



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport



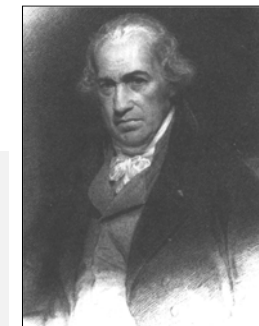
Biofizikai **termodinamika**
(Bio-termodinamika)

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

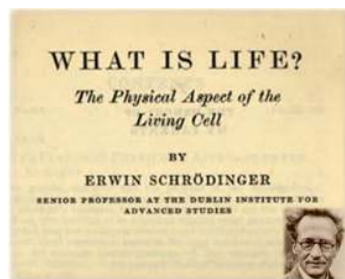
- a **változások** és átalakulások irányának és az egyensúlyi végállapot felé való törekvésének értelmezése, valamint
- az **egyensúlyt** és a hozzá vezető folyamatot befolyásoló tényezők felderítése.



(A.L. Lavoisier 1743-1794)



Rubner 1894-ben elsőként állította, hogy a termodinamika törvényei alkalmazhatók élő rendszerekre.



"...respiration is nothing but a slow combustion of carbon and hydrogen..."

Fenomenologikus- és statisztikus termodinamika

Fő feladata: a kölcsönhatások folytán fellépő változások és átalakulások

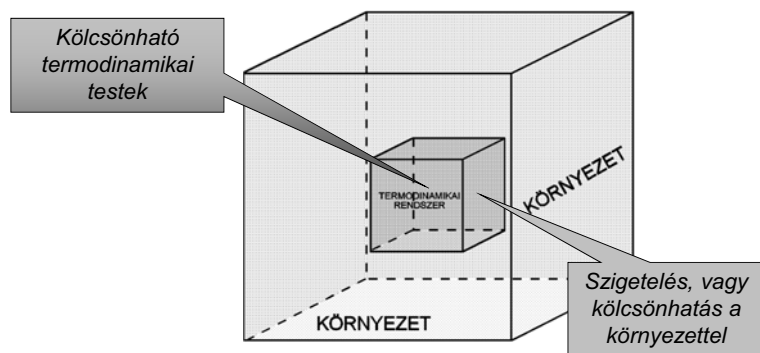
irányának, mozgató erőinek, és befolyásoló tényezőinek

felderítése.

Törvényei általánosíthatók

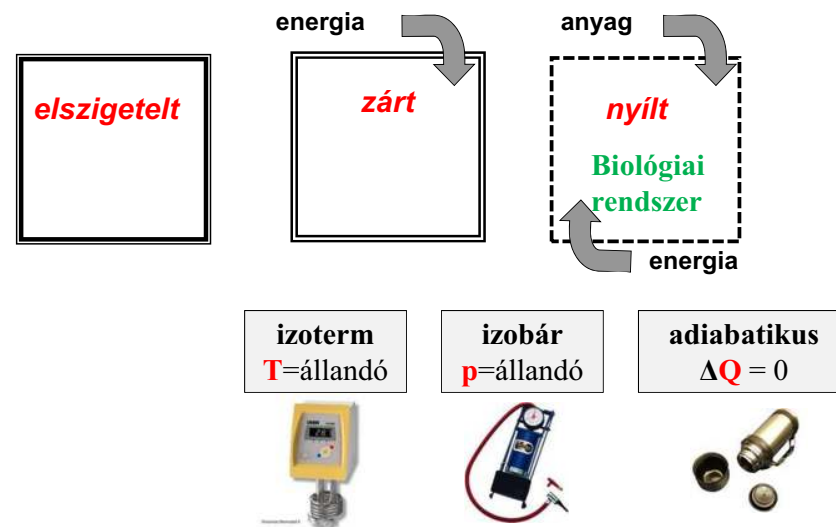
biológiai-, társadalmi-, gazdasági-, pénzügyi- és egyéb... rendszerekre.

