



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport



Biofizikai termodinamika

AZ ENERGIA BIOLÓGIAI HASZNOSÍTÁSÁNAK TUDOMÁNYA

Zrínyi Miklós

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

2018

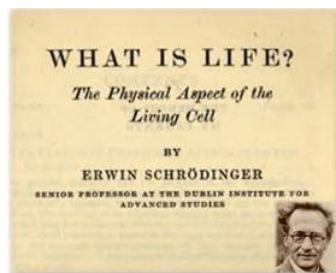


(A.L. Lavoisier 1743-1794)
(P.S. Laplace) 1749-1827

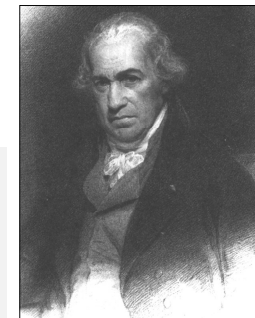
“...respiration is nothing
but a slow combustion of
carbon and hydrogen...”



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.

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 termodinamika mára már az igen változatos fizikai és kémiai
energetikai kölcsönhatások folytán fellépő **egyensúlyok** és
folyamatok általános tudományává vált.

A termodinamika elmélete **három tapasztalati megfigyelésen**,
un. **főtételen** nyugszik. Az első és második főtétel korlátokat szab
a lehetséges változásoknak, valamint irányt szab a spontán
folyamatoknak.

Sem az első, sem pedig a második főtétel nem bizonyítható,
érvényességükről nagyszámú tapasztalat győz meg bennünket.

Fenomenologikus- és statisztikus termodinamika

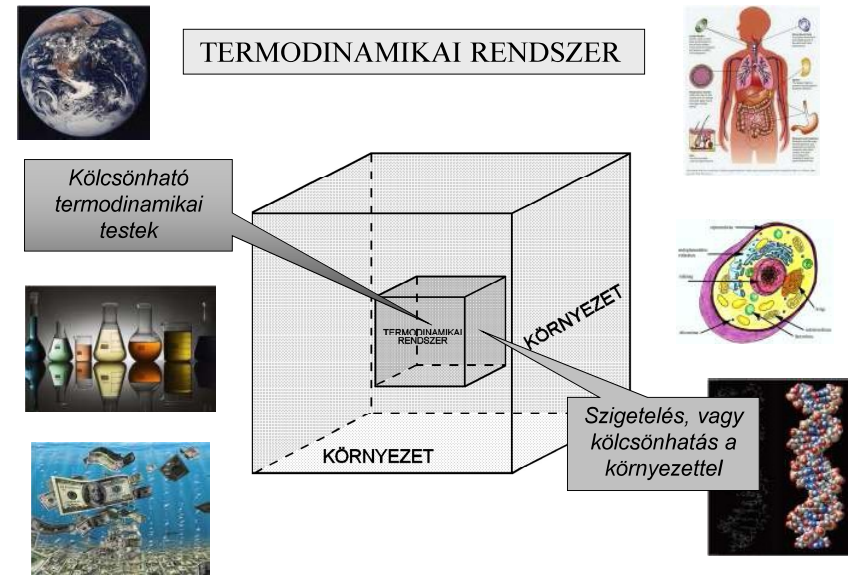
Fő feladata: a kölcsönhatások folytán fellépő változások és átalakulások

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

felderítése.

