



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport



Biofizikai termodinamika (Bio-termodinamika, vagy bioenergetika)

Az energia biológiai hasznosításának tudománya.

Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja
mikloszrinyi@gmail.com

2018

Néhány jellemző tulajdonság

Technikai anyag



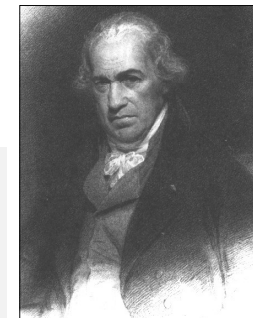
Élő anyag

monolit
kemény
merev
száraz
állandóság
korrózió, károsodás
passzív
mérnöki struktúrák
elektronok
változatos energiaforrások
termikusan ellenálló
folyamatos energia ellátás
pusztulás

hierarchikus
lágy
rugalmas
nedves
folytonos megújulás
öngyógyulás
alkalmazkodó képesség
önszerveződő struktúrák
ionok
ATP
hőmérséklet érzékeny
szakaszos energia ellátás
szaporodás



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



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.

A bio-termodinamika úttörői

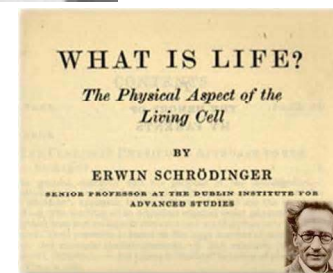


(A.L. Lavoisier 1743-1794)
(P.S. Laplace)1749-1827)

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



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



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

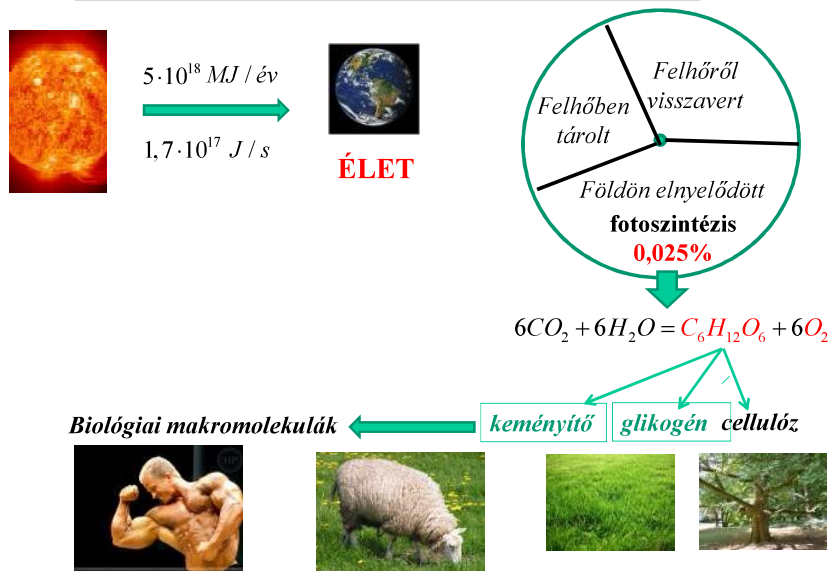
felderítése.

Törvényei általánosíthatók

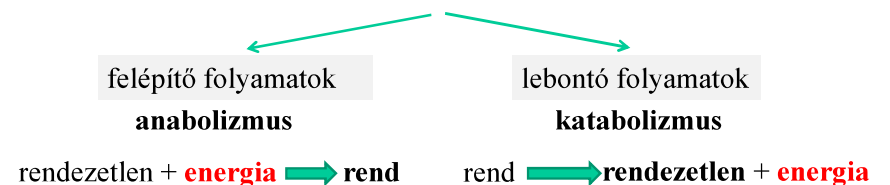
biológiai-, társadalmi-, gazdasági-, pénzügyi- és egyéb... rendszerekre.

Honnan van a hasznosítható energia ?