TERMODINAMIKAI RENDSZER

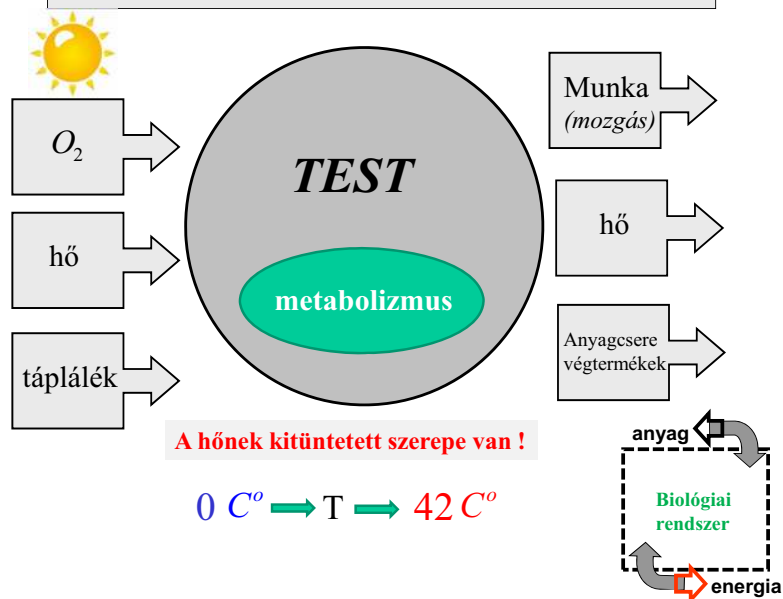


Sem a hőnek, sem a dinamikának nincs kitüntetett szerepe !

Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER



Az energiamegmaradás tétele



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



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

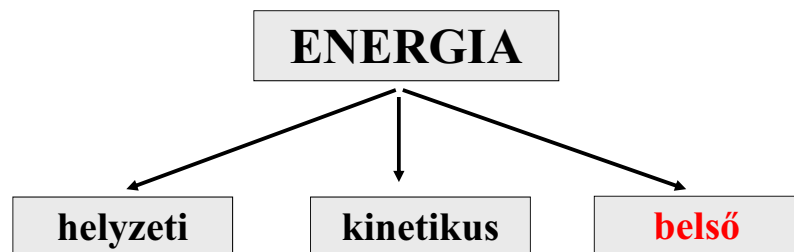


Rumford 1798-ban megfigyelte, hogy az ágyúcsövek fűrése hőkellettel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

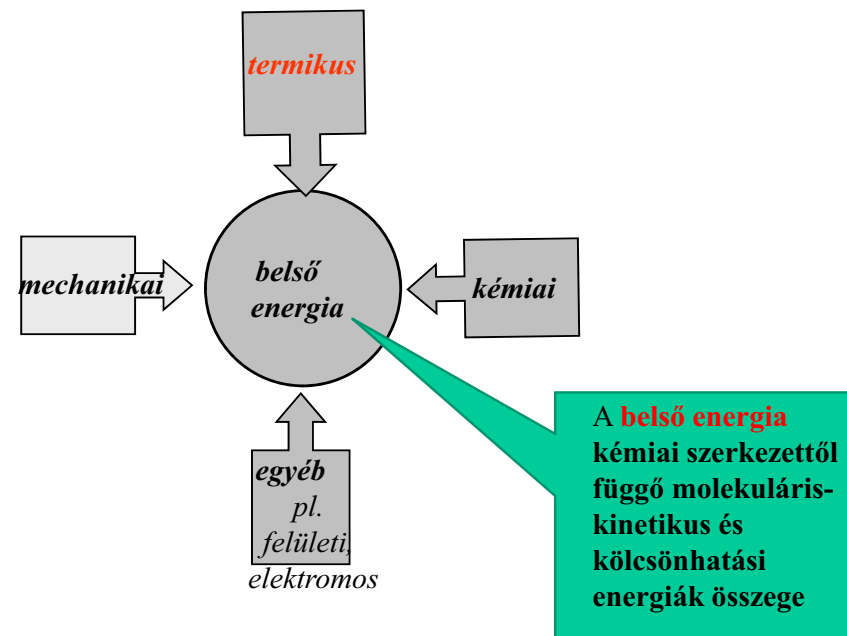
Mayer felismerte, hogy a hő is, meg a mechanikai munka is, az energia egy formája.