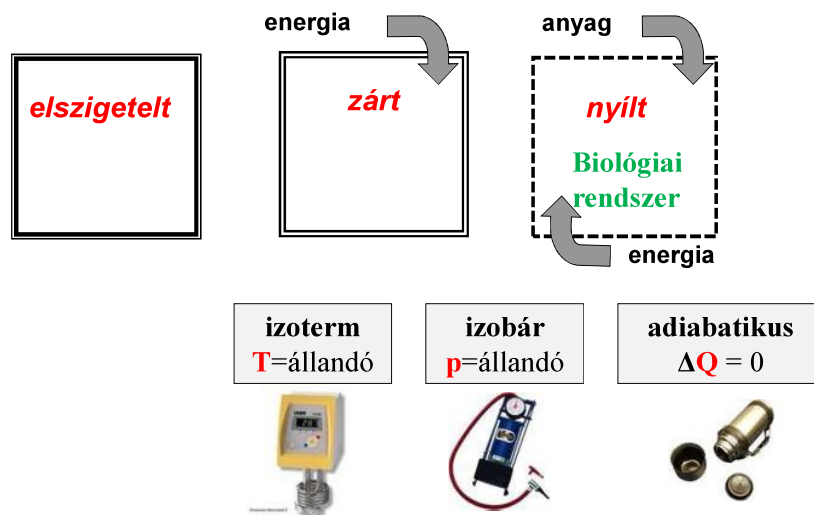
Törvényei általánosíthatók

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

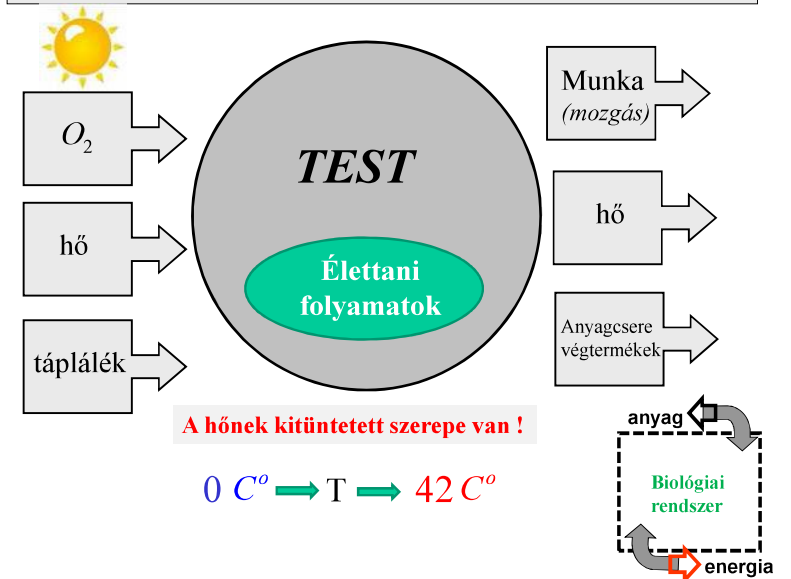


Sem a hőnek, sem a dinamikának nincs kitüntetett szerepe !

Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



HUMÁN BIOLÓGIA I 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.

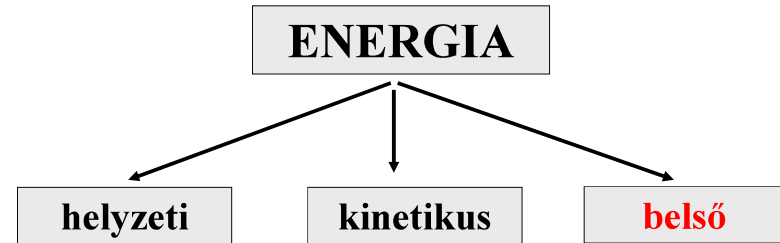


Rumford 1798-ban megfigyelte, hogy az ágyúcsövek fűrése hőkéltéssel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

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

Joule 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

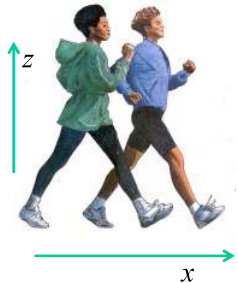
Helmholtz 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét



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

makroszkopikus test

A mozgás energiája



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

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

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

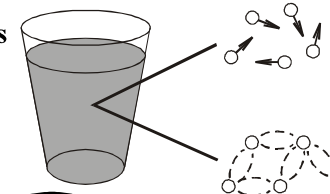
$$E_{kin}(t) + E_{pot}(t) = \text{állandó ?}$$

Teljes energiamérleg több tagból áll!