A nap a földi élet energiaforrása

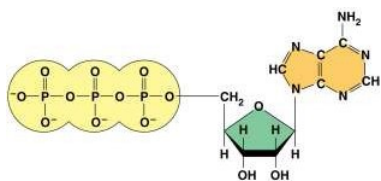
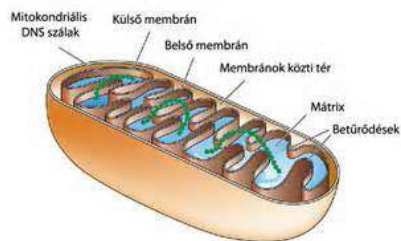


Az élő szervezet sejtjeiben végbemenő folyamatok összessége:
metabolizmus



Mitochondrium: a biológiai erőmű

az ATP gyár

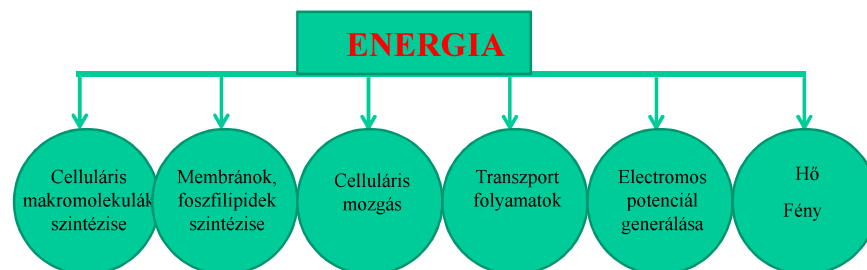
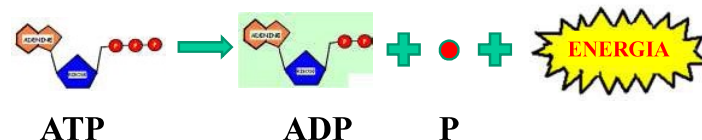


Több lépéses
anaerob
oxidáció

glükóz

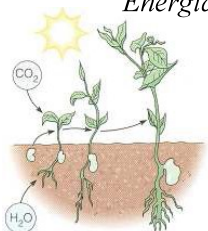
ATP

5 – 10 % energia veszteség
(feces és urin)



Az energia biológiai hasznosítása

Energia : munkavégző képesség ?



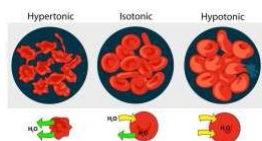
szintézis



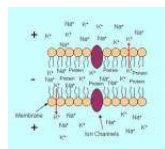
fizikai munka



izom munka



ozmotikus munka



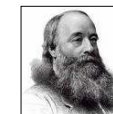
elektrokémiai
munka



fotokémiai
munka



Az energiamegmaradás tétele



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



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

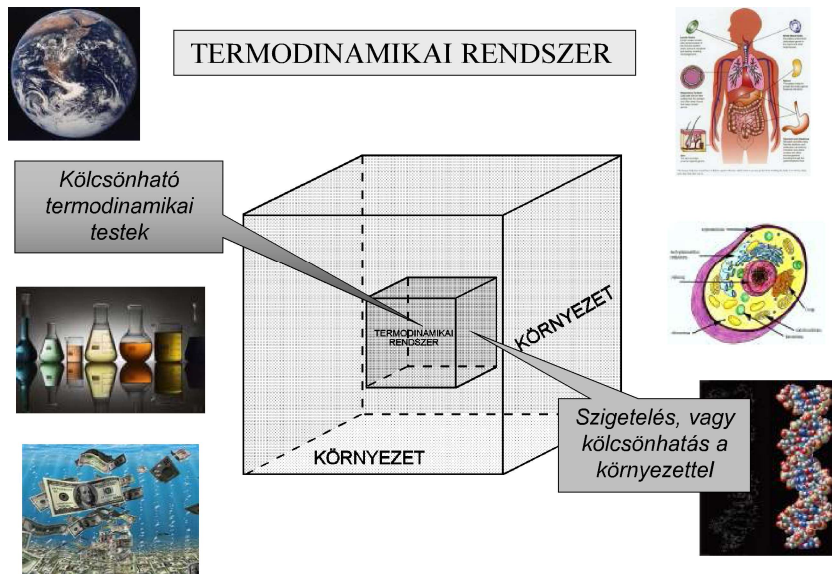


Rumford 1798-ban megfigyelte, hogy az ágyúcsövek fűrése hőkéltéssel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

