



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport

Lágy Anyagok
Laboratóriuma

**Biofizikai termodinamika
(Bio-termodinamika, vagy bioenergetika)**

Az energia biológiai hasznosításának tudománya.

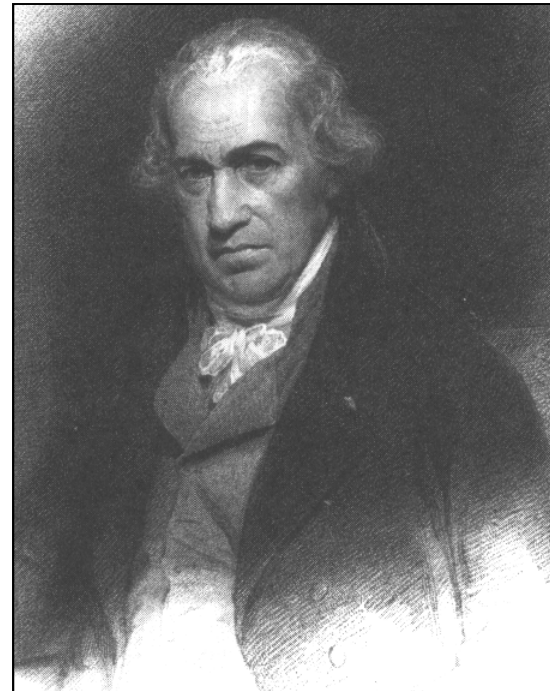
Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja

mikloszrinyi@gmail.com



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



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 bio-termodinamika úttörői

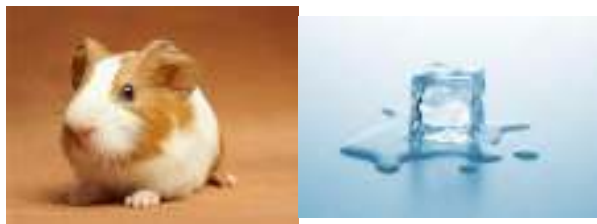
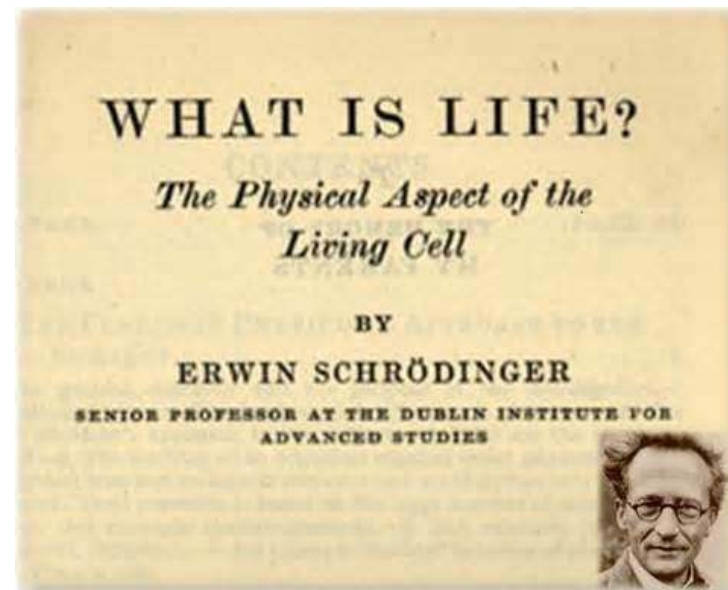


(A.L. Lavoisier 1743-1794)
(P.S. Laplace)1749-1827)

“...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**

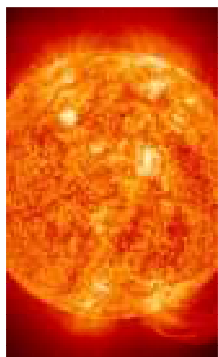
felderítése.

Törvényei általánosíthatók

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

Honnan van a hasznosítható energia ?

A nap a földi élet energiaforrása



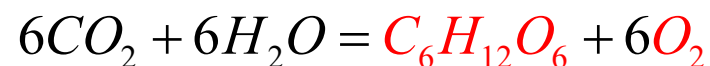
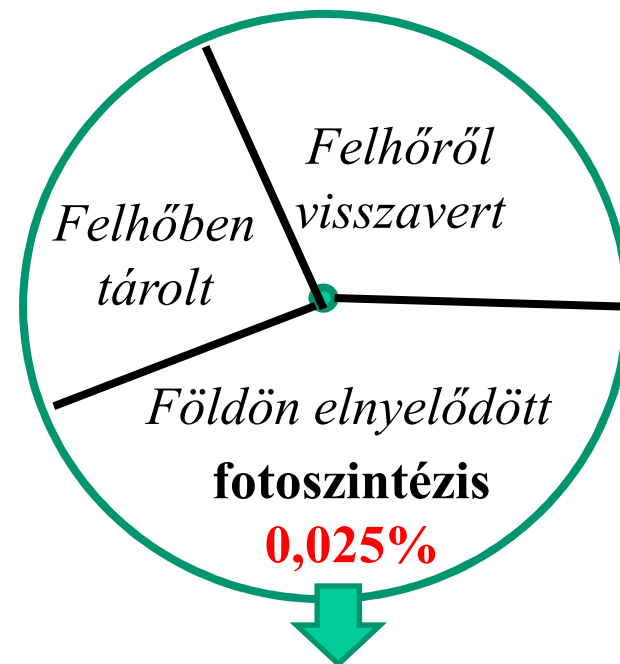
$5 \cdot 10^{18} \text{ MJ / év}$



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



ÉLET



Biológiai makromolekulák



keményítő

glikogén

cellulóz





fototróf



élőlények



kemotróf

fény
 H_2O
 CO_2



szénhidrát
növényi
szövet



zsír
állati
szövet

Az élő szervezet sejtjeiben végbemenő folyamatok összessége:
metabolizmus

felépítő folyamatok

anabolizmus

lebontó folyamatok

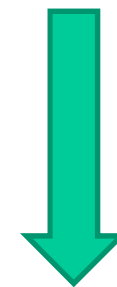
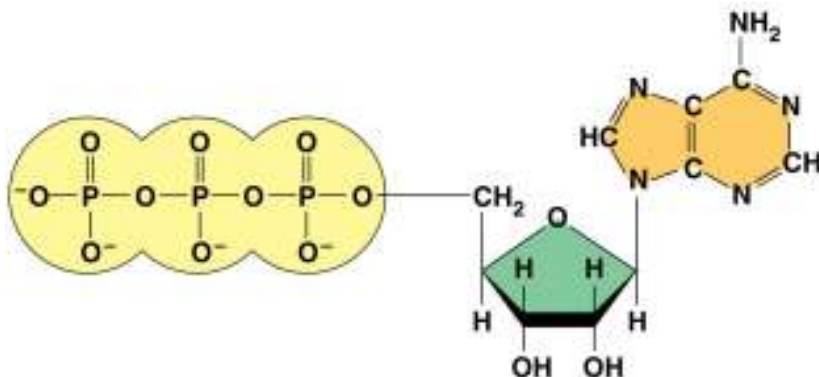
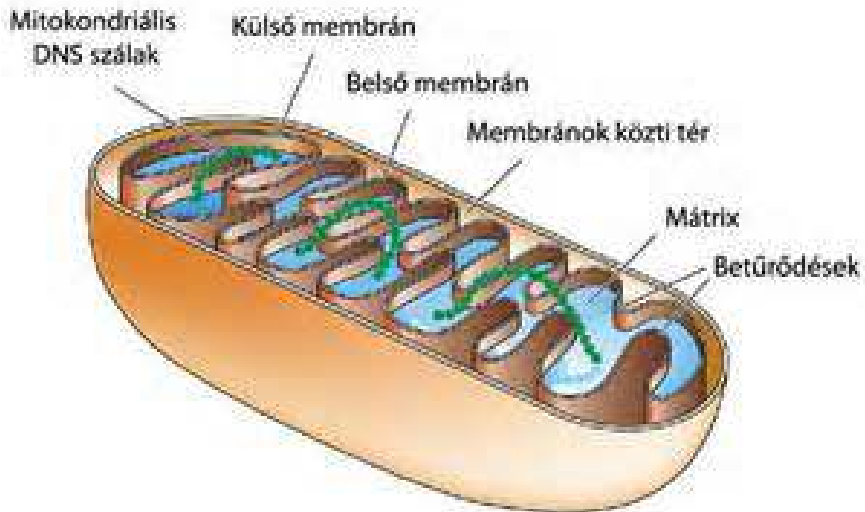
katabolizmus

