



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport



Biofizikai **termodinamika**

Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja
zrinyi.miklos@med.semmelweis-univ.hu

2017

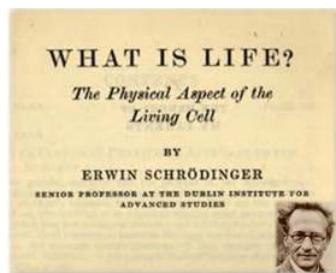


(A.L. Lavoisier 1743-1794)

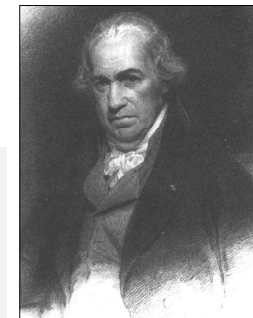
“...respiration is nothing
but a slow combustion of
carbon and hydrogen...”



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



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



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

James Watt (1736-1819) skót feltaláló

Fő feladata:

- 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

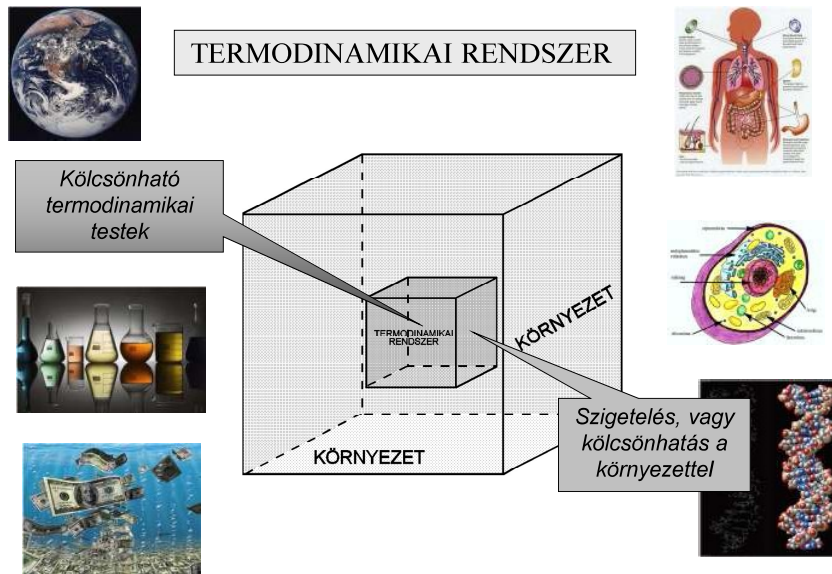
Fő feladata: a kölcsönhatások folytán fellépő változások és átalakulások

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

felderítése.