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

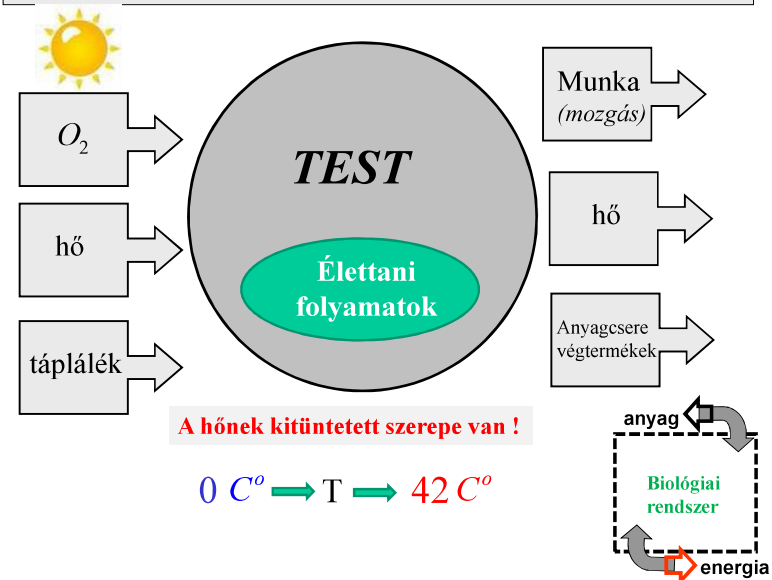
Joule 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

Helmholtz 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét

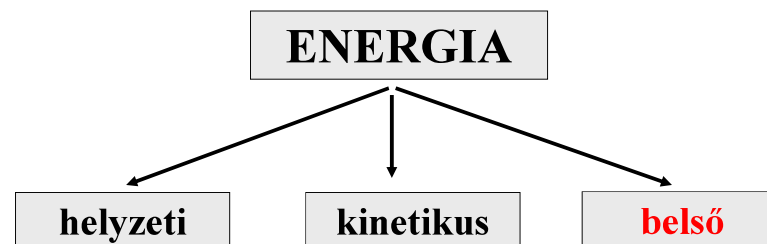
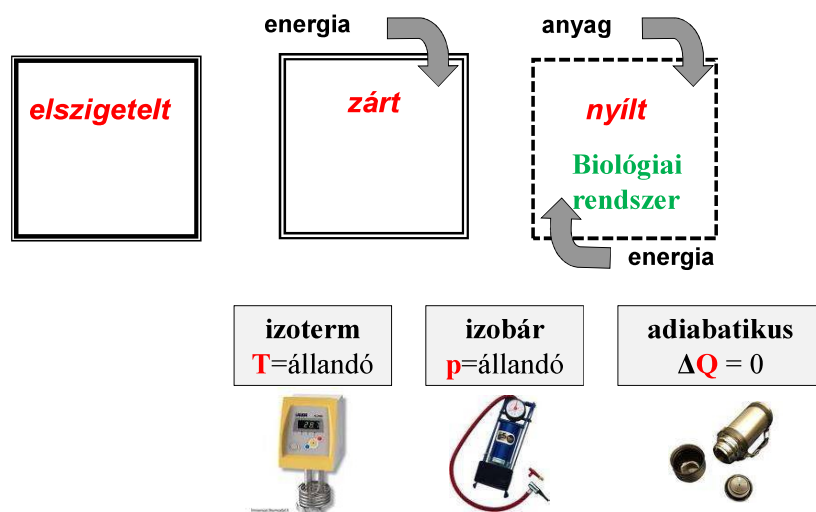


Sem a hőnek, sem a dinamikának nincs kitüntetett szerepe !

HUMÁN BIOLÓGIA I TERMODINAMIKAI RENDSZER

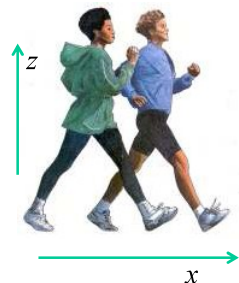


Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



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

makroszkopikus test



A mozgás energiája

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

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

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

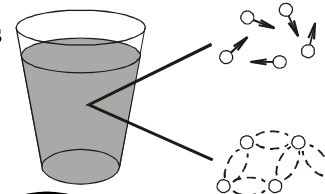
$$E_{kin}(t) + E_{pot}(t) = \text{állandó ?}$$

Teljes energiamérleg több tagból áll!