rendezetlen + **energia** → **rend**

rend → **rendezetlen** + **energia**

Mitokondrium: a biológiai erőmű

az ATP gyár



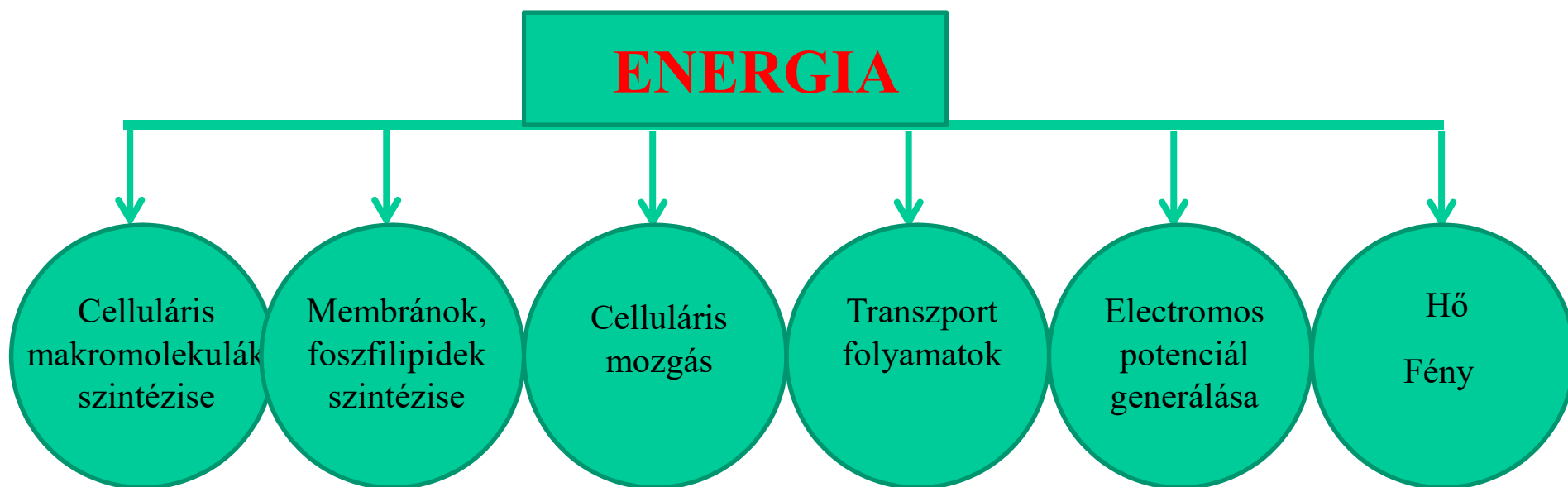
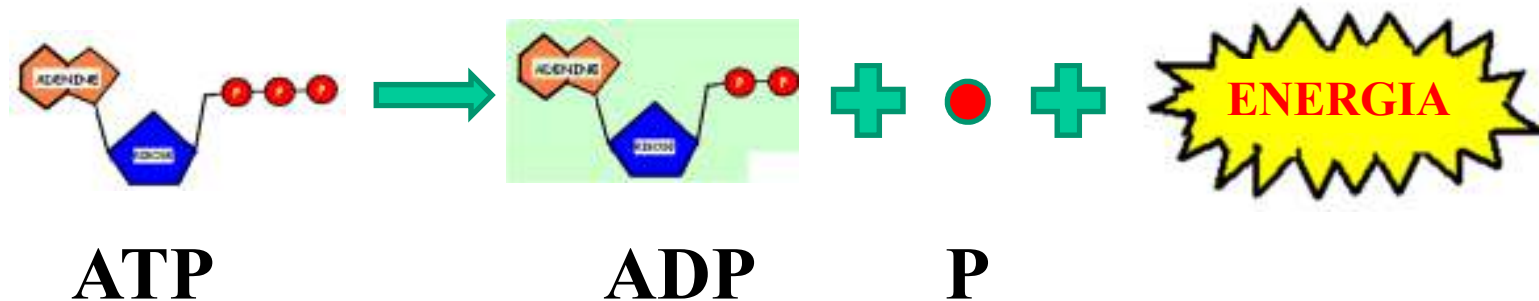
Több lépéses
anaerob
oxidáció

glükóz



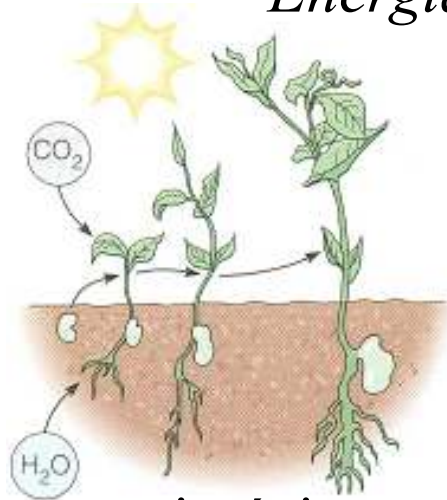
ATP

*5 – 10 % energia veszteség
(feces és urin)*



Az energia biológiai hasznosítása

Energia : munkavégző képesség ?



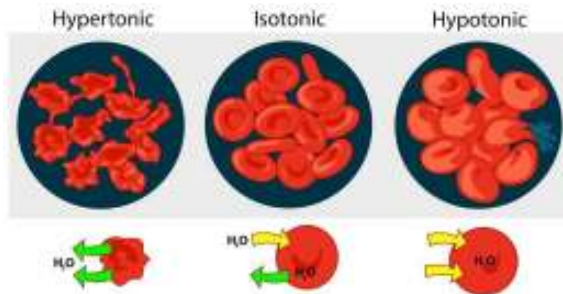
szintézis



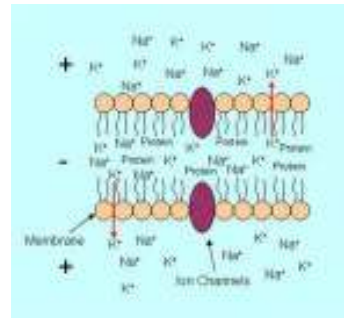
fizikai munka



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 hőkeltéssel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

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

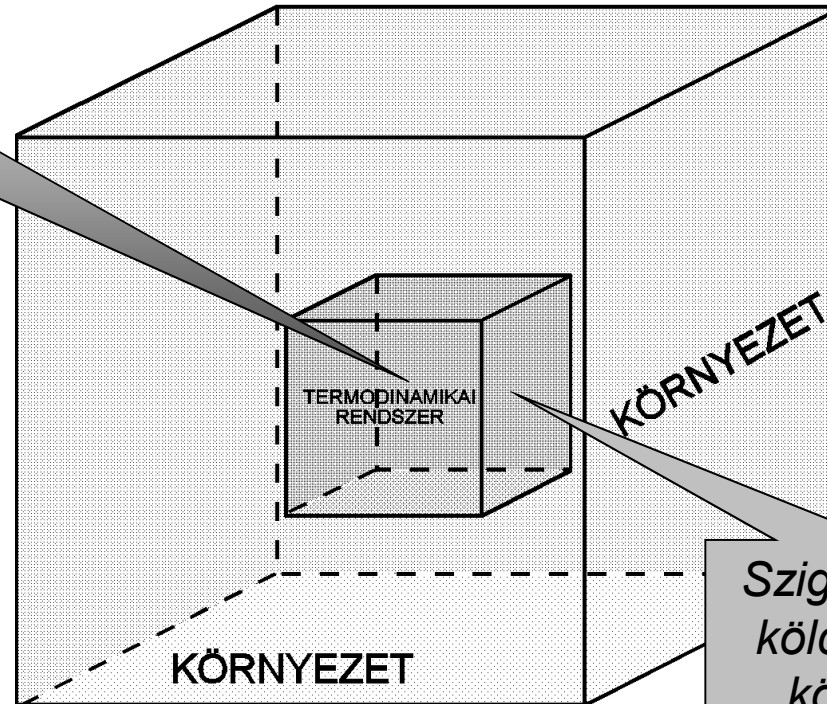
Joule 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