Joule 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

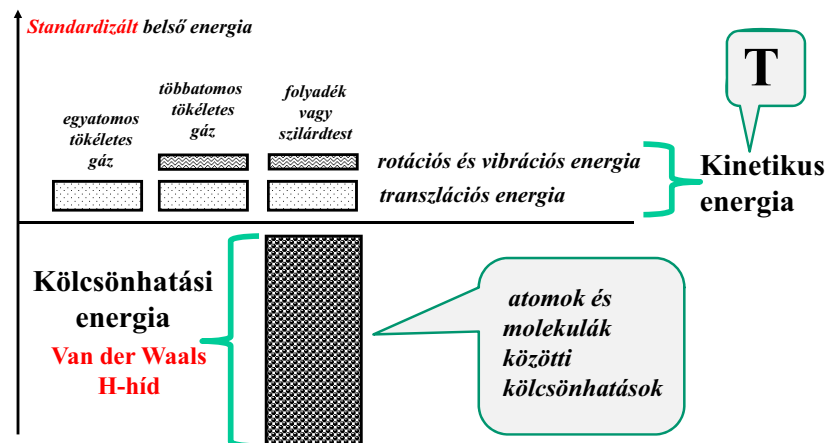
Helmholtz 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét



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



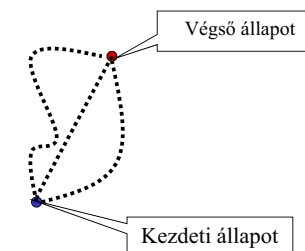
A *belső energia* járulékai azonos hőmérsékleten összehasonlítva



A *belső energia* **extenzív** mennyiség.

A *belső energia* **állapotfüggvény**.

A *belső energia* **értékét nem ismerjük.**



A *belső energia* megváltozik,

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

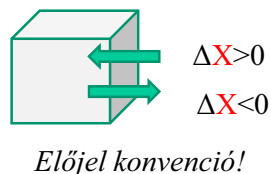
Belső energia megváltozása

Elemi energiaközlési típusok



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

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



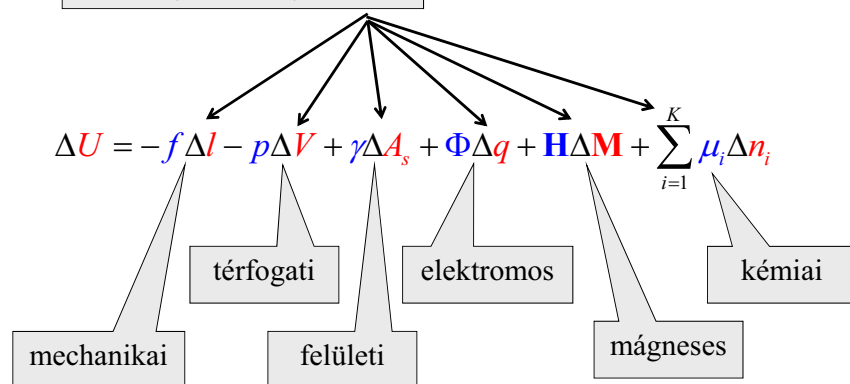
Minden egyes kölcsönhatáshoz tartozik egy-egy jellemző **intenzív** és **extenzív** mennyiség, melynek szorzata megadja a kölcsönhatáshoz tartozó elemi energiacserét.

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

elemi energiacsere intenzív mennyiség extenzív mennyiség

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

y : intenzív mennyiség
 x : extenzív mennyiség



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 energiatranszformációt" célszerű az elemi energiacserékhez hasonlóan egy intenzív és egy extenzív mennyiség szorzataként felírni.