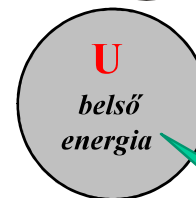
$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} + \dots + U$$

Belső energia

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

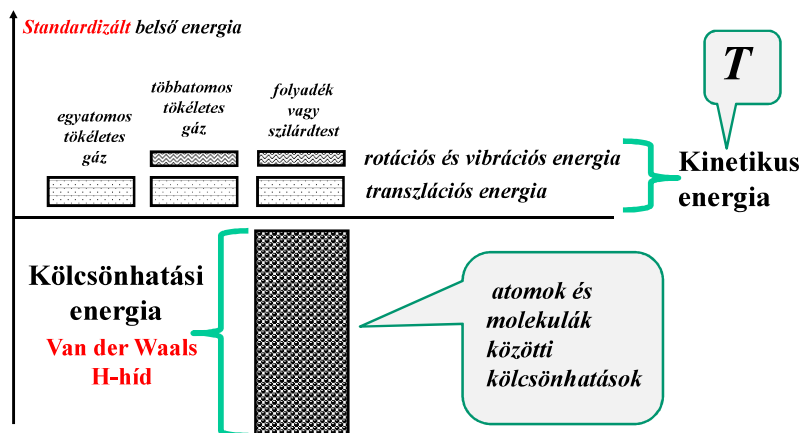


A molekuláris potenciális és kinetikus energia **része a belső energiának**



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

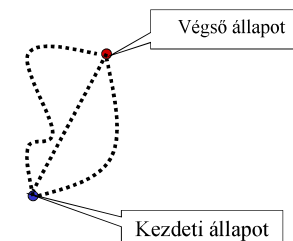
A belső energia járulékai azonos hőmérsékleten összehasonlítva



A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

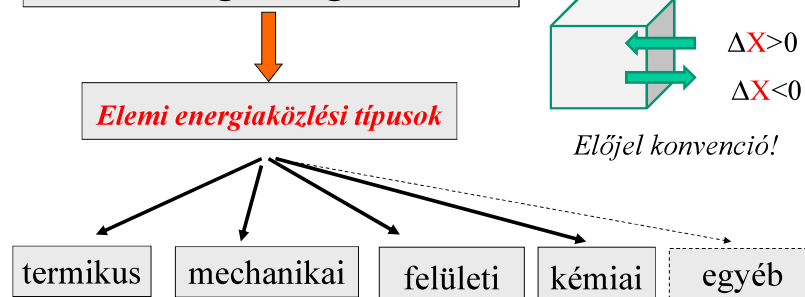
A belső energia **értékét nem ismerjük**.



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.

Belső energia megváltozása



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

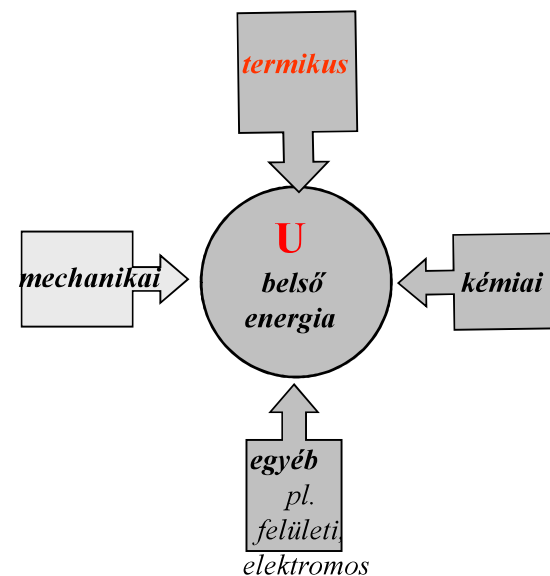
$$dU = dQ + \sum_i dW_i$$

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 ↑ extenzív mennyiség
↑ intenzív mennyiség

A BELSŐ ENERGIA MEGVÁLTOZIK, HA....



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

y : intenzív mennyiség
 x : extenzív mennyiség

$$dU = -f dl - p dV + \gamma dA_s + \Phi dq + \mathbf{H} d\mathbf{M} + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

mechanikai térfogati felületi elektromos mágneses kémiai

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

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

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 $dU_Q = dQ = TdS$

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

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

kémiai potenciál

entrópia



Rudolf Clausius
1822-1888

A termodinamika I. főtétele

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

Az **energiamegmaradás** törvényének legáltalánosabb megfogalmazása.

$$dU = dQ + dW_{\text{mech}} + dW_{\text{kém}} + \dots + dW_i$$

$$dW_{\text{mech}} = dU - dQ - \sum_i dW_i$$

Egy termodinamikai rendszer akkor képes munkavégzésre ($dW_{\text{mech}} < 0$), ha a belső energiáját csökkenti ($dU < 0$), vagy ha környezetéből hőt von el ($dQ > 0$), vagy más formában energiát ($dW_i > 0$) vesz fel.