Helmholtz 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét

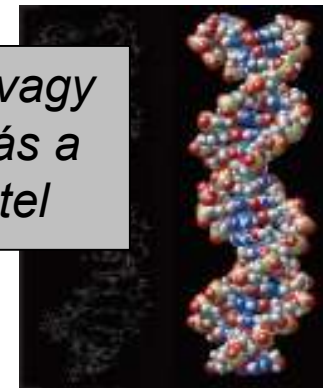
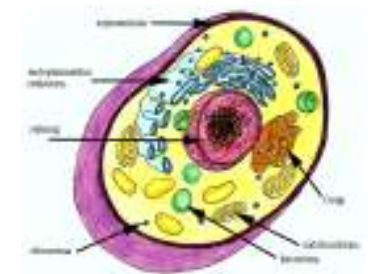
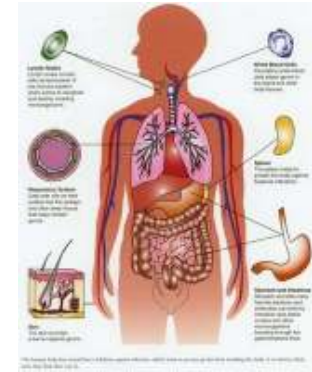


TERMODINAMIKAI RENDSZER

*Kölcsönható
termodinamikai
testek*

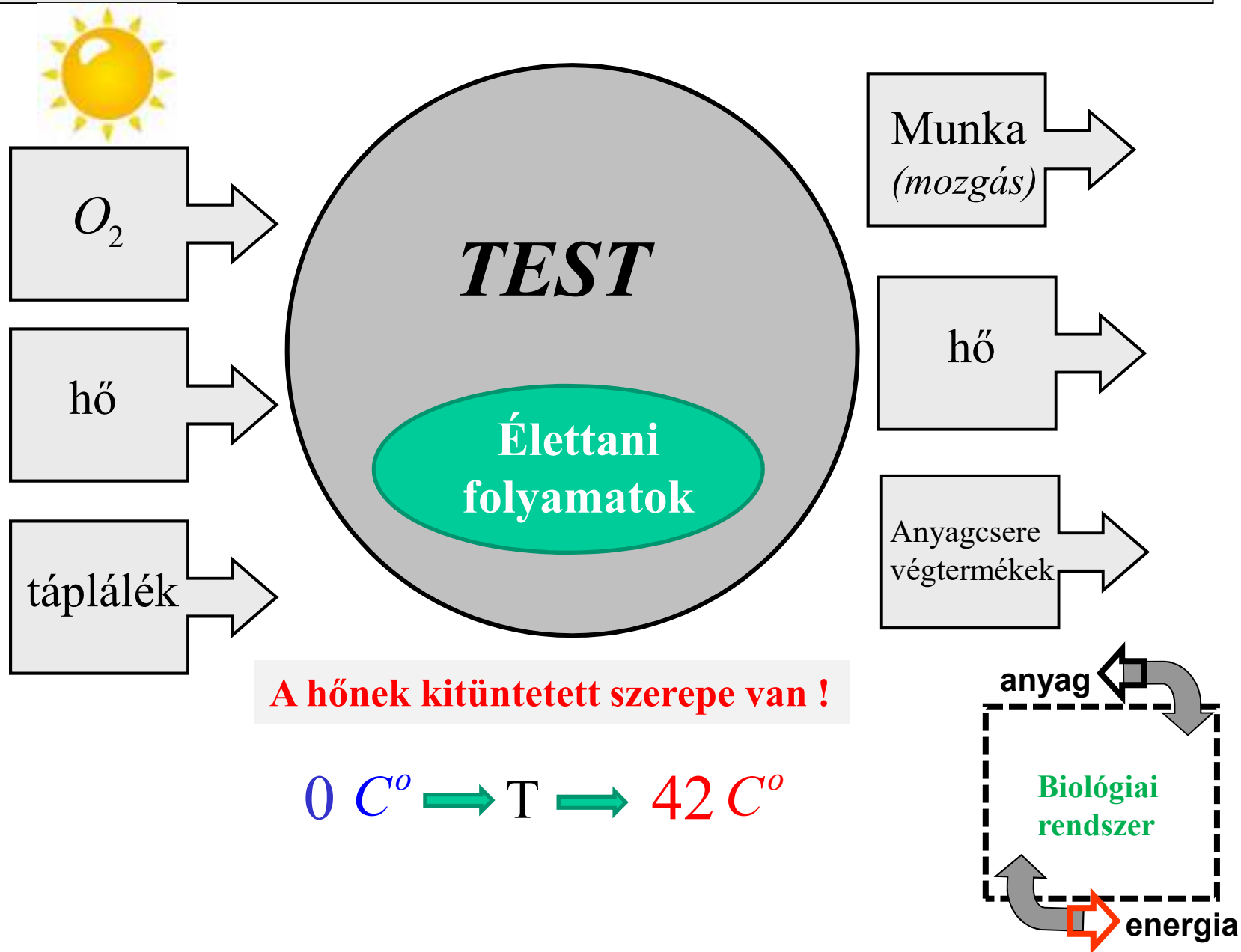


*Szigetelés, vagy
kölcsönhatás a
környezettel*

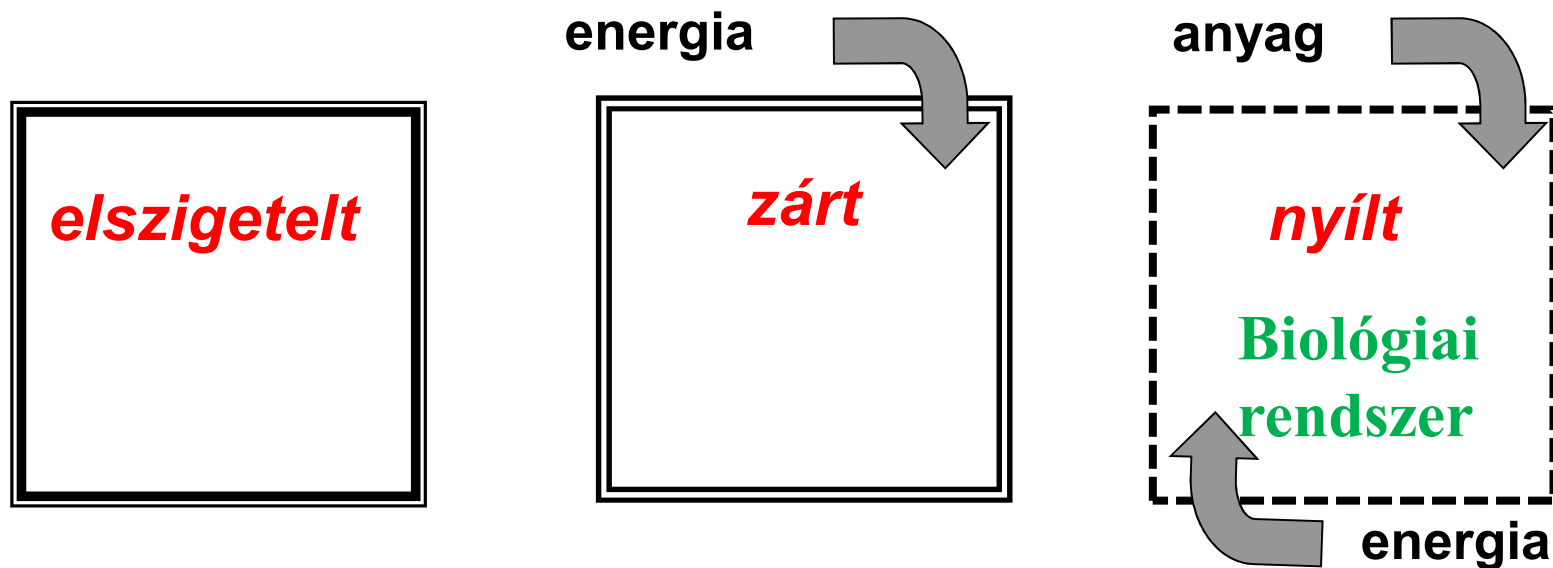


Sem a hőnek, sem a dinamikának nincs kitüntetett szerepe !