Rudolf Clausius
1822-1888

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

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

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

kémiai potenciál

entrópia

A termodinamika I. főtétele

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

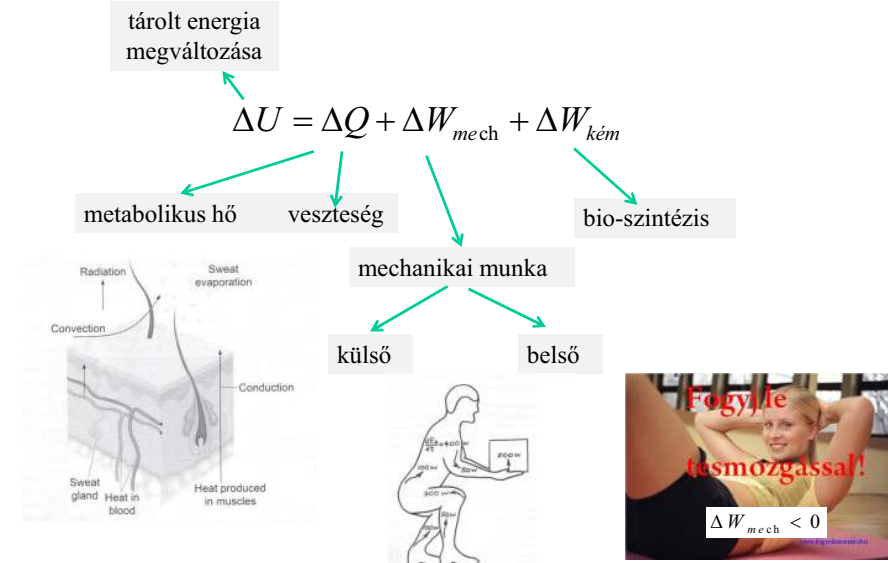
Az **energiamegmaradás** törvényének legáltalánosabb megfogalmazása.

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

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

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

A bio-termodinamika I. főtétele



Termikus kölcsönhatások jellemzői: a **hőmérséklet** és az **entrópia**

$$Q = T\Delta S$$

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



Az entrópia **nem megmaradó** extenzív mennyiség!

Elszigetelt rendszer

Az energia megmaradó mennyiség

$\Delta S_1 = \frac{1}{T_1} \Delta U_1$ $\Delta S_2 = \frac{1}{T_2} \Delta U_2$

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

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

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

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

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

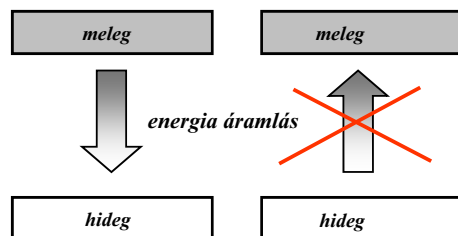
A hőmérséklet kiegyenlítődés következtében a rendszer teljes entrópiája növekszik!

A termodinamika II. főtétele

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

Lehetetlen olyan periodikusan működő gépet szerkeszteni, amely egyetlen hőtartályból hőt von el, és azt teljes egészében munkává alakítja.

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

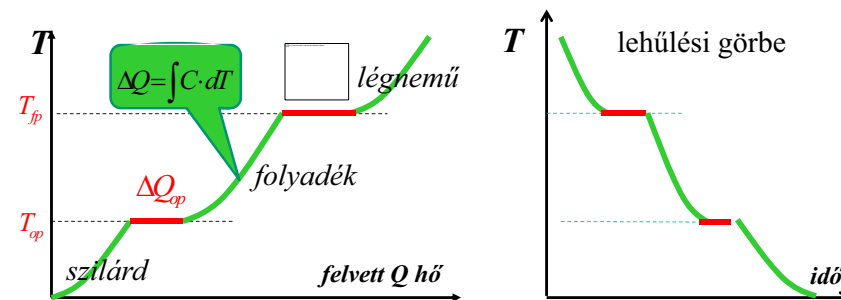


Az entrópiát a hőhatáson keresztül vezetjük be, de... ..