A bio-termodinamika I. főtétele

belső energia
megváltozása

$$dU = dQ + dW_{\text{mech}} + dW_{\text{kém}}$$

metabolikus hő

vesztés

bio-szintézis

mechanikai munka

külső

belső



$$dW_{\text{mech}} < 0$$

$$dW_{\text{term}} < 0$$

$$dU < 0$$



$$dW_{\text{kém}} > 0$$

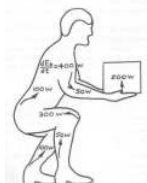
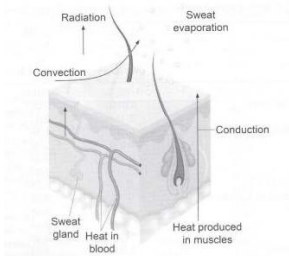
$$dU > 0$$

Termikus kölcsönhatások jellemzői: a

hőmérséklet és az **entrópia**

$$dQ = TdS$$

- 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.

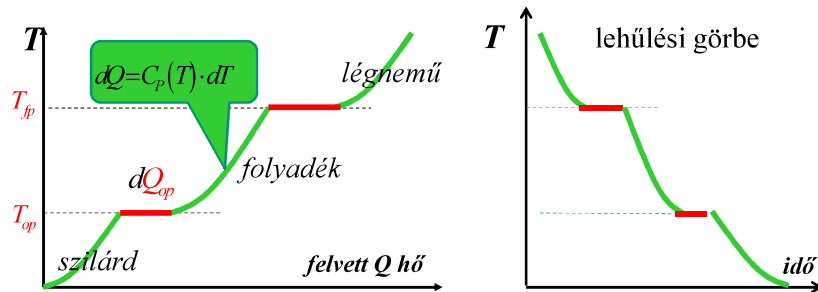


Az entrópiát a hőhatáson keresztül vezettük be, de... ..

Kétféle hőhatás

Hő hatására

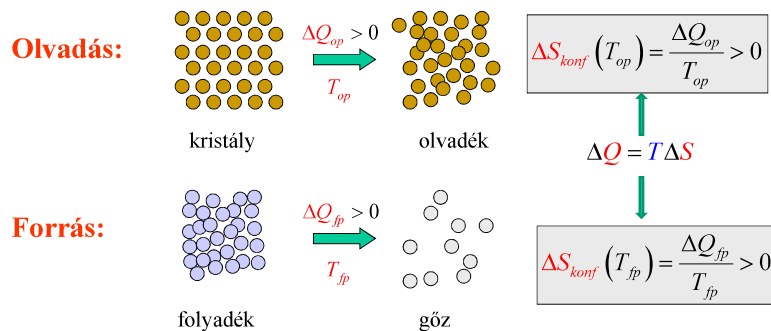
- a hőmérséklet változik
- a hőmérséklet nem változik
látens hő!



entrópia

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

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

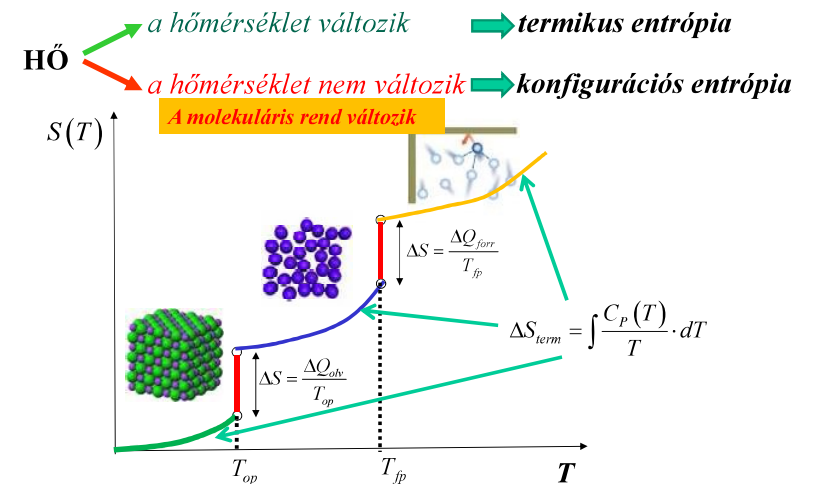


Az állandó hőmérsékleten lejátszódó (fázis)átalakulás során az **entrópia a rendezetlenség növekedésével együtt nő.**