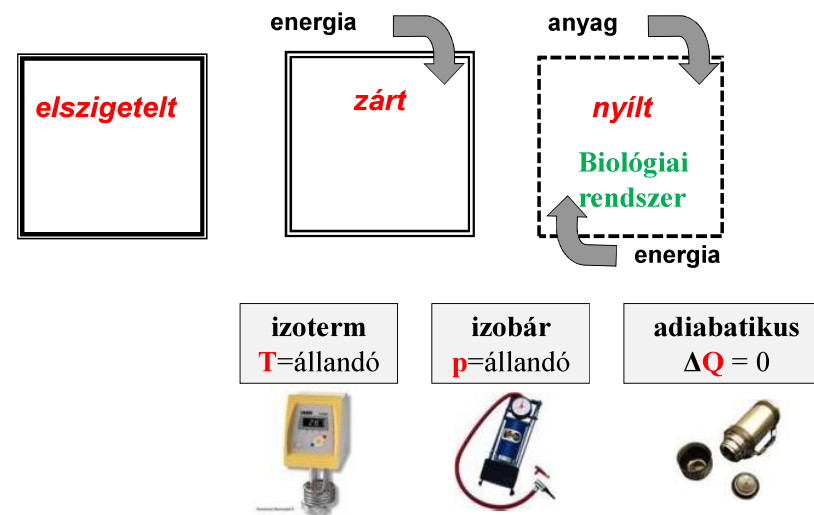
Törvényei általánosíthatók

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

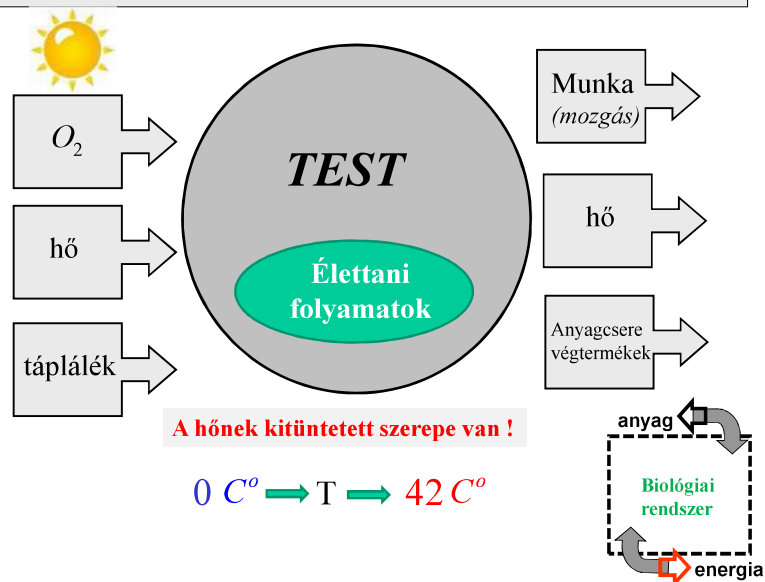


Sem a hőnek, sem a dinamikának nincs kitüntetett szerepe !

Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



HUMÁN BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER



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 hőkéltéssel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

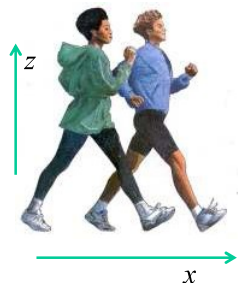
Mayer felismerte, hogy a hő is, meg a mechanikai munka is, az energia egy formája.

Joule 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

Helmholtz 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét



A mozgás energiája



$$E_{mech} = E_{kin} + E_{pot}$$

$$E_{kin} = E_{kin,x} + E_{kin,z} = \frac{1}{2} m_b v_x^2 + \frac{1}{2} m_b v_z^2$$

$$E_{pot} = m_b \cdot g \cdot z$$

$$E_{kin}(t) + E_{pot}(t) = \text{állandó ?}$$

Teljes energiamérleg több tagból áll!

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} + E_{met} + E_{therm} + \dots + E_{???}$$