Kétféle hőhatás

Hő hatására

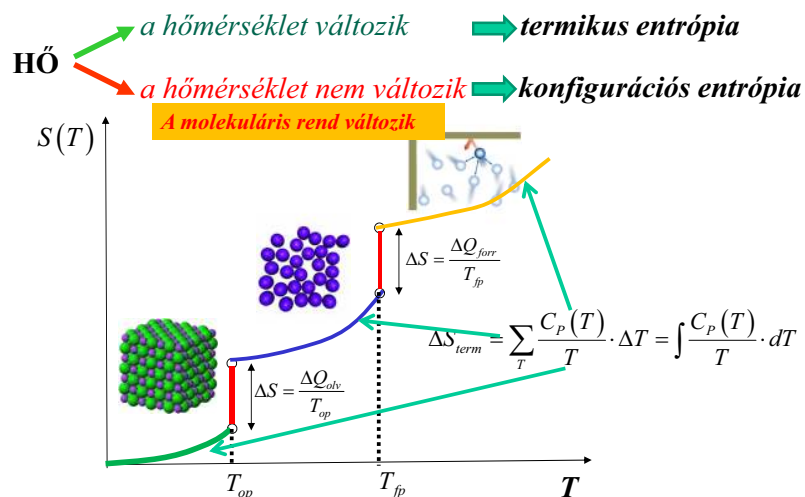
- a hőmérséklet változik
- a hőmérséklet nem változik látens hő!



Az entrópiát a hőhatáson keresztül vezetjük be, de... ..

Kétféle hőhatás

Kétféle entrópia

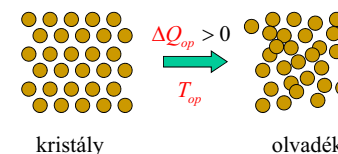


entrópia

- termikus entrópia (a hőmérséklet változik)
- konfigurációs entrópia (a hőmérséklet nem változik)

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

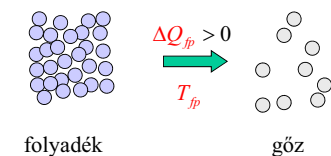
Olvadás:



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

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

Forrás:



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

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

Az entrópia a molekuláris rendezetlenség mértéke

Entropia növekedéssel járó folyamatok



Entropia a rendezetlenség mértéke?

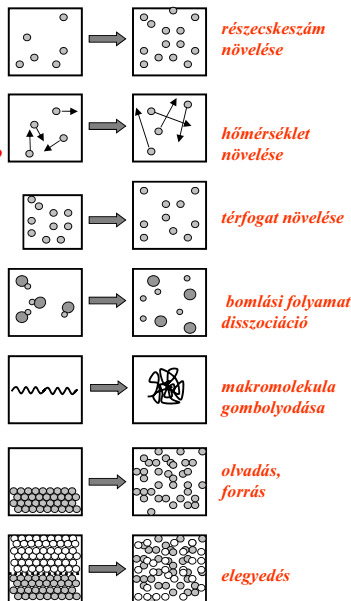
IGEN!

Boltzmann összefüggés:

$$S = k_B \ln W$$

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

termodinamikai valószínűség: $W \gg 1$

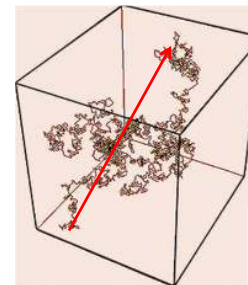


A **W termodinamikai valószínűség** megadja az adott **makroállapothoz** tartozó **mikroállapotok** számát.

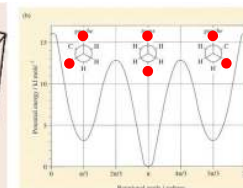
példa:

makroállapot: láncvégtávolság

mikroállapot: lehetséges konformációk száma



gombolyag, g



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

$$W_g = 3^{10000}$$

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

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

nyújtott, ny



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

$$W_{ny} = 1$$

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

$$S_{ny} = 0$$

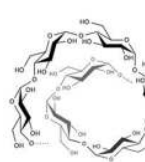
$$S = k_B \ln W$$

Térszerkezet és konformációs entrópia

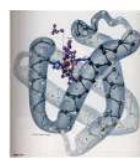
konstitúció - konfiguráció - konformáció



Statisztikus gombolyag

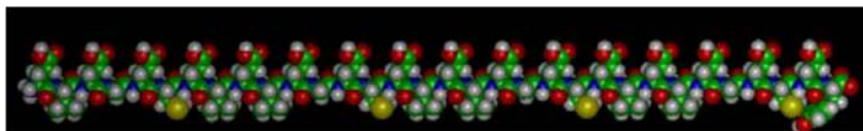


Szabályos térszerkezet



Nagy konformációs entrópia

Jóval kisebb konformációs entrópia



$$W=1$$



$$S_{konf} = 0$$

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

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

Néhány anyag standard entrópiája 298 K hőmérsékleten
J/molK egységben

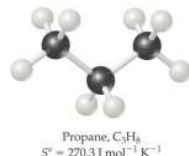
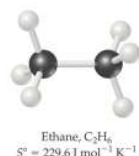
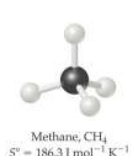