HUMÁN BIOLÓGIA I TERMODINAMIKAI RENDSZER



Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



izoterm
T=állandó



izobár
p=állandó



adiabatikus
 $\Delta Q = 0$



ENERGIA

```
graph TD; A[ENERGIA] --> B[helyzeti]; A --> C[kinetikus]; A --> D[belső];
```

helyzeti

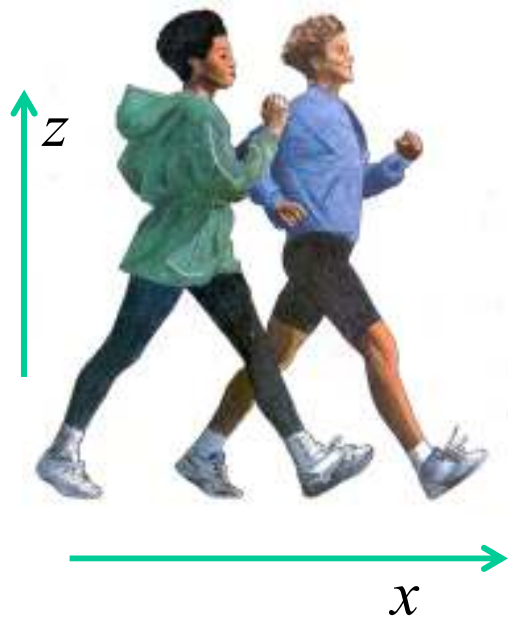
kinetikus

belső

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

makroszkopikus test

A mozgás energiája



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

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

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

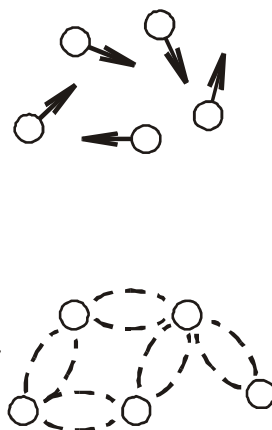
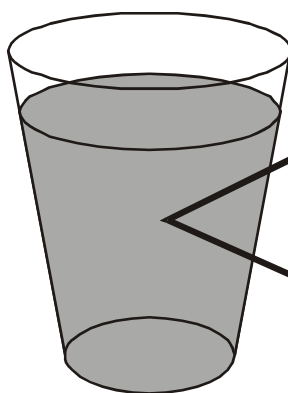
$$E_{kin}(t) + E_{pot}(t) = \text{állandó ?}$$

Teljes energiamérleg több tagból áll!

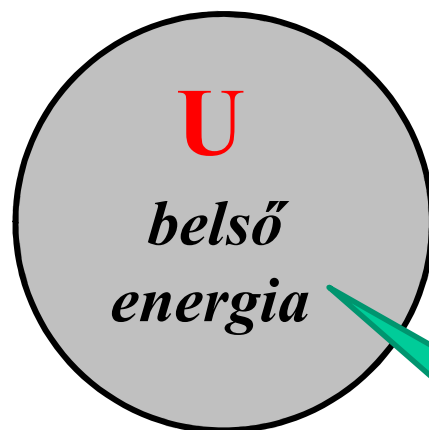
$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} + \dots + U$$

Belső
energia

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

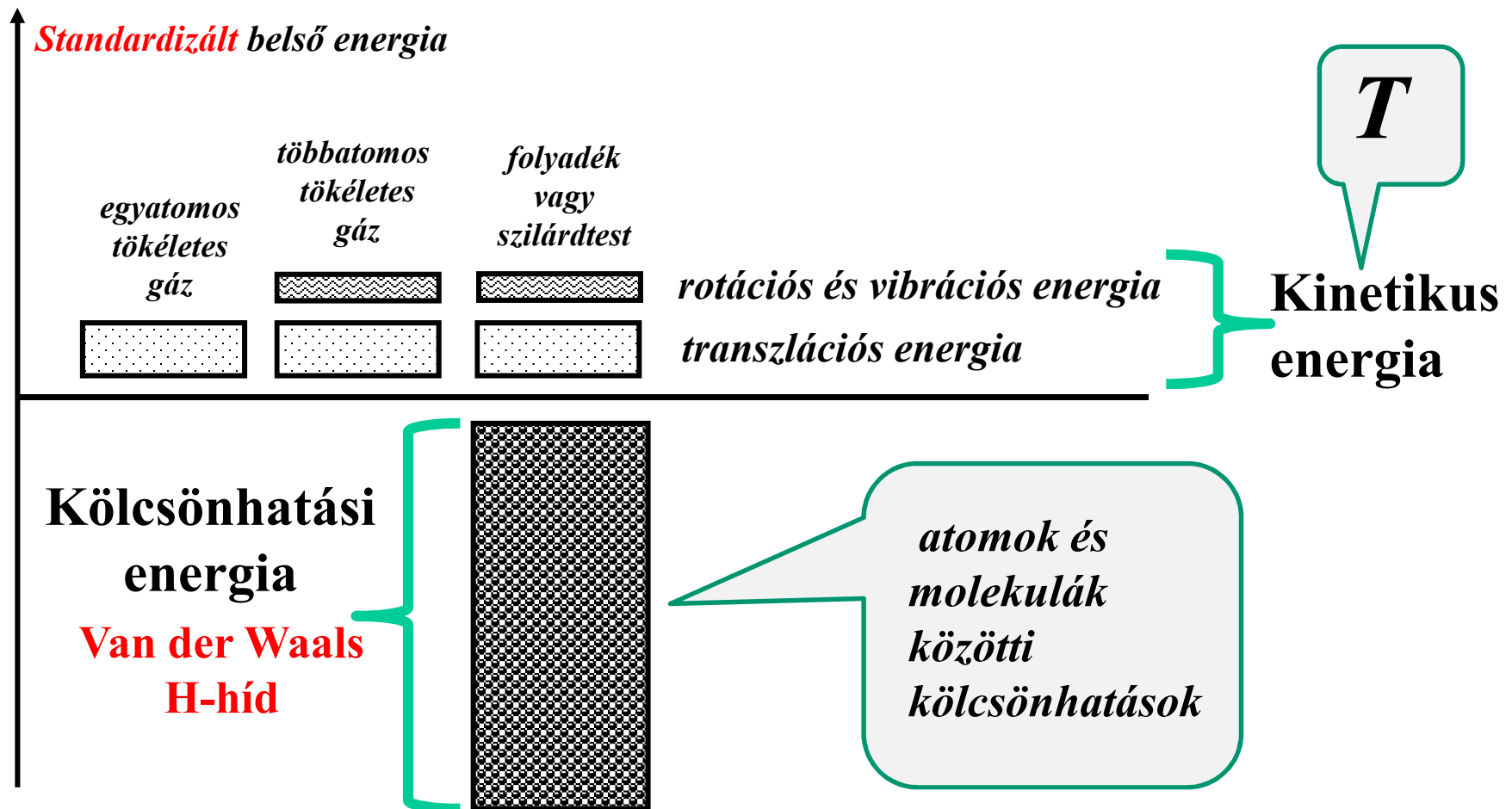


A molekuláris
potenciális és
kinetikus energia
**része a belső
energiának**



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

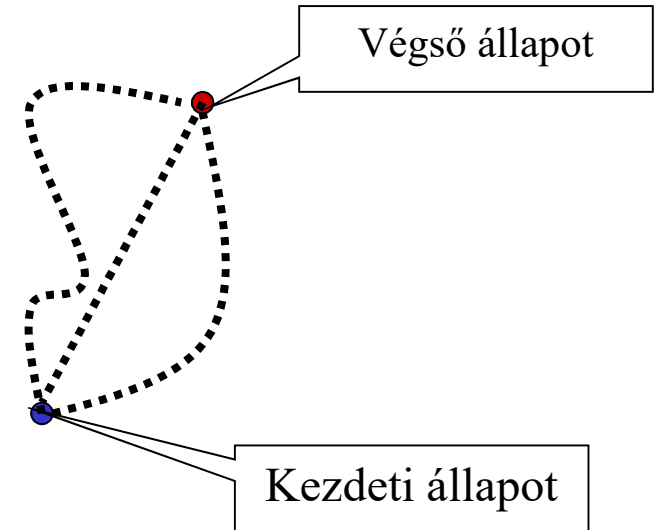
A belső energia járulékai azonos hőmérsékleten összehasonlítva



A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

A belső energia **értékét nem ismerjük**.