Az entrópia a molekuláris rendezetlenség mértéke

Kétféle hőhatás

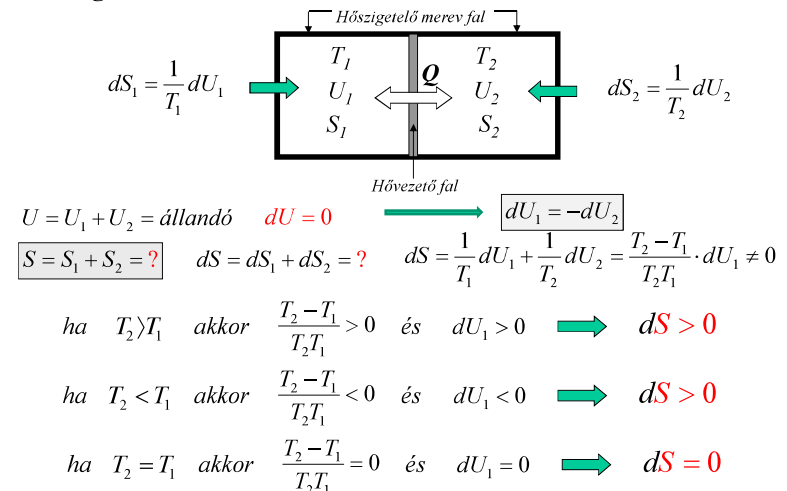
Kétféle entrópia ?



Az entrópia *nem* megmaradó extenzív mennyiség!

Elszigetelt rendszer

Az energia megmaradó mennyiség



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 :

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

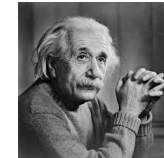
ha $p_1 < p_2$ akkor $\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} < 0$ és $dV_1 < 0$ $\Rightarrow dS > 0$

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

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

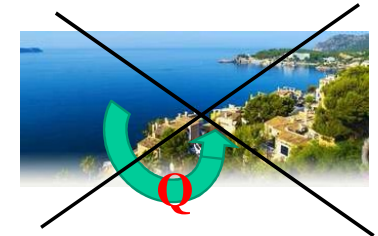
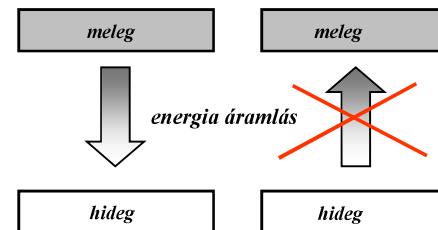
A termodinamika II. főtétele

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



„az összes tudomány első törvénye”.

Meghatározza a folyamatok irányát



A hűtőszekrény és a II. főtétel

$$\Delta S_{\text{belső}} < 0$$



$$\Delta S_{\text{külső}} > 0$$

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

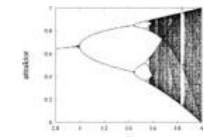
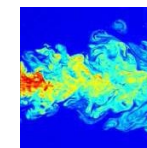
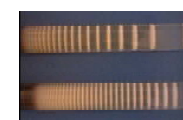
Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó folyamatok során az entrópia növekszik.

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.

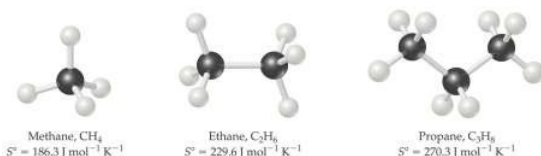
Ez az ellentmondás **látszólagos**, mert az élő biológiai anyag egyre több és változatosabb struktúrába rendeződése **valóban az entrópia csökkenésével jár együtt**.

Ugyanakkor a környezetbe az életfolyamatokkal juttatott hő, a kilélegzett 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

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad \rightarrow \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum \mu_i dn_i$$

Legyenek a megmaradó mennyiségek a független változók!

hőhatás



Az entrópia változik

entrópia változás

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

Entrópia növekedéssel járó folyamatok



Entrópia a rendezetlenség mértéke?