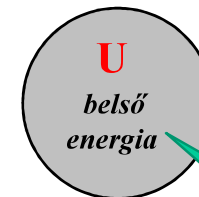
$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} + \dots + U$$

Belső energia

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

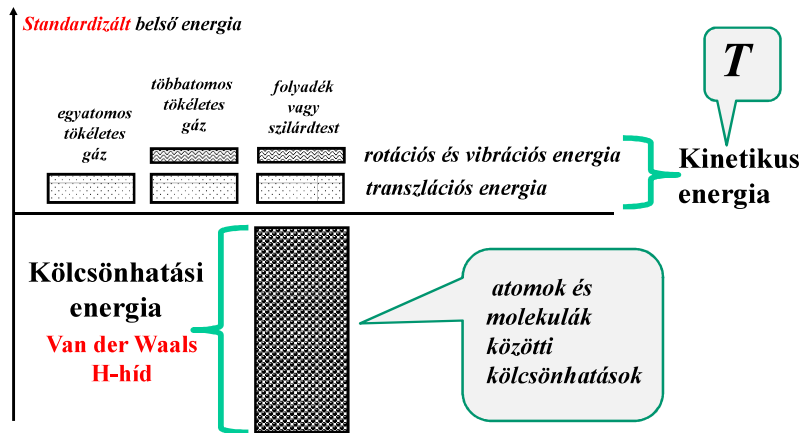


A molekuláris potenciális és kinetikus energia **része a belső energiának**



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

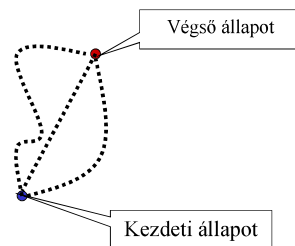
A belső energia járulékai azonos hőmérsékleten összehasonlítva



A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

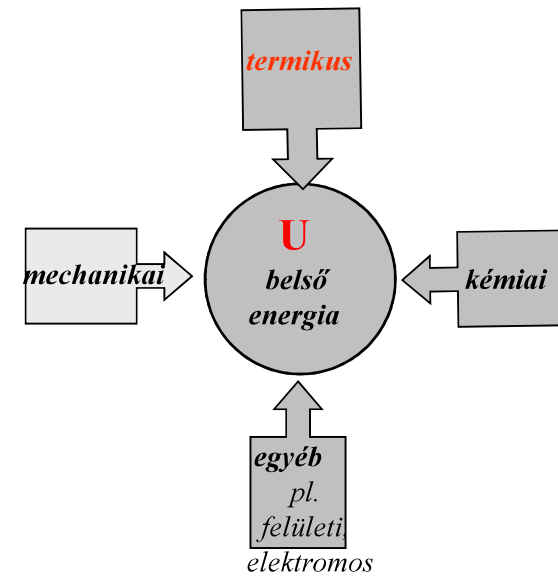
A belső energia **értékét nem ismerjük**.