A belső energia megváltozik,

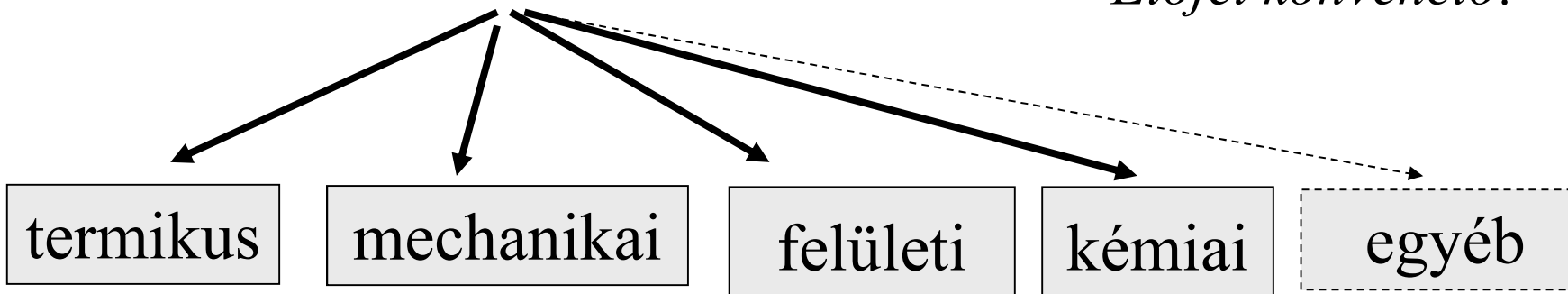
- amikor változik a hőmérséklet,
- amikor változik a molekuláris vagy halmaz szerkezet,
- amikor változnak az intermolekuláris kölcsönhatások,
- amikor valamelyik elektronpálya gerjesztett állapotba kerül.

Belső energia megváltozása

Elemi energiaközlési típusok



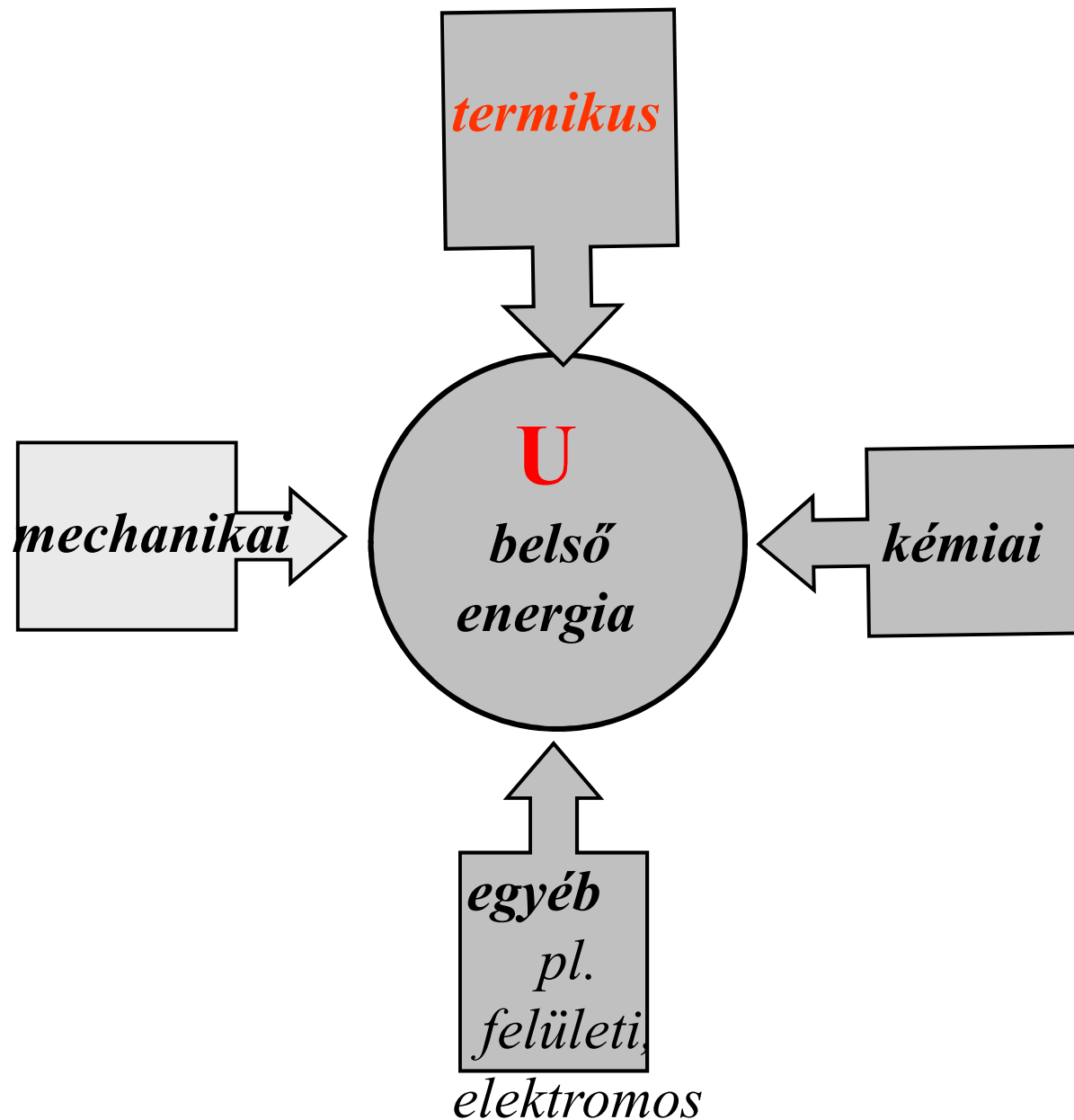
Előjel konvenció!



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

$$dU = dQ + \sum_i dW_i$$

A BELSŐ ENERGIA MEGVÁLTOZIK, HA....



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

The diagram illustrates the relationship between intensive and extensive quantities in thermodynamics. At the top, a gray box contains the equation $dW_i = y_i \cdot dx_i$. Below this box, three arrows point upwards to specific parts of the equation: a green arrow points to dW_i (labeled 'elemi energiacsere'), a blue arrow points to y_i (labeled 'intenzív mennyiség'), and a red arrow points to dx_i (labeled 'extenzív mennyiség').

$$dW_i = y_i \cdot dx_i$$

elemi energiacsere intenzív mennyiség extenzív mennyiség

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

y : intenzív mennyiség
 x : extenzív mennyiség

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

mechanikai

térfogati

felületi

elektromos

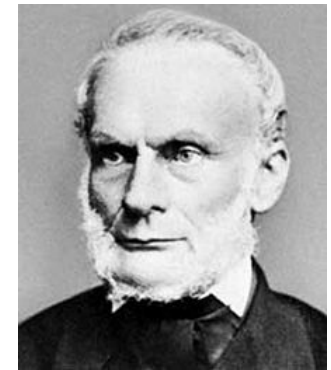
mágneses

kémiai

És hol van a hőhatás ???

$y = T$ $x = ?$

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



Rudolf Clausius
1822-1888

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

A termodinamika I. főtétele

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



Az energiamegmaradás törvényének legáltalánosabb megfogalmazása.



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

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

Egy termodinamikai rendszer akkor képes munkavégzésre ($dW_{mech} < 0$), 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

$$dU = dQ + dW_{mech} + dW_{kém}$$

metabolikus hő

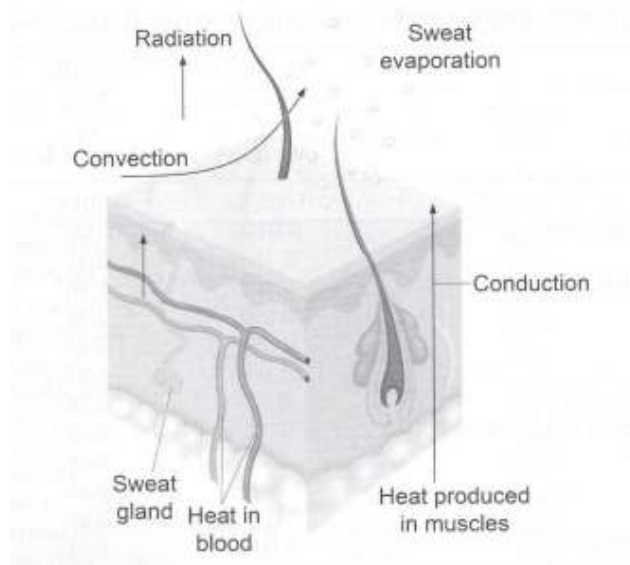
veszteség

bio-szintézis

mechanikai munka

külső

belső



$$dW_{mech} < 0$$

$$dW_{term} < 0$$

$$dU < 0$$



$$dW_{kém} > 0$$

$$dU > 0$$

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 Celsiusnak köszönhetjük (1742). A víz forráspontját 0 foknak vette, az olvadáspontját pedig 100 foknak.
- A 100 fokos hőmérsékleti skálát Carl von Linné fordította meg, úgy ahogy napjainkban is használjuk.