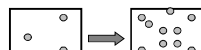
IGEN!

Boltzmann összefüggés:

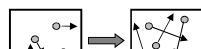
$$S = k_B \ln \Omega$$

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

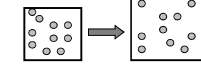
termodinamikai valószínűség: $\Omega \gg 1$



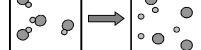
részecskeszám
növelése



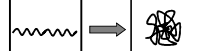
hőmérséklet
növelése



térfogat növelése



bomlási folyamat
disszociáció



makromolekula
gombolyodása



olvadás,
forrás



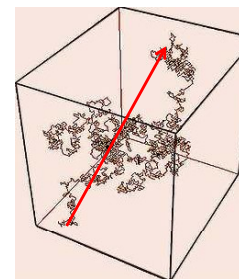
elegyedés

Az Ω **termodinamikai valószínűség** megadja az adott **makroállapot**hoz tartozó **mikroállapotok** számát.

példa:

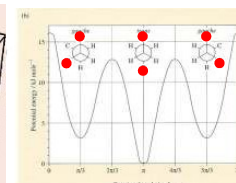
makroállapot: láncvégtávolság

mikroállapot: lehetséges konformációk száma



gombolyag, g

$$S = k_B \ln \Omega$$



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

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

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

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

nyújtott, ny



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

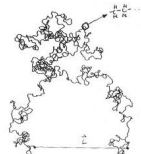
$$\Omega_{ny} = 1$$

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

$$S_{ny} = 0$$

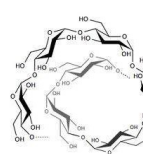
Térszerkezet és konformációs entrópia

konstitúció - konfiguráció - konformáció



Statistikus gombolyag

Nagy konformációs entrópia

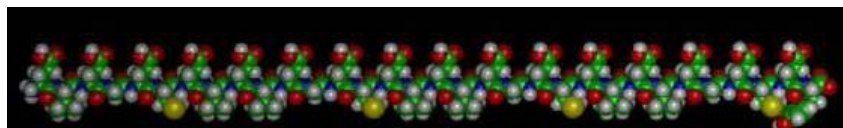


Szabályos térszerkezet

Jóval kisebb konformációs entrópia



VISSZA A TERMODINAMIKÁHOZ



$$\Omega = 1$$



$$S_{konf} = 0$$

$$\text{de } S_{term} \gg 0$$

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

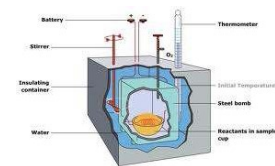
$$dU = TdS - pdV \quad \text{ha } p=\text{állandó, akkor } dU = TdS - d(pV)$$

$$dU + d(pV) = d(U + pV) = T\Delta S$$

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

$$H = U + pV$$

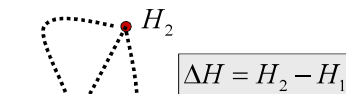
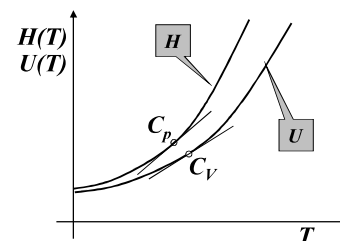
A **H** entalpia az **U** belső energiának izobár hőközléssel hasznosítható része.



$$H = U + pV$$

Az entalpia **extenzív** mennyiség.

Az entalpia **állapotfüggvény**.



Hess tétel!
A termokémia főtétele.

Nem függ tehát a reakcióhő nagysága a részfolyamatok sorrendjétől

A szabadenergia

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást vizsgáljunk

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

$$dF = dU - d(TS) = -pdV = dW_{\text{mech}} \leftarrow \text{mechanikai munka}$$

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

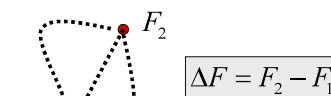
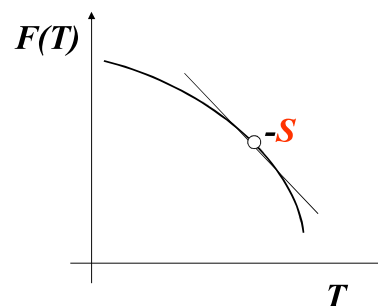
$$F = U - TS$$

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

$$F = U - TS$$

A szabadenergia **extenzív** mennyiség.