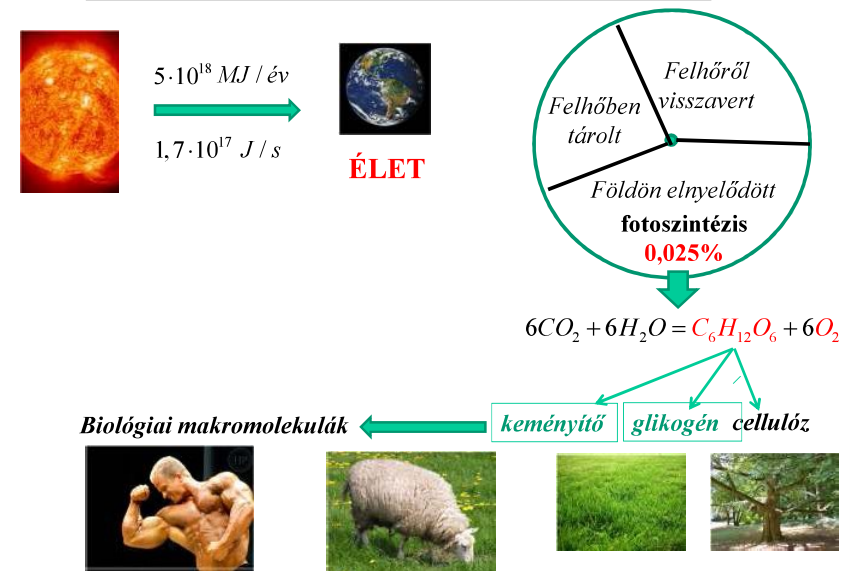
A belső energia megváltozik,

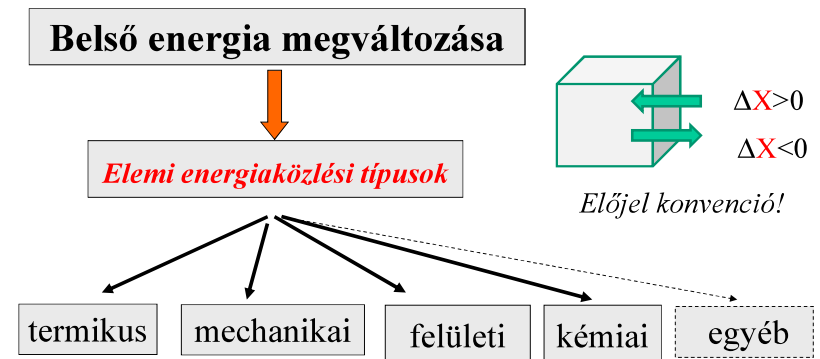
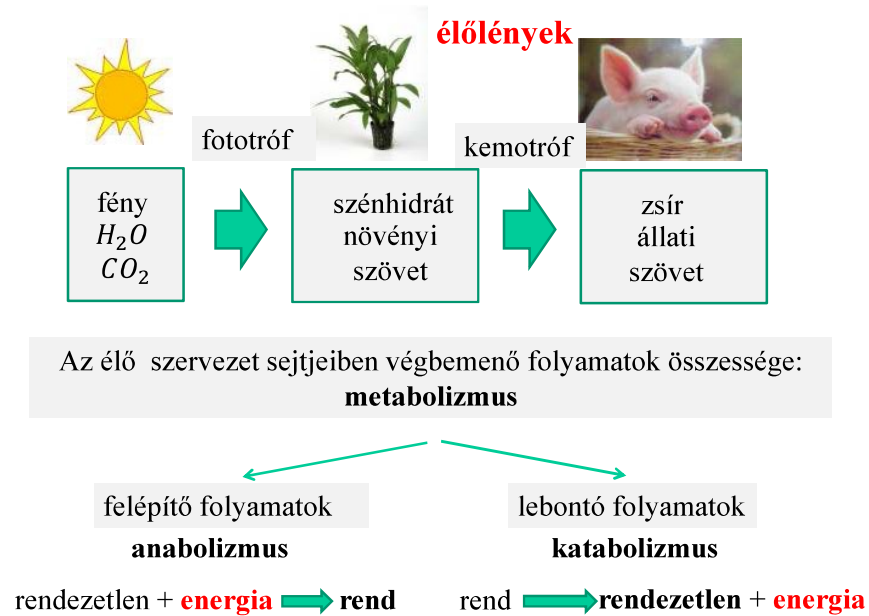
- amikor változik a hőmérséklet,
- amikor változik a molekuláris vagy halmaz szerkezet,
- amikor változnak az intermolekuláris kölcsönhatások,
- amikor valamelyik elektronpálya gerjesztett állapotba kerül.

A BELSŐ ENERGIA MEGVÁLTOZIK, HA....



