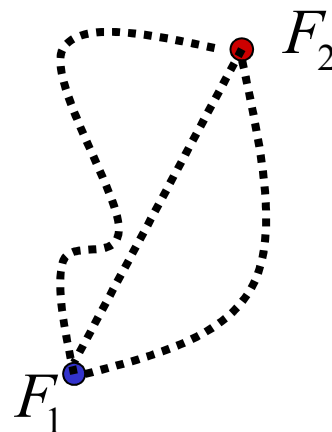
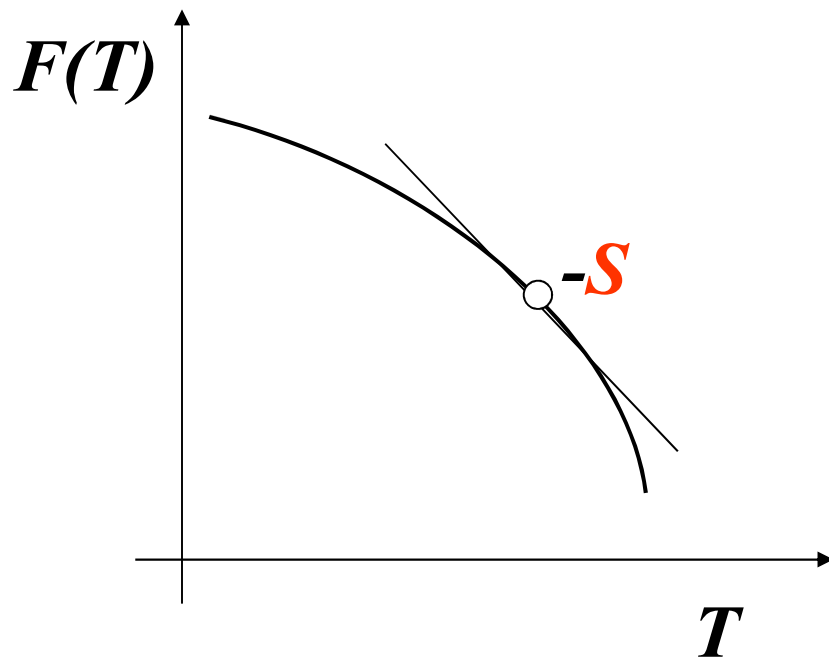
Az F szabadenergia az U belső energiának izoterm munkavégzéssel hasznosítható része.

A szabadenergia függvény matematikai tulajdonságai

$$F = U - TS$$

A szabadenergia **extenzív** mennyiség.

A szabadenergia **állapotfüggvény**.



$$\Delta F = F_2 - F_1$$

A szabadenergia **nem megmaradó mennyiség!**

A szabadentalpia

Termikus, mechanikai és kémiai kölcsönhatásokat vizsgáljunk

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

$$dU = -pdV + TdS + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \dots +$$

ha T és p =állandó, akkor $dU = d(TS) - d(pV) + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$

$$dG = dU + d(PV) - d(TS) = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

$$dG = d(U + PV - TS) = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

kémiai munka

$$dG = d(H - TS) = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

$$G = H - TS$$

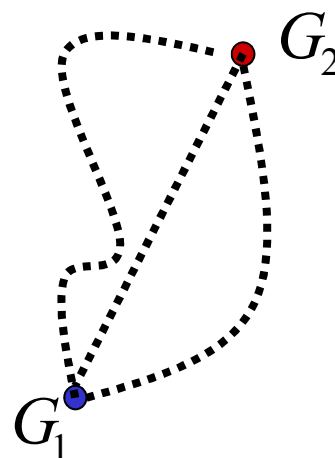
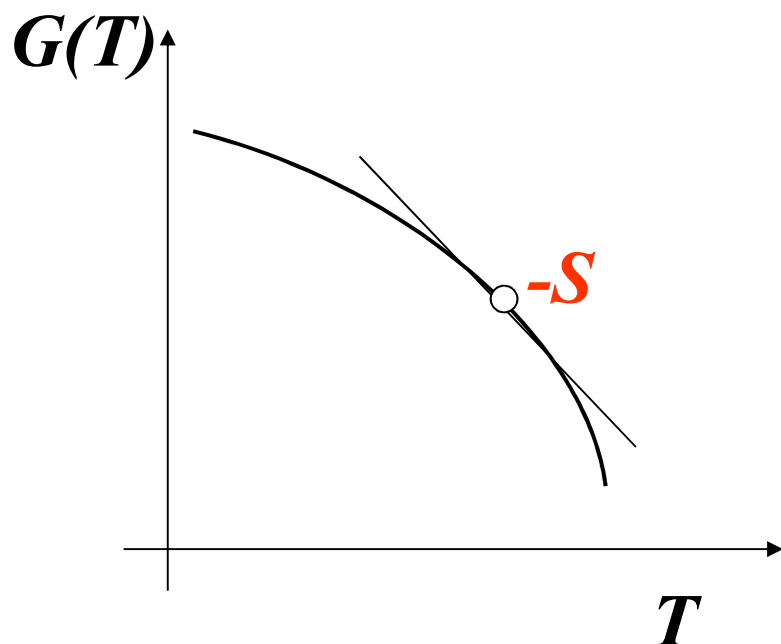
A **G** szabadentalpia az **U** belső energiának kémiai folyamatokkal hasznosítható része.