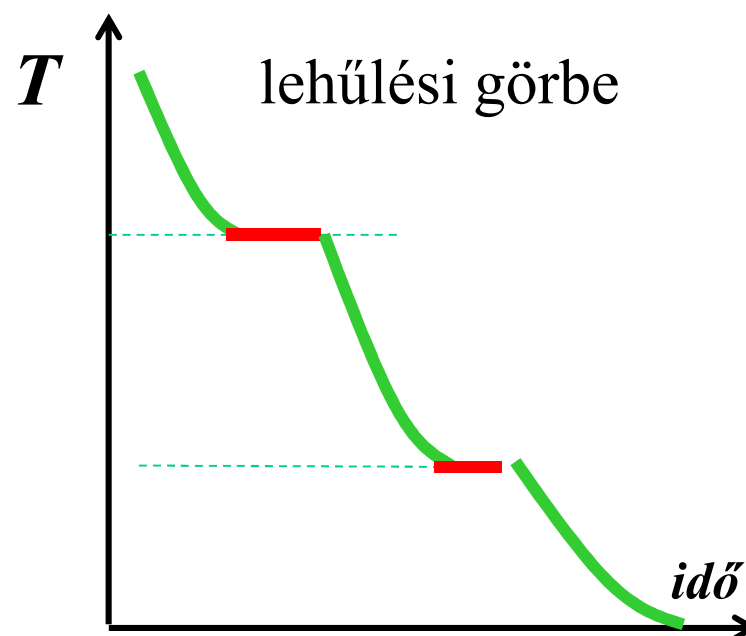
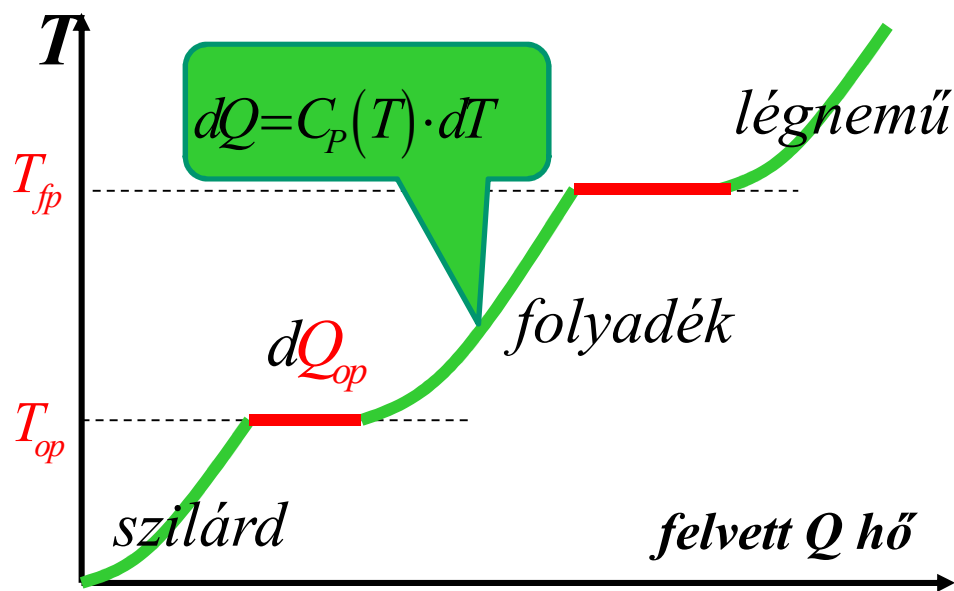
Az entrópiát a hőhatáson keresztül vezettük be, de.....

Kétféle hőhatás

Hő hatására

a hőmérséklet változik

*a hőmérséklet nem változik
látens hő!*



Kétféle hőhatás



Kétféle entrópia ?

HŐ

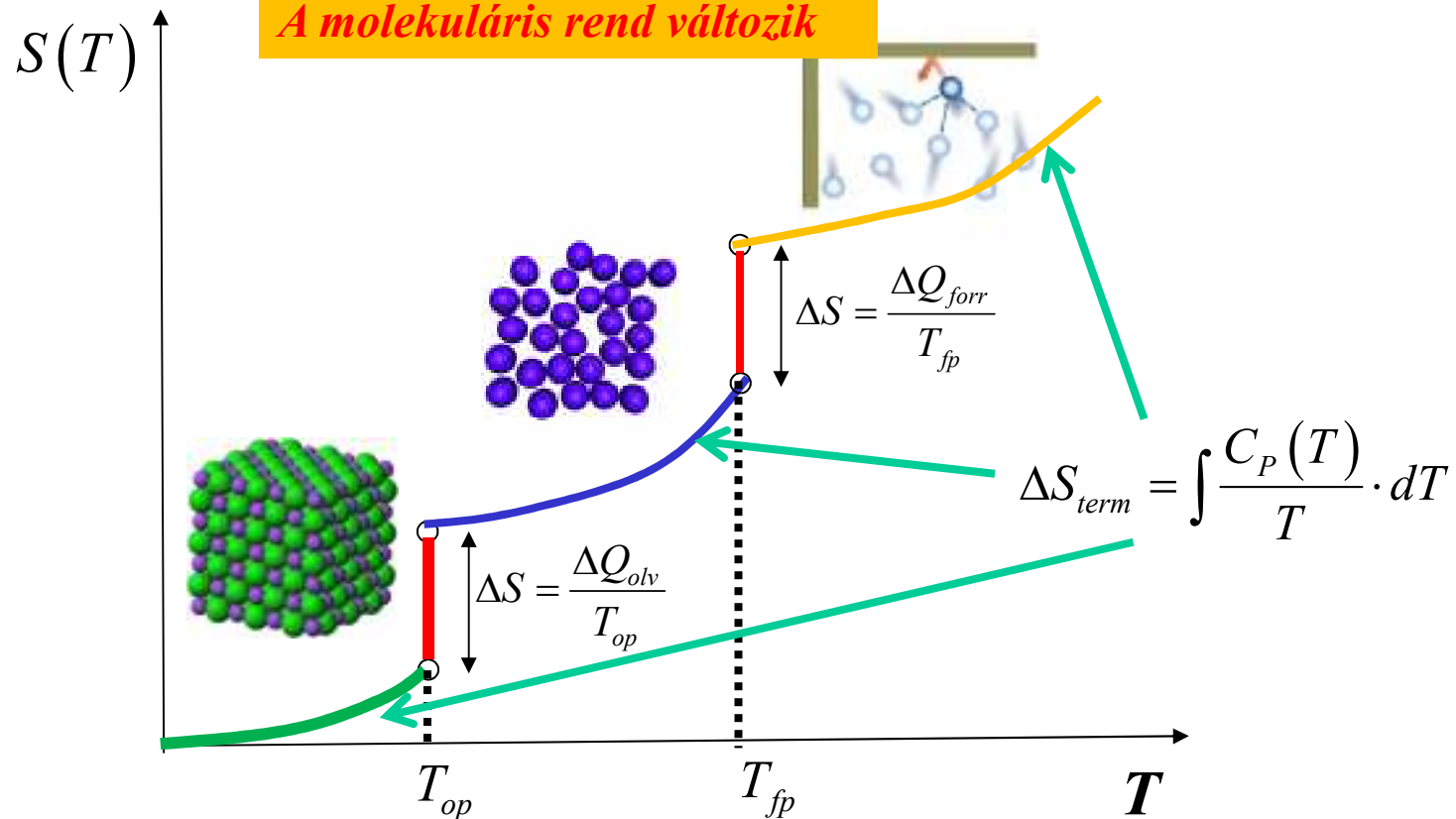
a hőmérséklet változik

termikus entrópia

a hőmérséklet nem változik

konfigurációs entrópia

A molekuláris rend változik

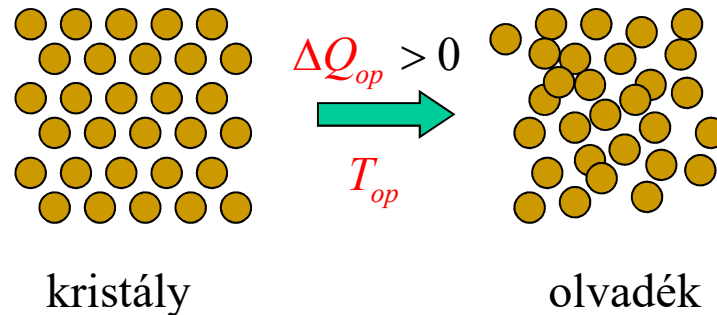


entrópia → **termikus** entrópia (a hőmérséklet változik)