A szabadenergia **állapotfüggvény**.



A szabadenergia **nem megmaradó** mennyiség!

A szabadentalpia

Termikus, mechanikai és kémiai kölcsönhatásokat vizsgáljunk

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

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

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

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

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

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

$$G = H - TS$$

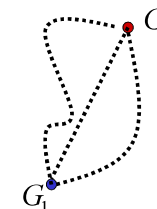
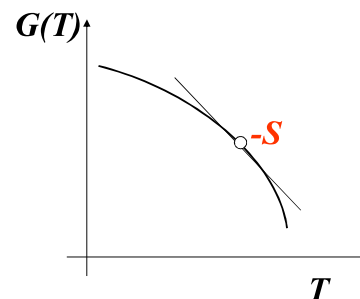
A G szabadentalpia az U belső energiának kémiai folyamatokkal hasznosítható része.

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!

A termodinamika II. főtétele alapján a biológiai energia két formája

A kémiai szerkezettől függő energia

Rendezettségben tárolt energia

ΔH
gyengébb

dominál

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

ΔS

Hidrofób kölcsönhatás
Makromolekulák térszerkezete
Makromolekulák rugalmassága
Oldatok tulajdonsága

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

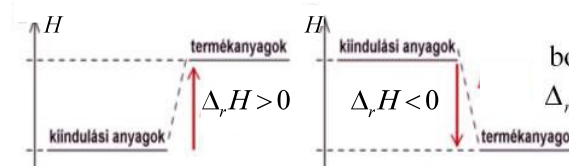
endoterm

exoterm

Molekuláris
rendezettség változása

bomlás
 $\Delta_r S > 0$

gyűrűképzés
 $\Delta_r S < 0$



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.

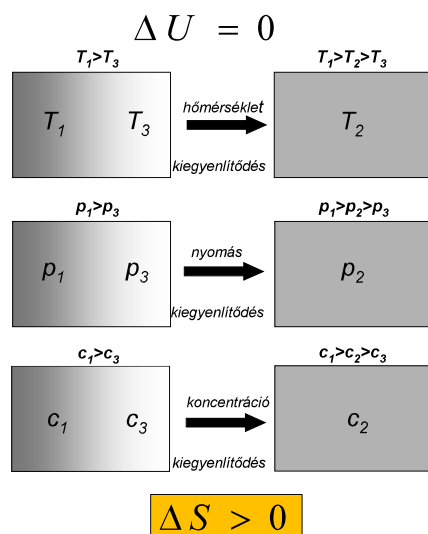


A vizsgált objektumot és a környezetet együtt tekinthetjük olyan rendszernek, amit a világ többi részétől elszigetelt. Ekkor az ilyen „elszigetelt rendszerre” alkalmazhatjuk a II. főtételt.

T állandó p állandó

A vizsgált „rendszer +környezet” 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.

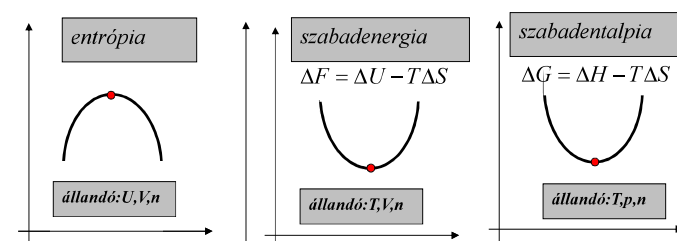
Folyamatok iránya Elszigetelt rendszerben $\Delta S > 0$

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

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

A termodinamikai egyensúly feltétele

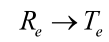
karakterisztikus függvény	környezeti kölcsönhatás	az egyensúlyhoz tartozó szélsőérték	önként lejátszódó folyamat során
$S(U, V, n)$	elszigetelt	maximum	$\Delta S > 0$
$F(T, V, n)$	termikus	minimum	$\Delta F < 0$
$G(T, p, n)$	Mechanikai és termikus	minimum	$\Delta G < 0$



Reaktív rendszerek termodinamikája

Kémiai átalakulás

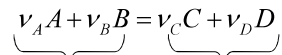
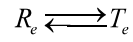
$$\Delta_r G < 0$$



F

Kémiai egyensúly

$$\Delta_r G = 0$$



R_e

T_e

G