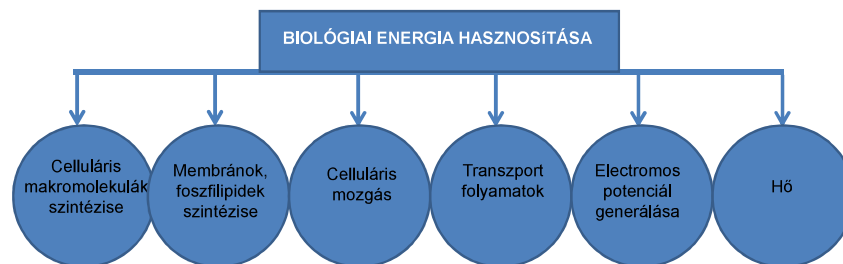
A nap a földi élet energiaforrása





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

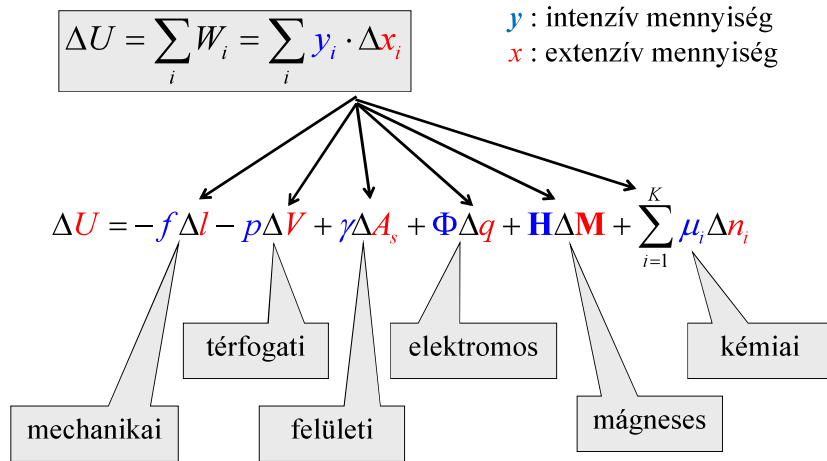
$$\Delta U = \Delta Q + \sum_i W_i$$



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

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

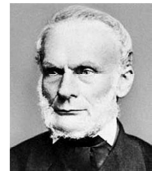
elemi energiacsere \rightarrow intenzív mennyiség \rightarrow extenzív mennyiség



És hol van a hőhatás ??? $y = T$ $x = ?$

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

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.



Rudolf Clausius
1822-1888

- 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

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.

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

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

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.

A bio-termodinamika I. főtétele

belső energia
megváltozása

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

metabolikus hő

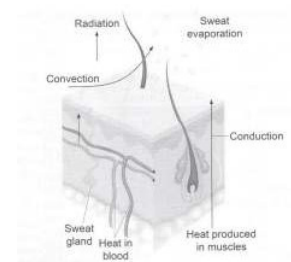
vesztés

bio-szintézis

mechanikai munka

külső

belső



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

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

$$\Delta U < 0$$



$$\Delta W_{kém} > 0$$

$$\Delta U > 0$$

Termikus kölcsönhatások jellemzői: a hőmérséklet és az entrópia

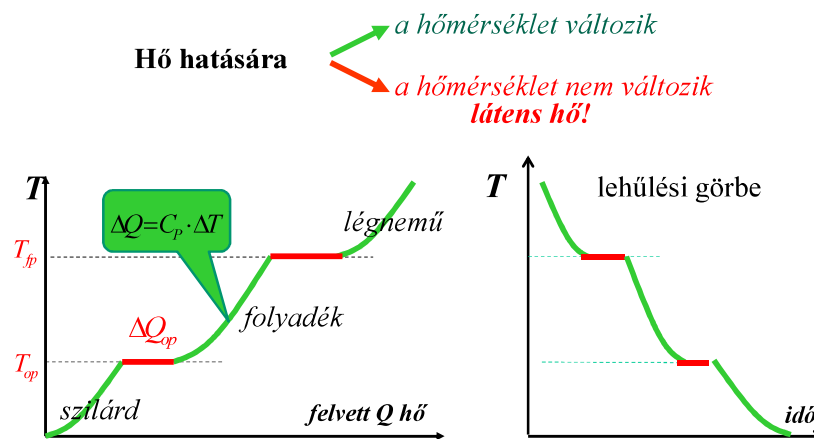
$$Q = T \Delta S$$

- 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.



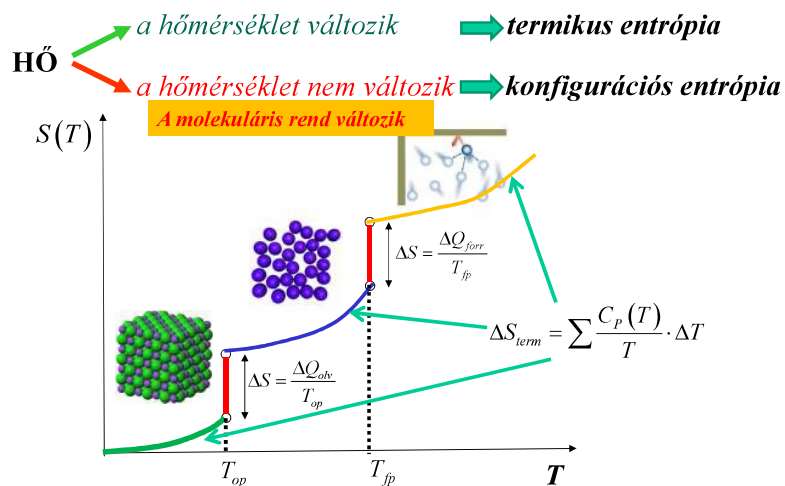
Az entrópiát a hőhatáson keresztül vezettük be, de... ..