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

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

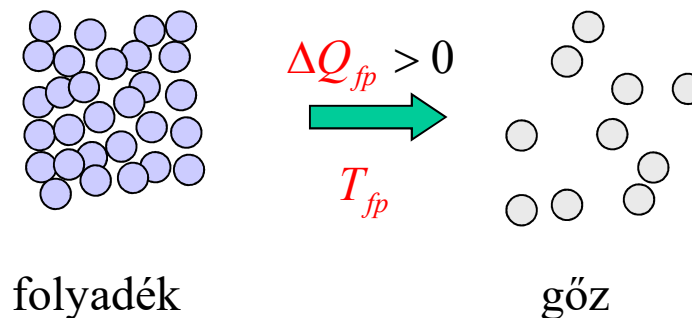
Olvadás:



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

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

Forrás:



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

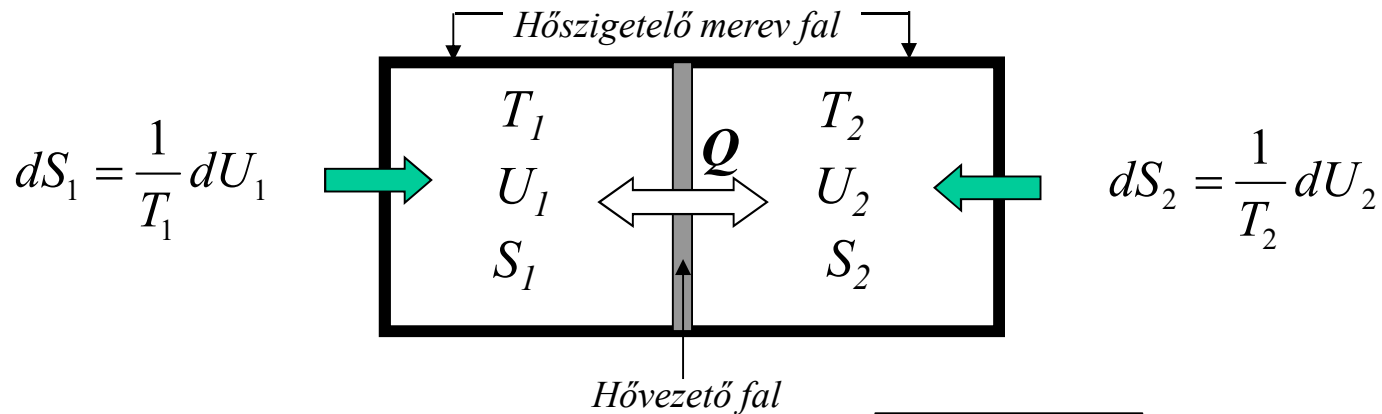
Az állandó hőmérsékleten lejátszódó (fázis)átalakulás során az **entrópia a rendezetlenség növekedésével együtt nő.**

Az entrópia a molekuláris rendezetlenség mértéke

Az entrópia *nem megmaradó* extenzív mennyiség!

Elszigetelt rendszer

Az energia megmaradó mennyiség



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

$dU_1 = -dU_2$

$S = S_1 + S_2 = ?$

$dS = dS_1 + dS_2 = ?$

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

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

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

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

A hőcsere következtében a rendszer teljes entrópiája növekszik!

Megadhatjuk tetszőleges termodinamikai kölcsönhatásban álló elszigetelt rendszer entrópia változását.

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

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

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

Izoterm nyomás kiegyenlítődési folyamatnál :

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

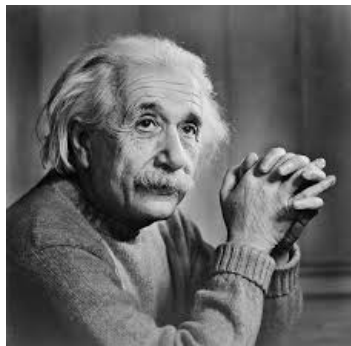
$$\text{ha } p_1 < p_2 \text{ akkor } \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} < 0 \text{ és } dV_1 < 0 \quad \Rightarrow \quad dS > 0$$

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

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

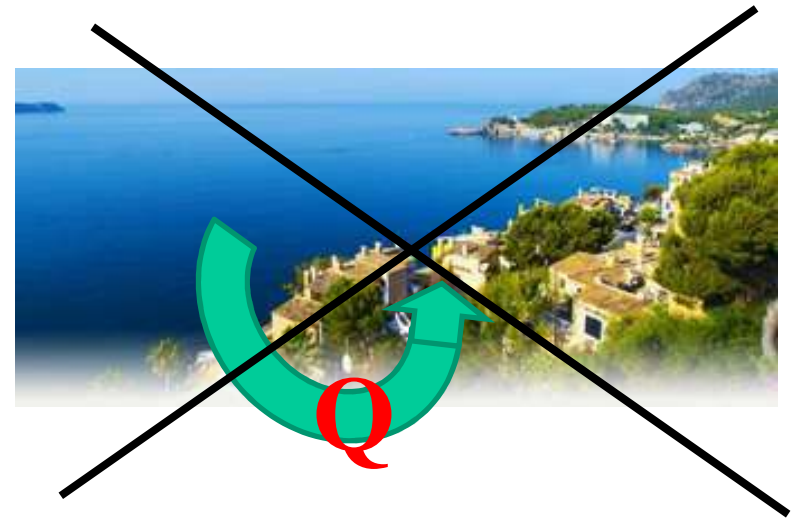
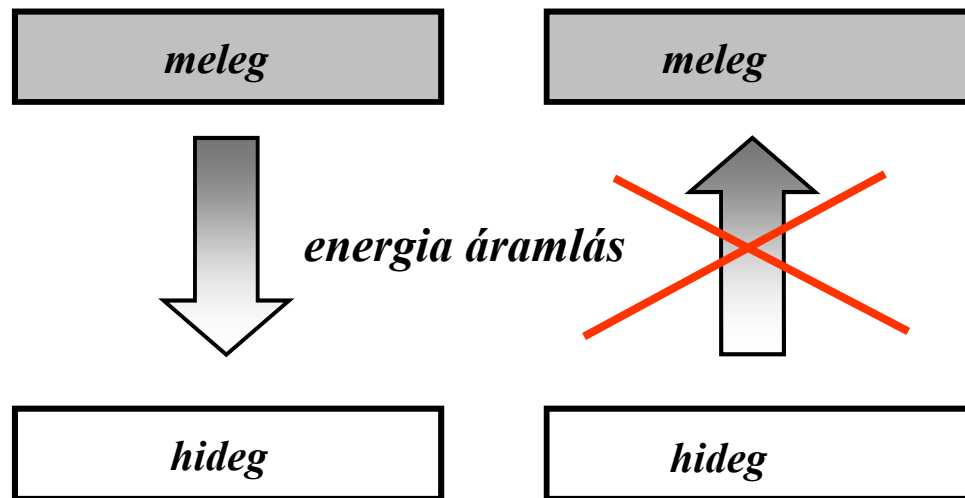
A termodinamika II. főtétele

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



„az összes tudomány első törvénye”.

Meghatározza a folyamatok irányát



A hűtőszekrény és a II. főtétel

$$\Delta S_{belső} < 0$$



$$\Delta S_{külső} > 0$$

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

Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó folyamatok során az entrópia növekszik.

Entrópia a rendezetlenség mértéke.