A szabadentalpia függvény matematikai tulajdonságai

$$G = H - TS$$

A szabadentalpia **extenzív** mennyiség.

A szabadentalpia **állapotfüggvény**.



$$\Delta G = G_2 - G_1$$

A szabadentalpia **nem megmaradó mennyiség!**

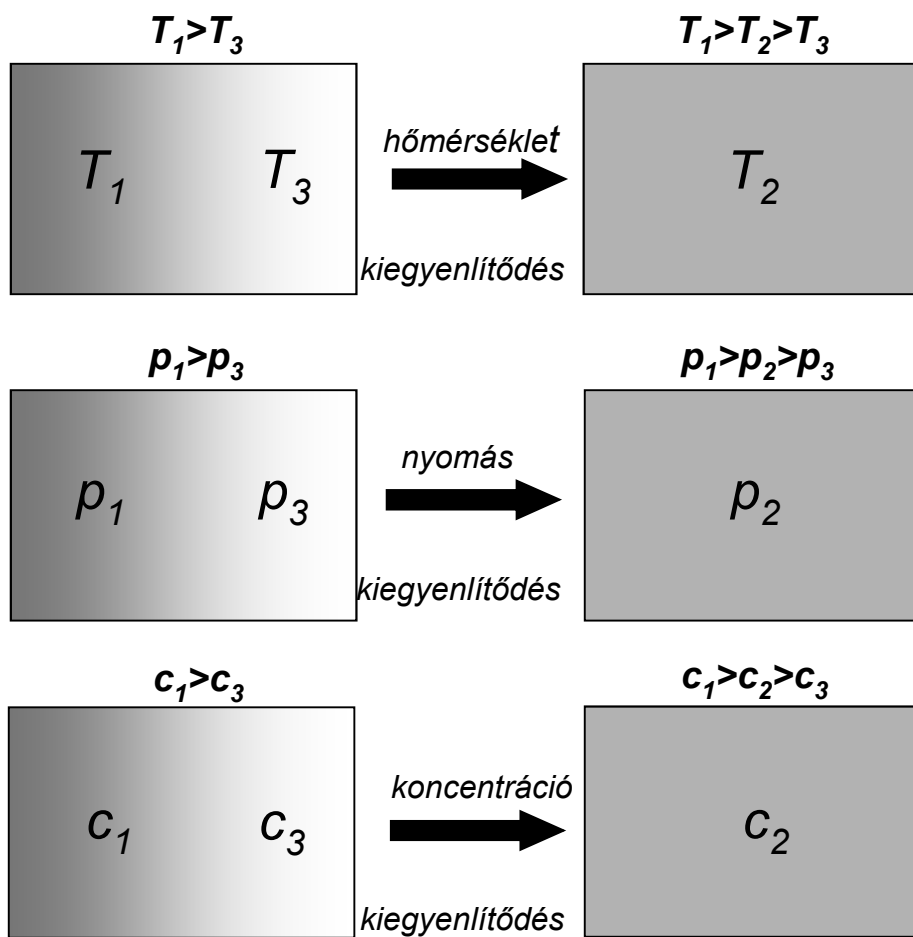
Önként lejátszódó folyamatok iránya és hajtóereje