$$\Delta E_{tot} = ?$$

ENERGIA

helyzeti

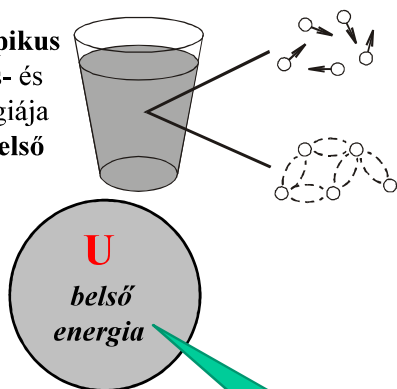
kinetikus

belső

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

makroszkopikus test

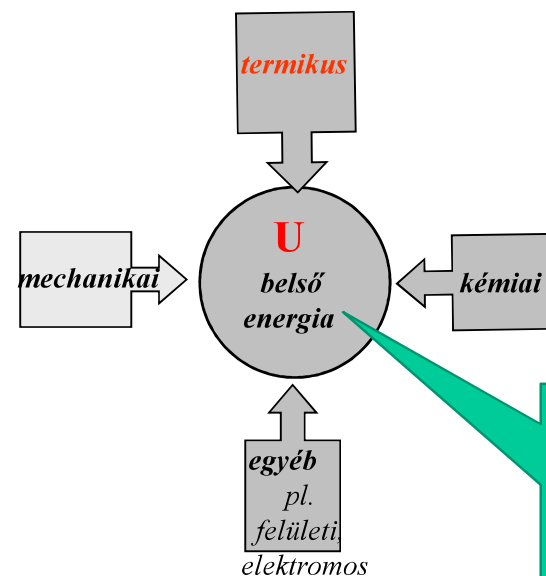
A makroszkopikus test potenciális- és kinetikus energiája **nem része a belső energiának**



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

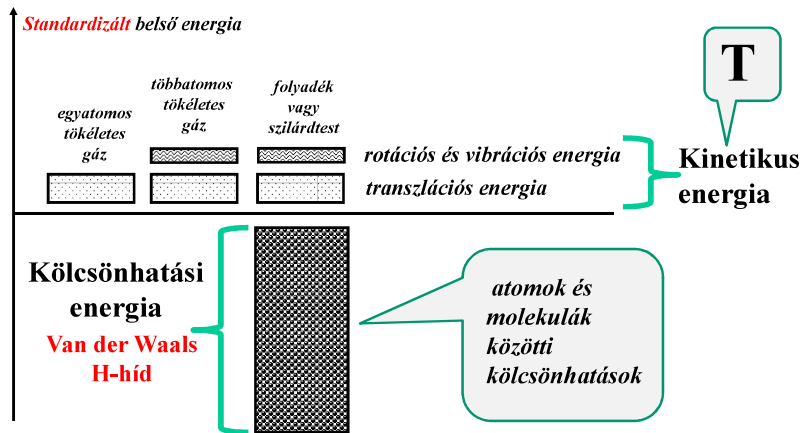
U
belső energia

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

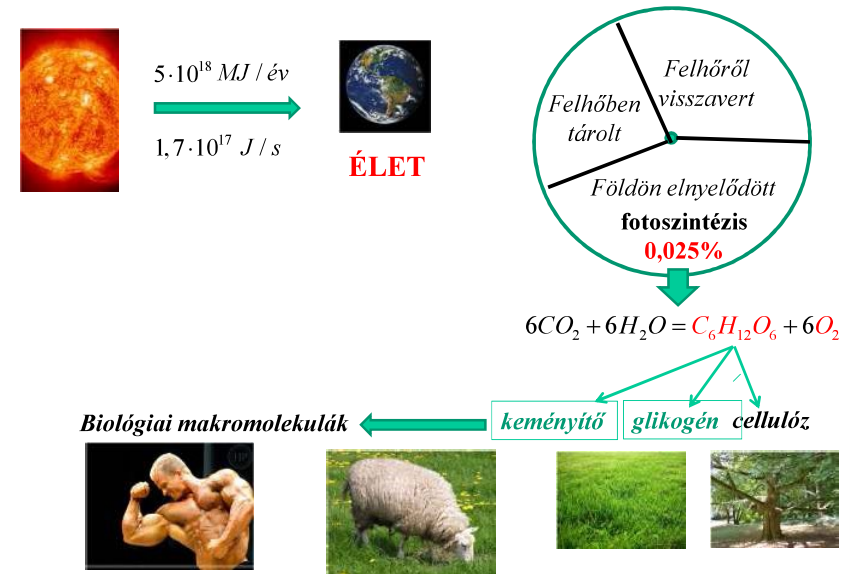


A **belső energia** kémiai szerkezettől függő molekuláris-kinetikus és kölcsönhatási energiák összege

A belső energia járulékai azonos hőmérsékleten összehasonlítva



A nap a földi élet energiaforrása



Az élő szervezet sejtjeiben végbemenő folyamatok összessége:
metabolizmus

felépítő folyamatok
anabolizmus

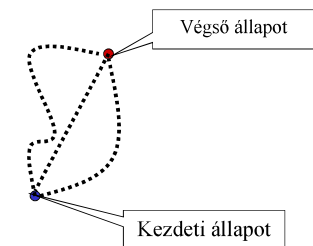
lebontó folyamatok
katabolizmus

rendezetlen + **energia** → **rend** **rend** → **rendezetlen** + **energia**

A belső energia **extenzív** mennyiség.