TABLE 19.2 Standard Molar Entropies of Selected Substances at 298 K	
Substance	S° , J/mol-K
Gases	
H ₂ (g)	130.6
N ₂ (g)	191.5
O ₂ (g)	205.0
H ₂ O(g)	188.8
NH ₃ (g)	192.5
CH ₃ OH(g)	237.6
C ₆ H ₆ (g)	269.2
Liquids	
H ₂ O(l)	69.9
CH ₃ OH(l)	126.8
C ₆ H ₆ (l)	172.8
Solids	
Li(s)	29.1
Na(s)	51.4
K(s)	64.7
Fe(s)	27.23
FeCl ₃ (s)	142.3
NaCl(s)	72.3

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

Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó folyamatok során az entrópia növekszik.

Entrópia a rendezetlenség mértéke.



evolúció \longleftrightarrow ? termodinamika II. főtétele

Környezeti hatások

környezet

- izoterm $T = konst.$
- izobár $p = konst.$
- izochor $V = konst.$
- adiabatikus $S = konst.$

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**

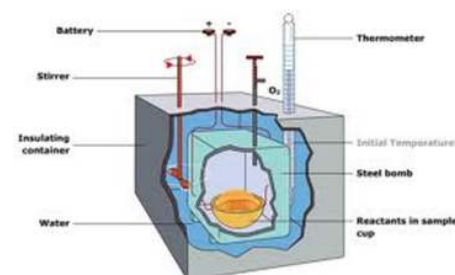
ENTALPIA

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgáljunk

$$H = U + pV$$

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

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



SZABADENERGIA

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgáljunk



$$F = U - TS$$

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

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

SZABADENTALPIA

Termikus, mechanikai és kémiai kölcsönhatásokat vizsgáljunk

$$G = H - TS$$

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

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

Önként lejátszódó folyamatok iránya és hajtóereje

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

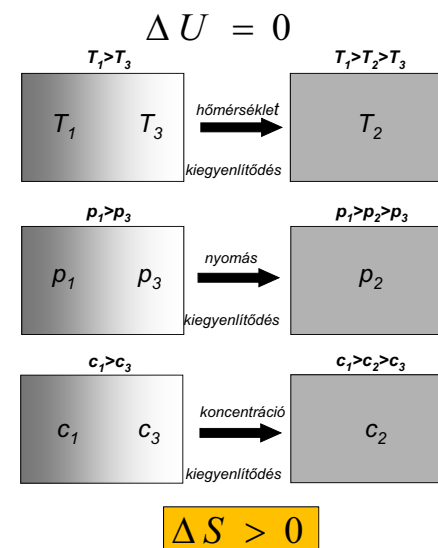
Egy példa: A jég olvadása. 0 C hőmérséklet közelében a víz belső energiája nagyobb, mint a jégé, ennek ellenére az 1 C-os hőmérsékletű jég légköri nyomáson spontán megolvad. Az olvadást $+4,2 \text{ kJ/mol}$ belsőenergia növekedés kíséri.

Folyamatok iránya *Elszigetelt rendszerben* $\Delta S > 0$

$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ *Izoterm rendszerben* $\Delta F < 0$

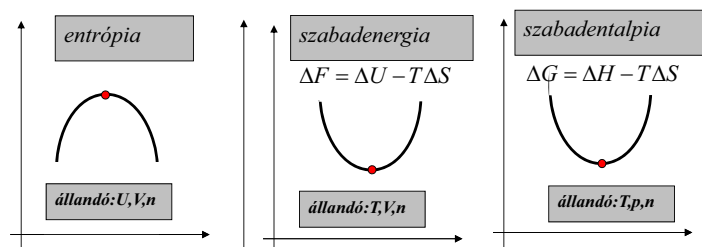
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ *Izoterm - izobár rendszerben* $\Delta G < 0$

Elszigetelt rendszerben önként végbemenő folyamatok.