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

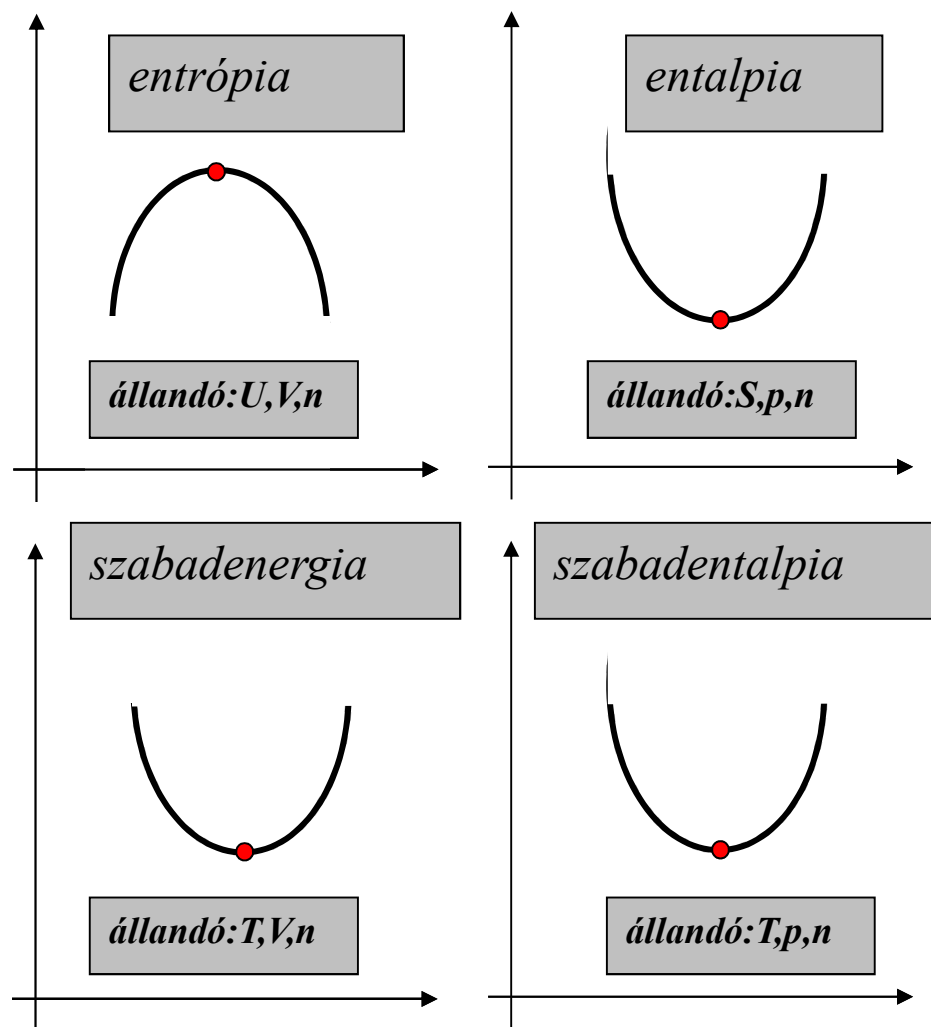
Egy példa: A jég olvadása. 0 C hőmérséklet közelében a víz belső energiája nagyobb, mint a jégé, ennek ellenére az 1 C-os hőmérsékletű jég légköri nyomáson spontán megolvad. Az olvadást $= +4,2 \text{ kJ/mol}$ belsőenergia növekedés kíséri.

Elszigetelt rendszerben önként végbemenő folyamatok.

$$\Delta U = 0$$



A termodinamikai egyensúly feltétele



termodinamikai egyensúly \longleftrightarrow Szélsőérték meghatározás

A termodinamikai egyensúly feltétele

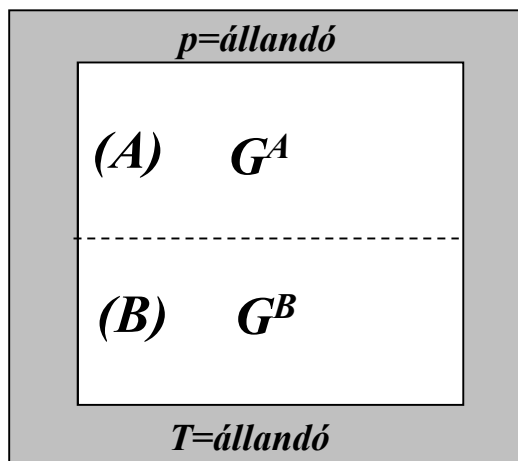
<i>karakterisztikus függvény</i>	<i>környezeti kölcsönhatás</i>	<i>"szigetelés"</i>	<i>az egyensúlyhoz tartozó szélsőérték</i>	<i>önként lejátszódó folyamat során</i>
$S(U, V, n)$	elszigetelt	U, V, n	maximum	$S > 0$
$U(S, V, n)$	-	S, V, n	minimum	$U < 0$
$H(S, p, n)$	mechanikai	$S, -, n$	minimum	$H 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

A termodinamikai egyensúlyt az intenzív állapotjelzők homogén eloszlása jellemzi.