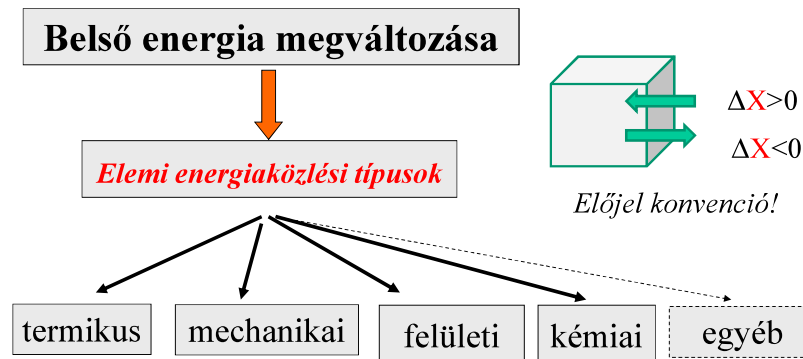
A belső energia **állapotfüggvény**.

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

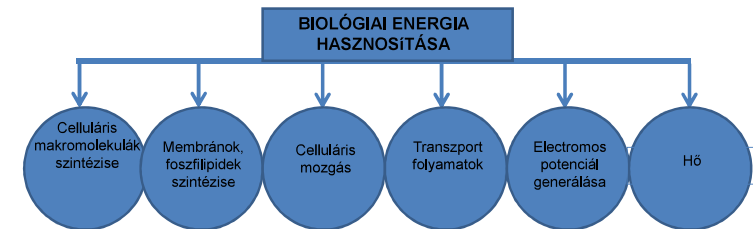
$$\Delta U = \Delta Q + \sum_i W_i$$

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

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

mechanikai térfogati elektromos kémiai felületi mágneses

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 energiacserékhez hasonlóan egy intenzív és egy extenzív mennyiség szorzataként felírni.

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

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

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

kémiai potenciál

entrópia



Rudolf Clausius
1822-1888

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

belső energia
megváltozása

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

metabolikus hő

vesztés

bio-szintézis

mechanikai munka

külső

belső



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

$$\Delta W_{\text{term}} < 0$$

$$\Delta U < 0$$



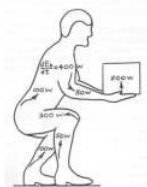
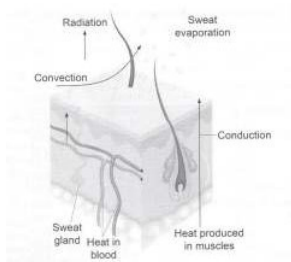
$$\Delta W_{\text{kém}} > 0$$

$$\Delta U > 0$$

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

$$Q = T\Delta S$$

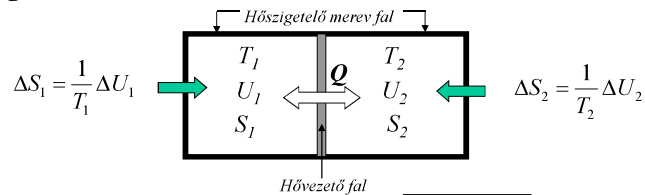
- A **hőmérséklet** fogalom a hideg-, ill. melegérzetből fejlődött ki.
- Alapvető felismerés: **a hő és a hőmérséklet nem azonos.** (Joseph Black skót kémikus)
- Az első hőmérséklet-mérő készüléket **Galileo Galilei** alkotta meg.
- **Jean Rey** francia orvos megalkotta az első lázmérőt 1631-ben
- A 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



$$\Delta S_1 = \frac{1}{T_1} \Delta U_1$$

$$\Delta S_2 = \frac{1}{T_2} \Delta U_2$$

$$U = U_1 + U_2 = \text{állandó}$$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta U_1 = -\Delta U_2$$