Kétféle hőhatás



Kétféle hőhatás

Kétféle entrópia ?



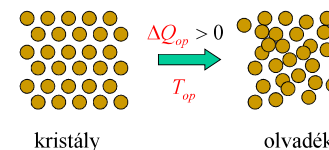
entrópia

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

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

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

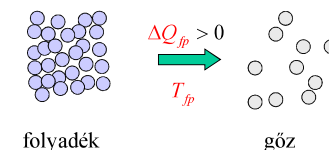
Olvasás:



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

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

Forrás:



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

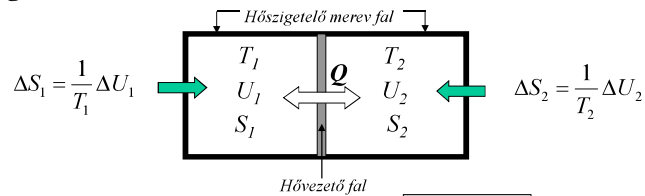
Az állandó hőmérsékleten lejátszódó (fázis)átalakulás során az **entrópia a rendezetlenség növekedésével együtt nő.**

Az entrópia a molekuláris rendezetlenség mértéke

Az entrópia **nem megmaradó** extenzív mennyiség!

Elszigetelt rendszer

Az energia megmaradó mennyiség



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

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

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

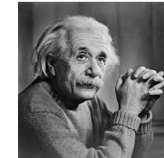
ha $T_2 < T_1$ akkor $\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} < 0$ és $\Delta U_1 < 0 \Rightarrow \Delta S > 0$

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 kiegyenlítés következtében a rendszer teljes entrópiája növekszik!

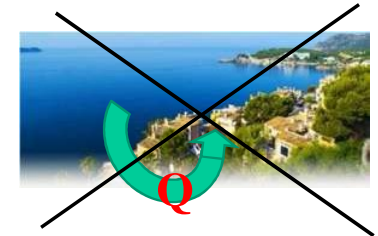
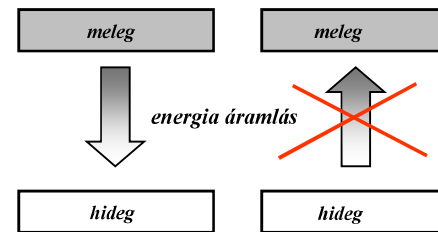
A termodinamika II. főtétele

Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó (kiegyenlítődési) folyamatok mindig entrópia növekedéssel járnak együtt!

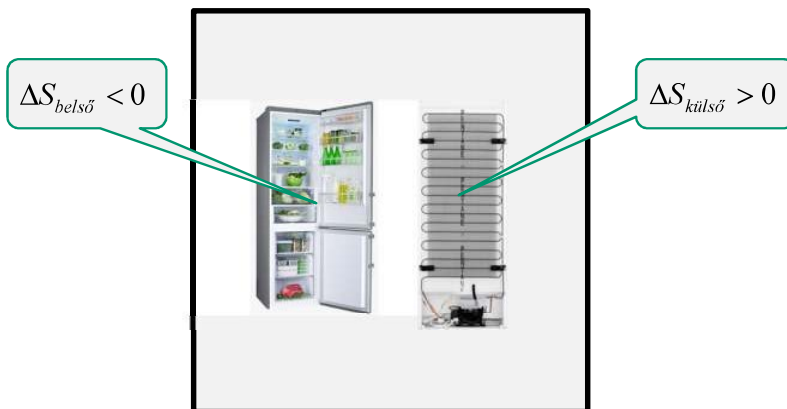


„az összes tudomány első törvénye”.

Meghatározza a folyamatok irányát



A hűtőszekrény és a II. főtétel



$$\Delta S = \Delta S_{\text{belső}} + \Delta S_{\text{külső}} > 0$$

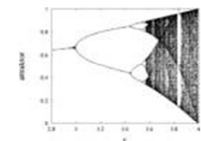
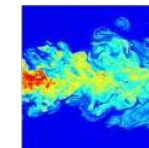
Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó folyamatok során az entrópia növekszik.