Fázisok közötti termodinamikai egyensúlyt az intenzív mennyiségek fázisok közötti egyenlősége jellemzi.

A és B fázisok közötti egyensúly termodinamikai feltétele I

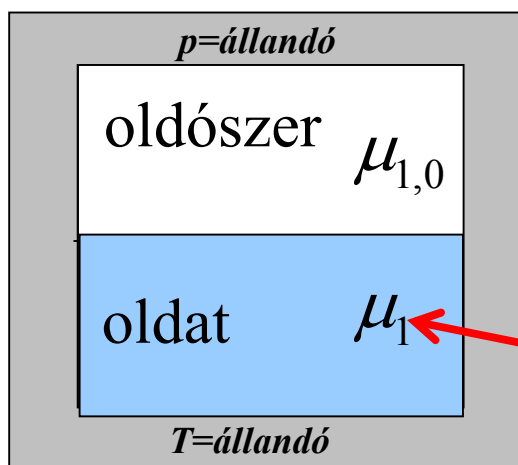
egykomponensű rendszer



$$G = G^A + G^B$$

Izoterm és izobár környezetben a fázisok egyensúlyának szükséges feltétele a moláris szabadentalpiák egyenlősége!

$$G_m^A \equiv G_m^B$$



Az oldatfázisban az oldott anyag kémiai potenciáljának meg kell egyeznie a másik fázis moláris szabadentalpiájával!

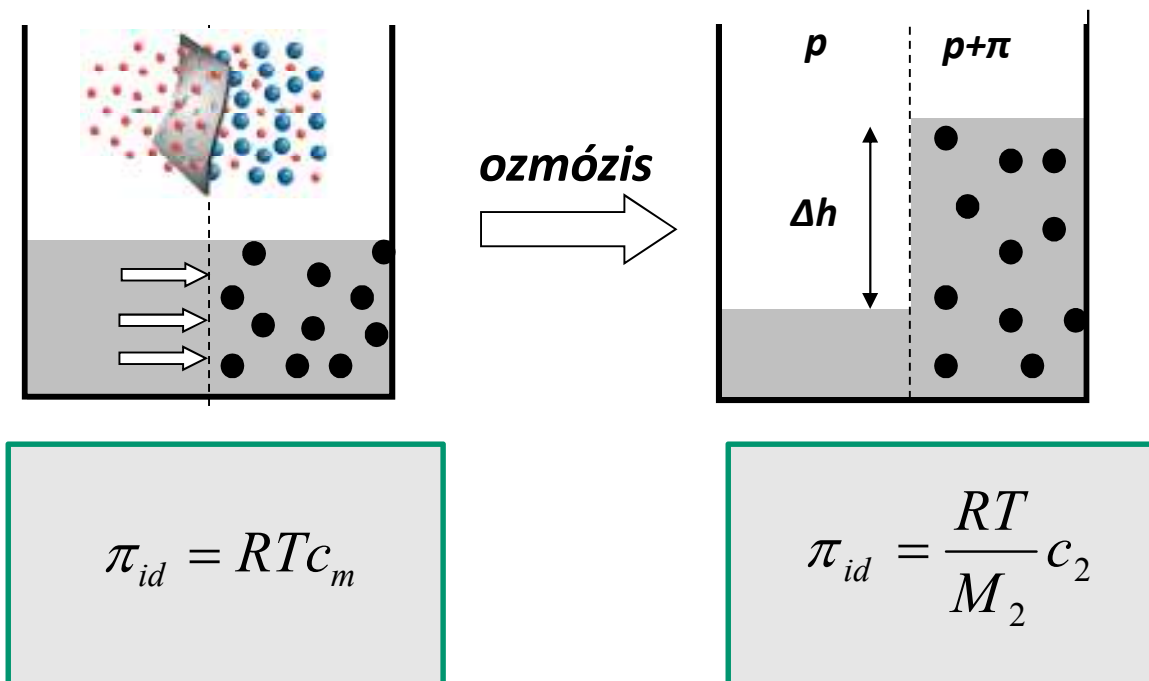
$$\mu_1^L = G_m^S$$

↓

$$\mu_1 = \mu_{1,0}(p) + RT \ln x_1$$

Ozmózis: kiegyenlítődési folyamat

Az ozmózis jelenségéről akkor beszélünk, amikor két eltérő összetételű oldatot olyan féligáteresztő hártyával (**szemipermeabilis membránnal**) választunk el, amely az oldószer-molekulák számára átjárható, de az oldott anyag molekuláit nem engedi át.