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

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

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

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

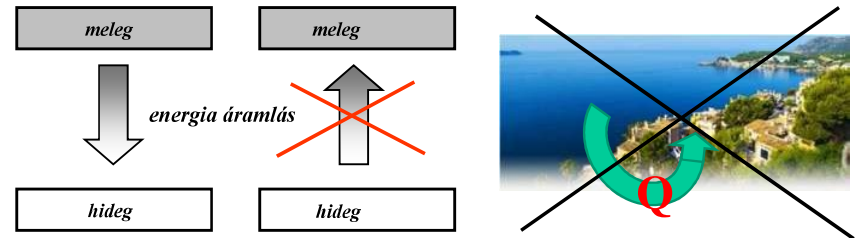
A hőmérséklet kiegyenlítődés következtében a rendszer teljes entrópiája növekszik!

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 főtételel, de megvalósítását a termodinamika második főtétele kizárja.



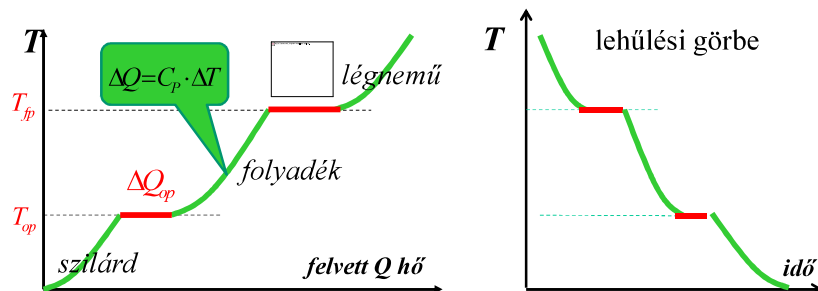
Az entrópiát a hőhatáson keresztül vezettük be, de... ..