Entrópia a rendezetlenség mértéke.



evolúció
morfo-genézis

hőhalál, káosz
termodinamika II. főtétele



$$x_{i+1} = r \cdot x_i (1 - x_i)$$

Az evolúció elmélete, amely a fejlődés, a növekvő rend és komplexitás folyamatát tartja meghatározónak, látszólag ellentmond a II. főtételeknek.

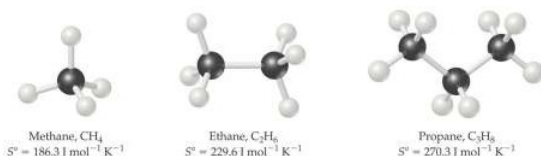
Ez az ellentmondás **látszólagos**, mert az élő biológiai anyag egyre több és változatosabb struktúrába rendeződése **valóban az entrópia csökkenésével jár együtt**.

Ugyanakkor a környezetbe az életfolyamatokkal juttatott hő, a kilelegzett levegő molekuláinak mozgása, az izzadság és egyéb salakanyagok mind növelik az entrópiát, nagyobb mértékben, mint a csökkenés.

Összességében az élő rendszer és a környezetének az entrópiája a II. főtételeknek megfelelően növekszik. *Az életfolyamatok*, - amelyek (részben) *az életre jellemző entrópia csökkentő folyamatok összességéből állnak – árát a környezet entrópia növekedése fedezi.*

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

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. főtétel lehetővé teszi **abszolút entrópia skála** bevezetését

energia

entrópia

megmaradó

nem megmaradó

változása ismert

absz. értéke ismert

TD I. főtétele

TD II. főtétele

TD III.. 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:

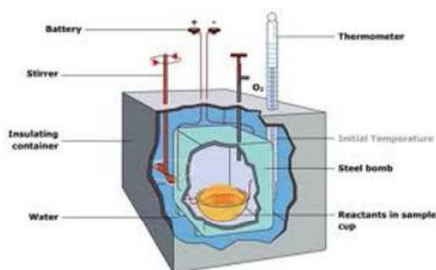
ENTALPIA

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgálunk

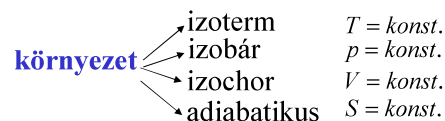
$$H = U + pV$$

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

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



Környezeti hatások



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: **A szabadenergia**

Izoterm-izobár eset: **G szabadentalpia**

SZABADENERGIA

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgálunk

$$A = U - TS$$

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

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

SZABADENTALPIA

$$G = H - TS$$

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

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

Elszigetelt rendszerben a folyamatok természetes iránya az entrópia növekedés.

Mit mond a II. főtétel **nyílt rendszerek** folyamatainak irányára?

A termodinamikai rendszer kiválasztásában - a praktikusság figyelembe vételével - önkényesen járhatunk el.

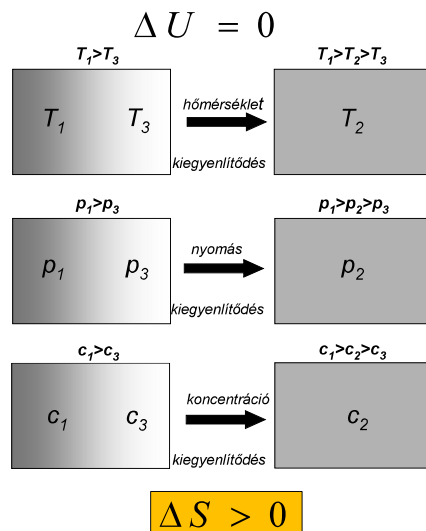


A vizsgált objektumot és a környezetet együtt tekinthetjük olyan rendszernek, amit a világ többi részétől elszigetelt. Ekkor az ilyen „elszigetelt rendszerre” alkalmazhatjuk a II. főtételt.

T állandó  p állandó

A vizsgált „rendszer” entrópiájának II. főtétel szerinti növekedése, ekvivalens az izoterm-izobár objektum szabadentalpiájának csökkenésével.

Elszigetelt rendszerben önként végbemenő folyamatok.



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.