A termodinamikai egyensúly feltétele

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



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

Molekuláris kölcsönhatások

Entrópikus hajtóerő

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

A termodinamika II. főtétele

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

A termodinamika III. főtétele

Tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton:

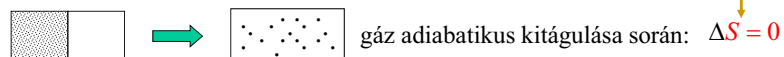
Szemléletes példák

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

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

Gáz adiabatikus expanziója

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

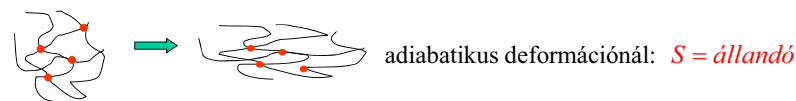


A rendezetlenség növekszik $\Delta S_{konf} > 0$

Mivel $\Delta S = \Delta S_{konf} + \Delta S_{term} = 0 \Rightarrow \Delta S_{konf} = -\Delta S_{term} \Rightarrow \Delta S_{term} < 0$

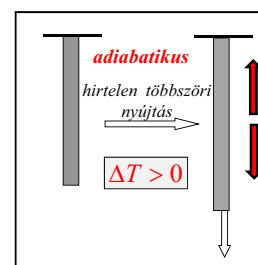
$\Delta S_{term} = \frac{C_V}{T} \Delta T < 0 \Rightarrow \Delta T < 0$ **A gáz lehül!**

A gumiszál adiabatikus nyújtása



A rendezettség növekszik $\Delta S_{konf} < 0$

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

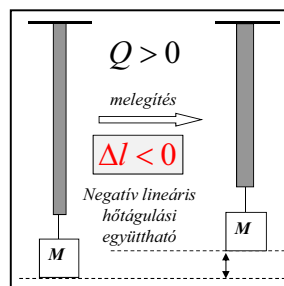
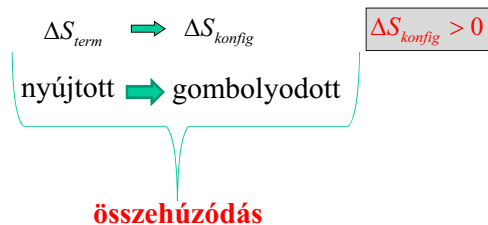
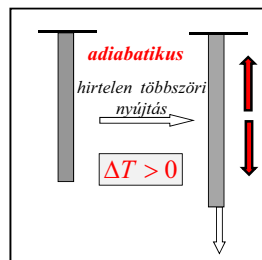
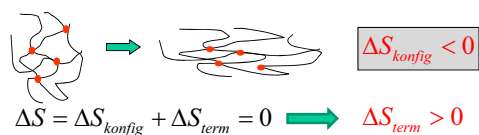


$\Delta S_{term} = \frac{C_V}{T} \Delta T > 0 \Rightarrow \Delta T > 0$

A hirtelen meghúzott gumiszál felmelegszik!

MAKROMOLEKULÁK RUGALMASSÁGA

Entrópia rugalmasság



KÉMIAI ÉS BIOKÉMIAI REAKCIÓK HAJTÓEREJE

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

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

reakcióhő

reakcióentrópia

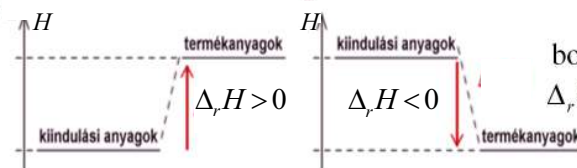
endoterm

exoterm

Molekuláris rendezettség változása

bomlás
 $\Delta_r S > 0$

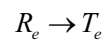
gyűrűképzés
 $\Delta_r S < 0$



Reaktív rendszerek termodinamikája I.

Kémiai átalakulás

$$\Delta_r G < 0$$



Kémiai egyensúly

$$\Delta_r G = 0$$