Kétféle hőhatás

Hő hatására

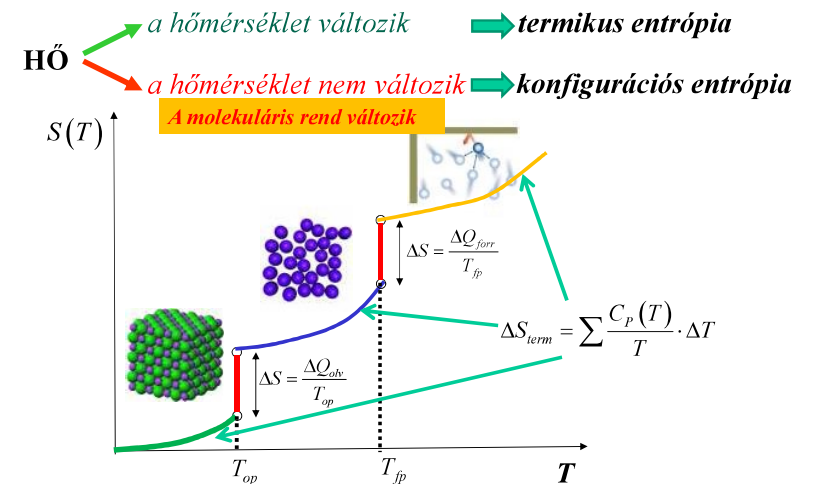
a hőmérséklet változik

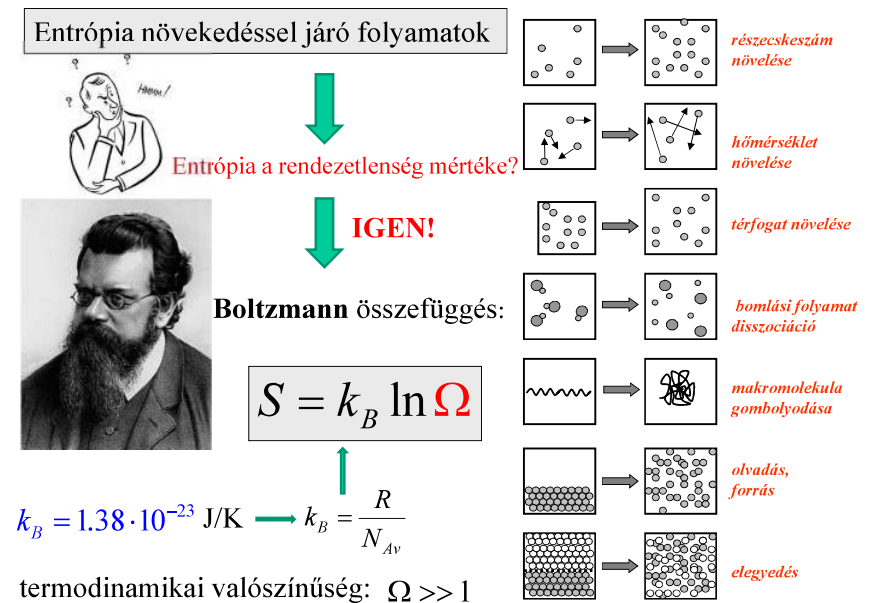
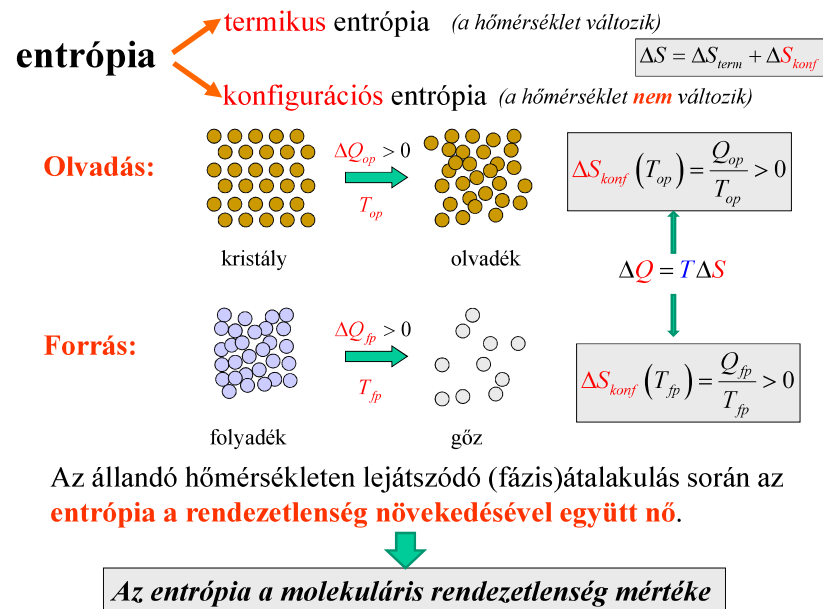
a hőmérséklet nem változik
látens hő!