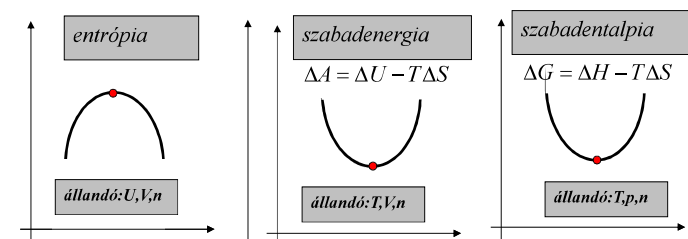
Folyamatok iránya Elszigetelt rendszerben $\Delta S > 0$

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

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

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	$\Delta S > 0$
$A(T, V, n)$	termikus	minimum	$\Delta A < 0$
$G(T, p, n)$	Mechanikai és termikus	minimum	$\Delta G < 0$



Entrópia növekedéssel járó folyamatok



Entrópia a rendezetlenség mértéke?

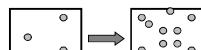
IGEN!

Boltzmann összefüggés:

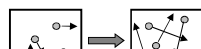
$$S = k_B \ln \Omega$$

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

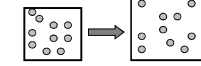
termodinamikai valószínűség: $\Omega \gg 1$



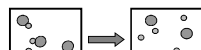
részecskeszám
növelése



hőmérséklet
növelése



térfogat növelése



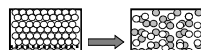
bomlási folyamat
disszociáció



makromolekula
gombolyodása



olvadás,
forrás



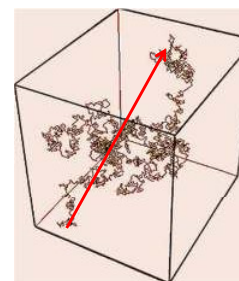
elegyedés

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

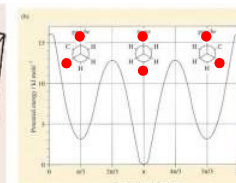
példa:

makroállapot: láncvégtávolság

mikroállapot: lehetséges konformációk száma



gombolyag, g



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

$$\Omega_g = 3^{10000}$$

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

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

$$S = k_B \ln \Omega$$

nyújtott, ny



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

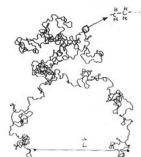
$$\Omega_{ny} = 1$$

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

$$S_{ny} = 0$$

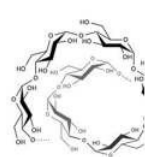
Térszerkezet és konformációs entrópia

konstitúció - konfiguráció - konformáció



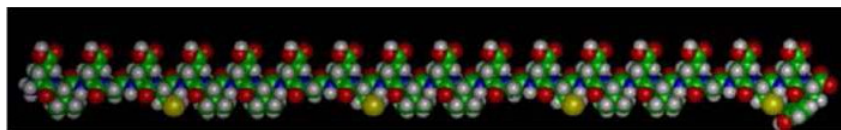
Statistikus gombolyag

Nagy konformációs entrópia



Szabályos térszerkezet

Jóval kisebb konformációs entrópia



$$\Omega = 1$$

$$S_{konf} = 0$$

Entrópikus
hajtóerő

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

Molekuláris
köölcsönhatások

Hidrofób kölcsönhatás
Makromolekulák térszerkezete
Makromolekulák rugalmassága
Oldatok tulajdonsága

KÉMIAI ÉS BIOKÉMIAI REAKCIÓK HAJTÓEREJE

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

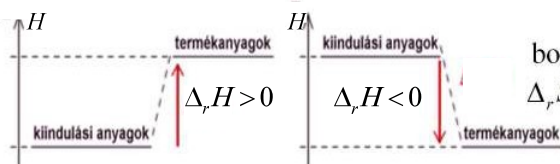
$$\Delta_r G < 0$$

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

reakcióhő

endoterm

exoterm



reakcióentrópia

Molekuláris
rendezettség változása

bomlás

gyűrűképzés

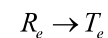
$$\Delta_r S > 0$$

$$\Delta_r S < 0$$

Reaktív rendszerek termodinamikája

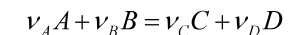
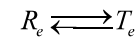
Kémiai átalakulás

$$\Delta_r G < 0$$



Kémiai egyensúly

$$\Delta_r G = 0$$



R_e

T_e

F

G