Van't Hoff-törvény

Ekvivalens ozmotikus nyomás (ozmotikus koncentráció):

oldatrendszerrel egyensúlyban levő nemelektrolit oldat koncentrációja.

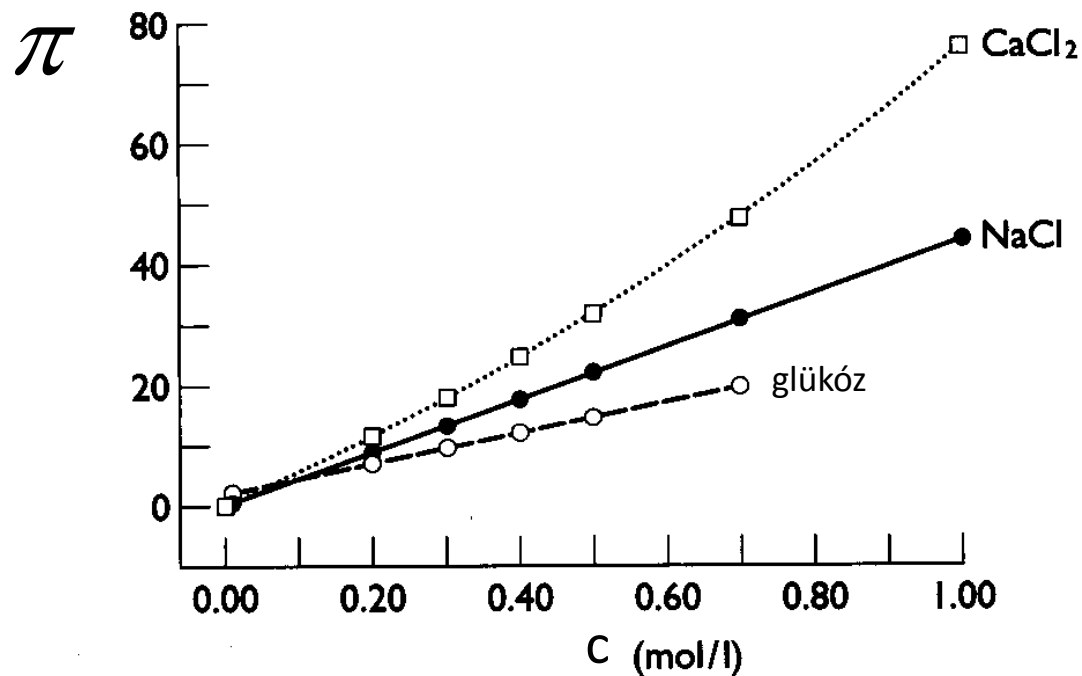
Mértékegység: mmol/kg = mOsmol/kg = mOsm

Ozmózis=**kolligatív tulajdonság**

$$n = n_0 \alpha \nu + n_0 (1 - \alpha) = n_0 [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

$$\pi = \frac{RT}{M_2} c_2 \cdot i$$

$$i = [1 + \alpha(\nu - 1)]$$



Izotóniás oldatok: ha két különböző oldat ozmózisnyomása egyező

Sejtek belsejével,
illetve a vérrel izotóniás
oldatok

3,8 m%-os Na-citrát oldat,
5,5 m%-os glükóz oldat,
0,87 m%-os NaCl oldat.

Ha a koncentráció kisebb, mint az izotóniás oldaté, akkor:

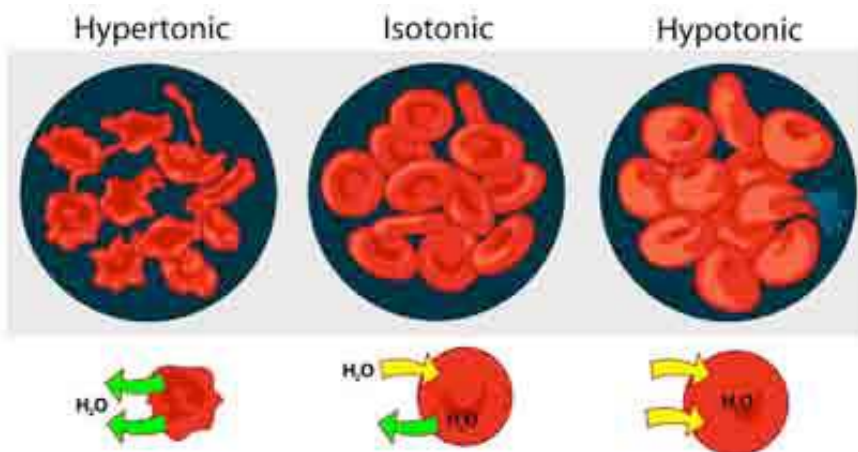
víz → sejt

hipotóniás oldat

Ha a koncentráció nagyobb, mint az izotóniás oldaté, akkor:

környezet ← sejtvíz

hipertóniás oldat



izotóniás

hipotóniás

hipertóniás

KÉMIAI ÉS BIOKÉMIAI REAKCIÓK HAJTÓEREJE

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

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

reakcióhő

endoterm

exoterm

reakcióentrópia

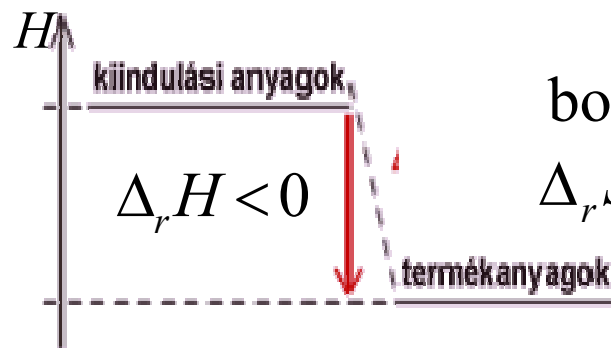
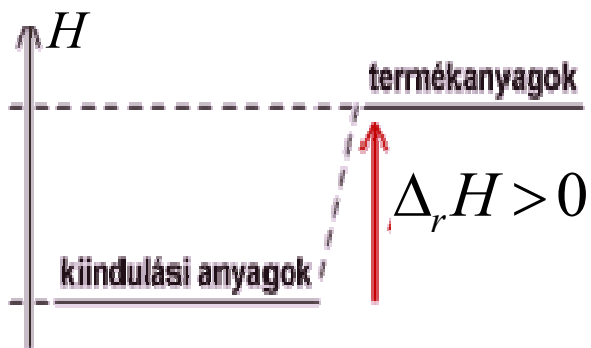
Molekuláris
rendezettség változása

bomlás

$$\Delta_r S > 0$$

gyűrűképzés

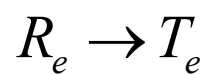
$$\Delta_r S < 0$$



Reaktív rendszerek termodinamikája I.

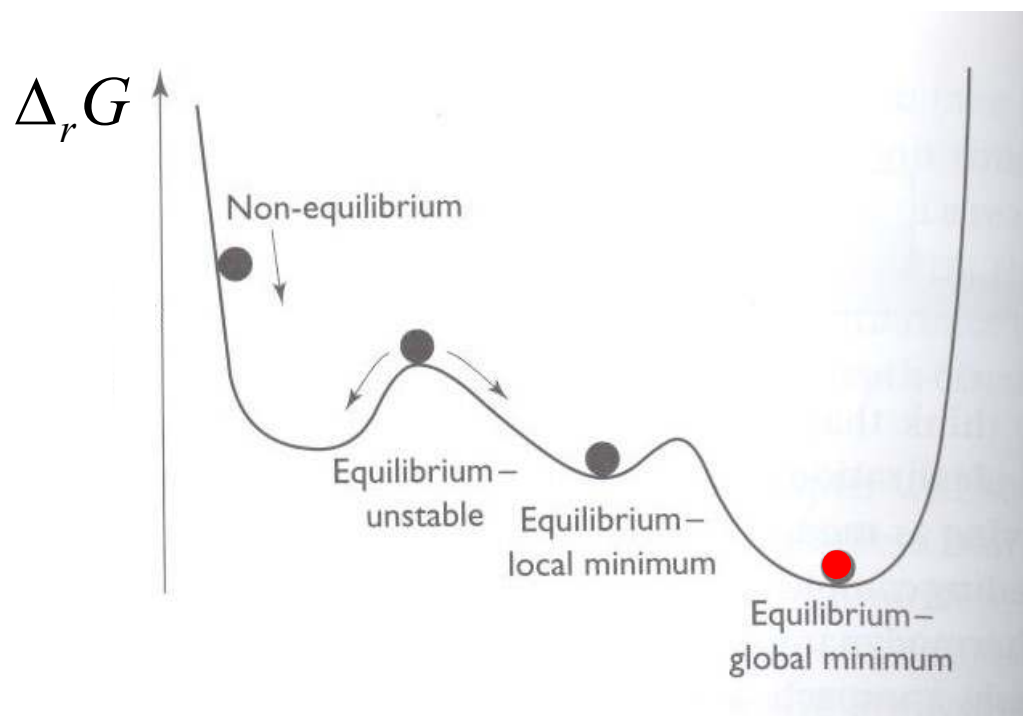
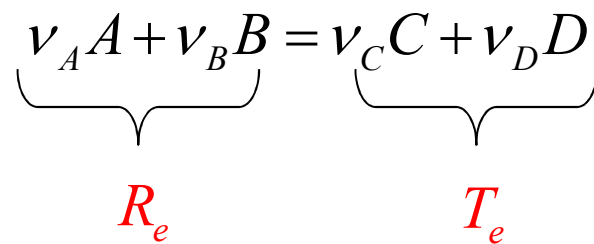
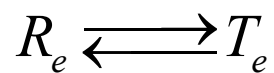
Kémiai átalakulás