Kétféle hőhatás

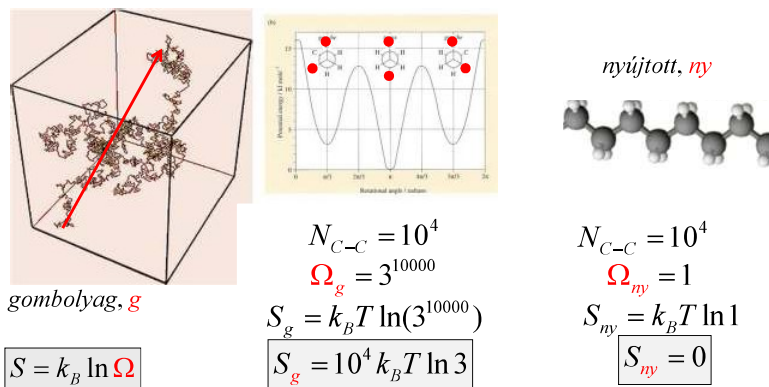
Kétféle entrópia ?





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

példa: makroállapot: láncvégtávolság
mikroállapot: lehetséges konformációk száma



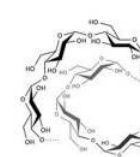
Térszerkezet és konformációs entrópia

konstitúció - konfiguráció - konformáció



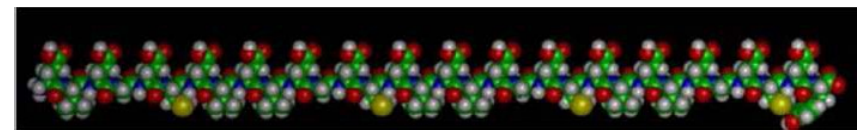
Statistikus gombolyag

Nagy konformációs entrópia



Szabályos térszerkezet

Jóval kisebb konformációs entrópia



$$\Omega = 1$$



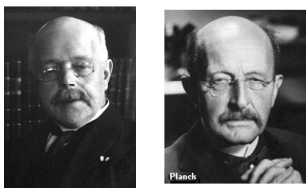
$$S_{\text{konf}} = 0$$

A termodinamika III. főtétele

Tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

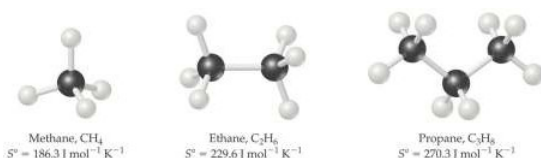
Nernst kísérleti úton, Planck pedig az entrópia statisztikus értelmezése alapján fogalmazta meg.



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



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

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

energia

megmaradó

változása ismert

TD I. főtétele

entrópia

nem megmaradó

absz. értéke ismert

TD II. főtétele

hőhatás → **Az entrópia változik**

entrópia változás

- termikus kölcsönhatás
- mechanikai kölcsönhatás
- kémiai átalakulás
- fázisátalakulás
- felületi kölcsönhatás
- konformáció változás

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:

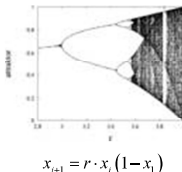
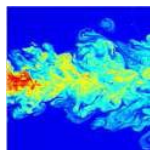
Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó folyamatok során az entrópia növekszik.

Entrópia a rendezetlenség mértéke.



evolúció
morfogenezis

hőhalál, káosz
termodinamika II. főtétele



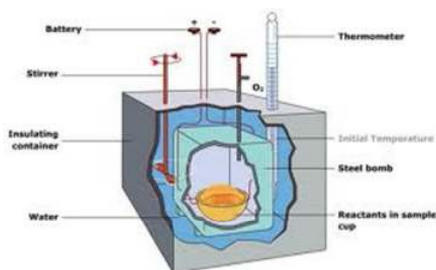
ENTALPIA

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgálunk

$$H = U + pV$$

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

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



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 megváltozásával

A belső energia adott körülmények között hasznosítható része:

Izobár eset: H entalpia

Izoterm eset: F szabadenergia

Izoterm-izobár eset: G szabadentalpia

Környezeti hatások

Környezet	Karakterisztikus Függvény és változói	A függvény neve	A függvény definíciója
elszigetelt	$S(U, V, n)$	entrópia	
zárt	$U(S, V, n)$	belső energia	$U = TS - pV +$
izobár	$H(S, p, n)$	entalpia	$H = U + pV$
izoterm	$F(T, V, n)$	szabadenergia	$F = U - TS$
izoterm- izobár	$G(T, p, n)$	szabadentalpia	$G = H - TS$

SZABADENERGIA

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgálunk



$$F = U - TS$$

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

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

SZABADENTALPIA

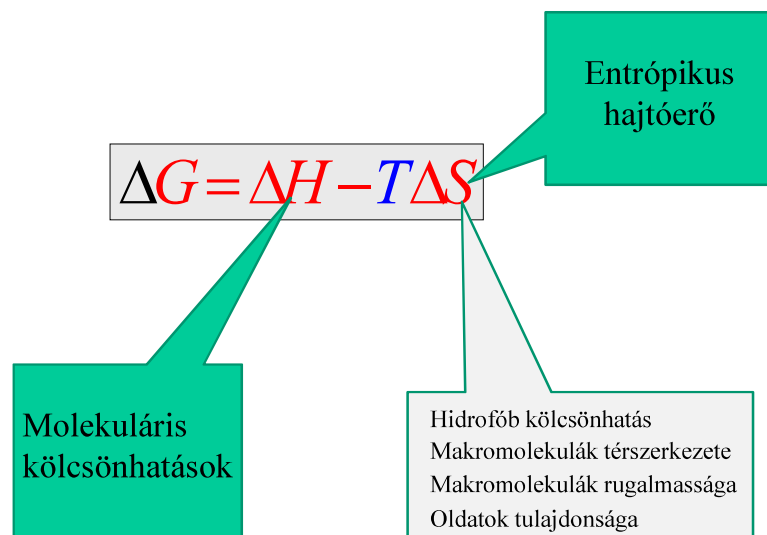


Termikus, mechanikai és kémiai kölcsönhatásokat vizsgálunk

$$G = H - TS$$

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

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 $\Delta S > 0$

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

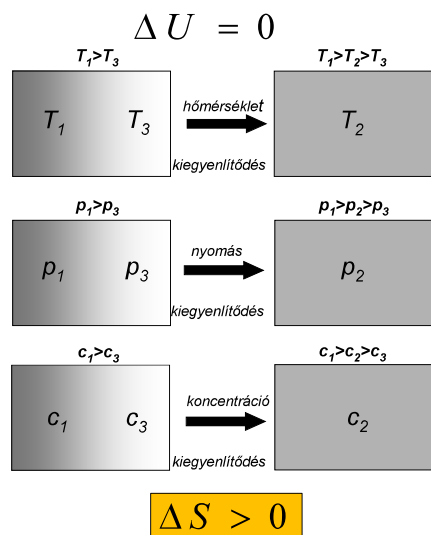
Izoterm rendszerben $\Delta F < 0$

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

Izoterm - izobár rendszerben

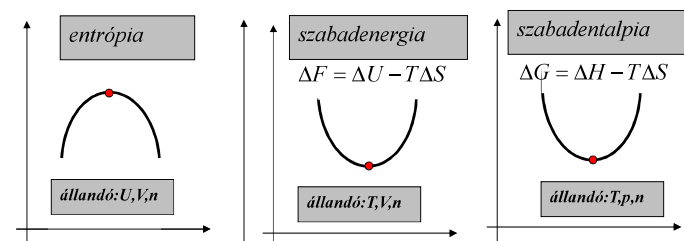
$$\Delta G < 0$$

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	$\Delta G < 0$



KÉMIAI ÉS BIOKÉMIAI REAKCIÓK HAJTÓEREJE

$$\Delta_r G = G_{\text{termékek}} - G_{\text{reaktánsok}} \quad \Delta_r G < 0$$

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

reakcióhő

reakcióentrópia

endoterm

exoterm

Molekuláris
rendezettség változása

bomlás

gyűrűképzés

$$\Delta_r S > 0$$

$$\Delta_r S < 0$$