$$\Delta_r G < 0$$



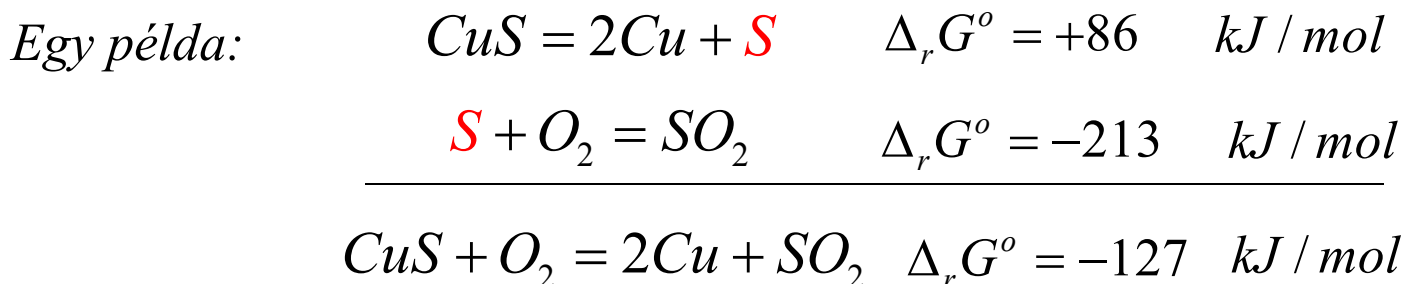
Kémiai egyensúly

$$\Delta_r G = 0$$

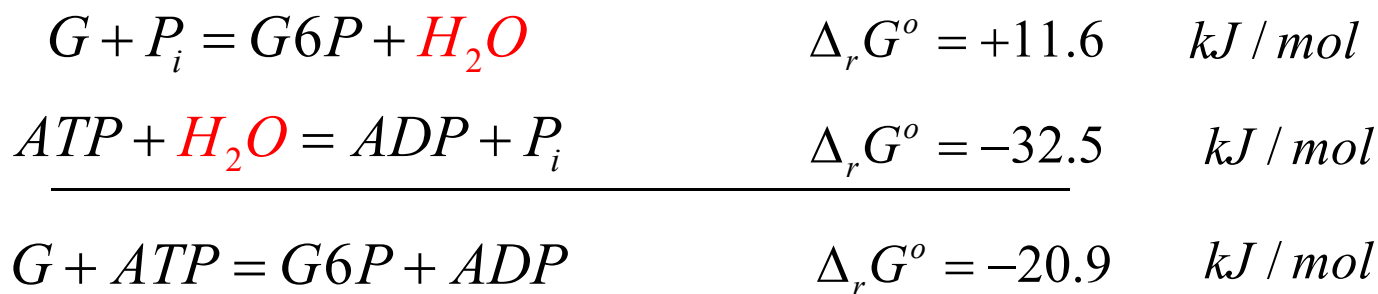


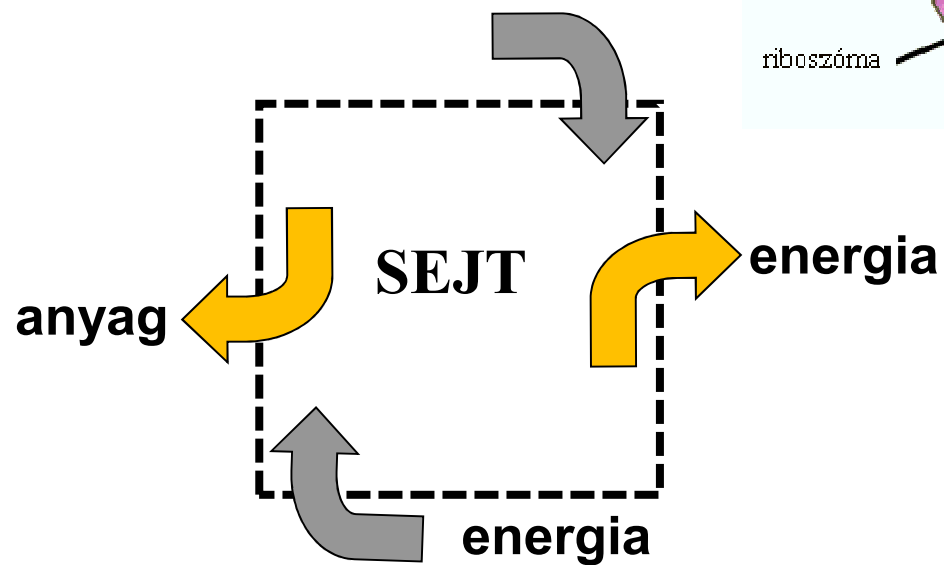
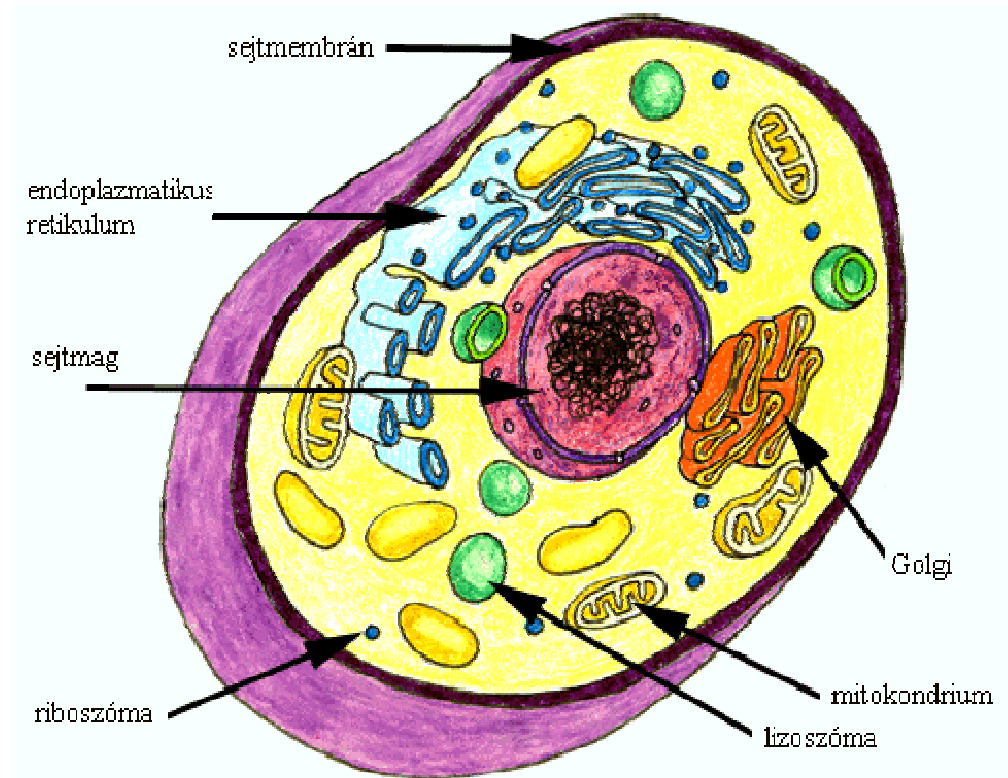
Kapcsolt reakcióegyensúlyok II.

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



*Igen sok biokémiai reakció lefolyását az **adenozin-trifoszfát (ATP) hidrolízise**, mint az energiát szolgáltató „húzó” reakció teszi lehetővé.*





Nyílt, nem egyensúlyi rendszer