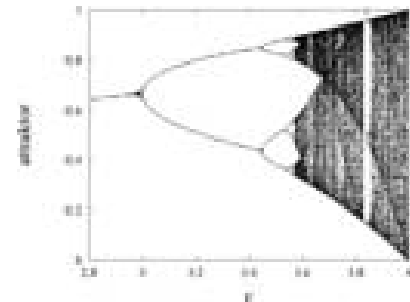
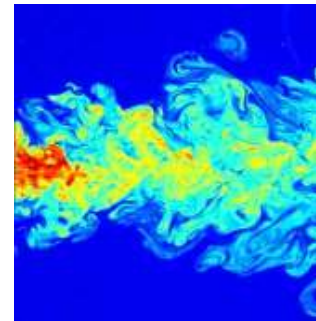
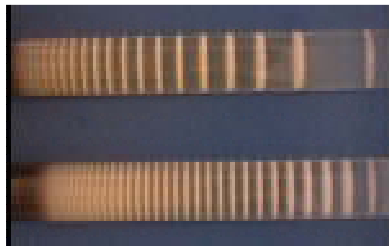


?

**evolúció
morfoгенézis**



**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.

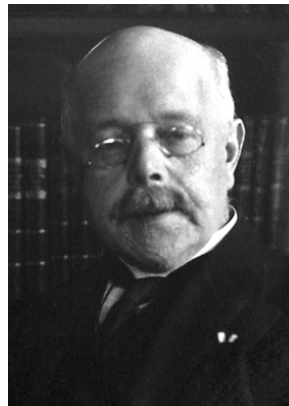
Összességében az élő rendszer és a környezetének az entrópiája a II. főtételeknek megfelelően növekszik. *Az életfolyamatok, - amelyek (részben) az életre jellemző entrópia csökkentő folyamatok összességéből állnak – árát a környezet entrópia növekedése fedezi.*

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.



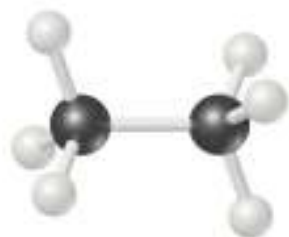
A III. főtétele lehetővé teszi **abszolút entrópia skála** bevezetését

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

Néhány anyag standard entrópiája 298 K hőmérsékleten
J/molK egységben



Methane, CH₄
 $S^\circ = 186.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Ethane, C₂H₆
 $S^\circ = 229.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Propane, C₃H₈
 $S^\circ = 270.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

szilárd anyag		folyadék		gáz	
C gyémánt	2,4	benzol	173,3	benzol gőz	269,3
C grafit	5,7	Víz	69,9	vízgőz	188,8

energia

megmaradó
változása ismert
TD I. főtétele

entrópia

nem megmaradó
absz. értéke ismert
TD II. főtétele
TD III.. főtétele

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

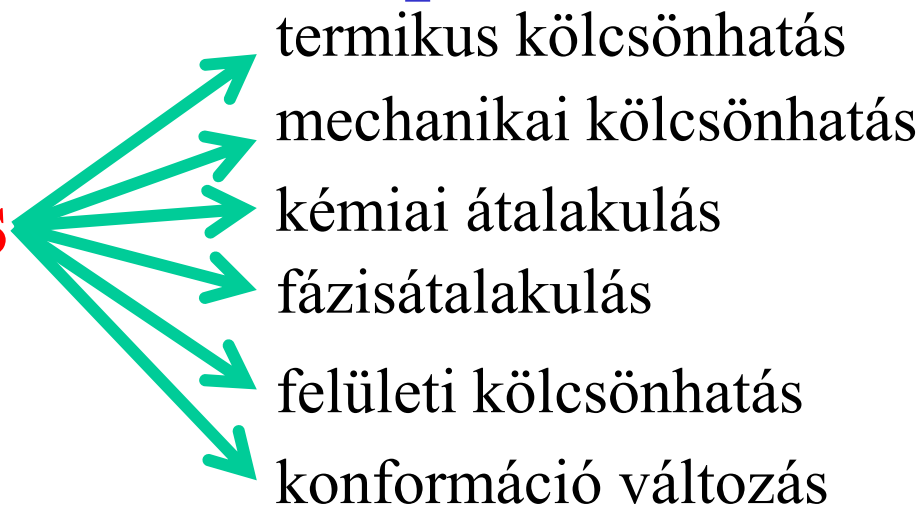
Legyenek a megmaradó mennyiségek a független változók!

hőhatás



Az entrópia változik

entrópia változás



Entrópia növekedéssel járó folyamatok



Entrópia a rendezetlenség mértéke?

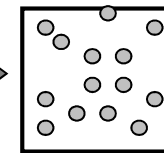
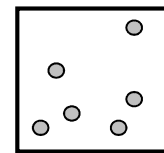
IGEN!

Boltzmann összefüggés:

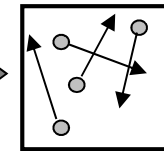
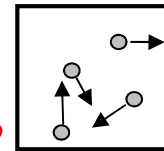
$$S = k_B \ln \Omega$$

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

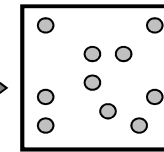
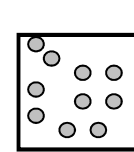
termodinamikai valószínűség: $\Omega \gg 1$



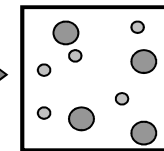
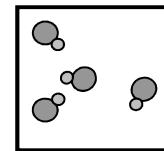
*részecskeszám
növelése*



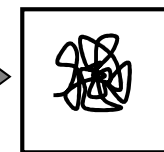
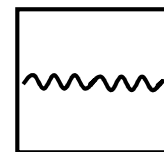
*hőmérséklet
növelése*



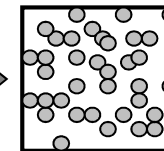
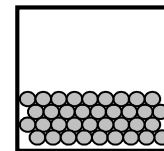
térfogat növelése



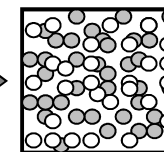
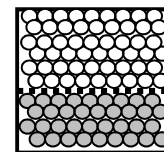
*bomlási folyamat
disszociáció*



*makromolekula
gombolyodása*



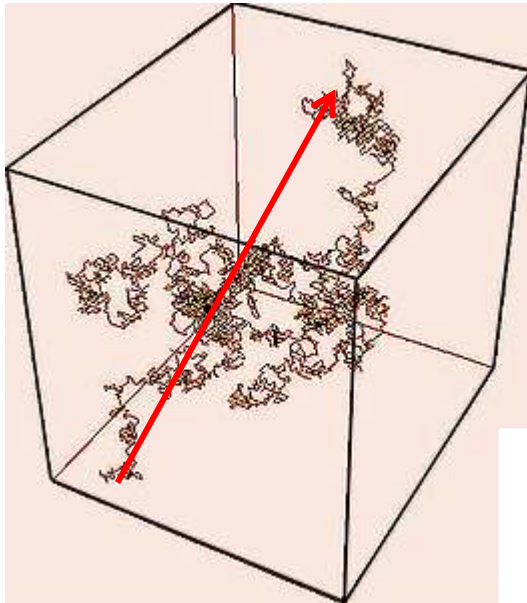
*olvadás,
forrás*



elegyedés

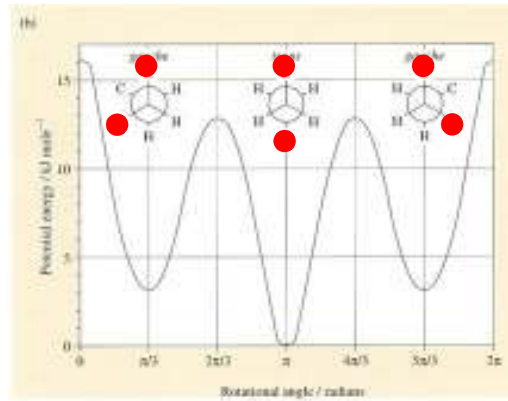
Az Ω termodinamikai valószínűség megadja az adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok számát.

példa: makroállapot: láncvégtávolság
mikroállapot: lehetséges konformációk száma



gombolyag, g

$$S = k_B \ln \Omega$$

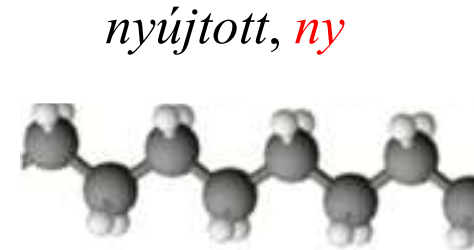


$$N_{C-C} = 10^4$$

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

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

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



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

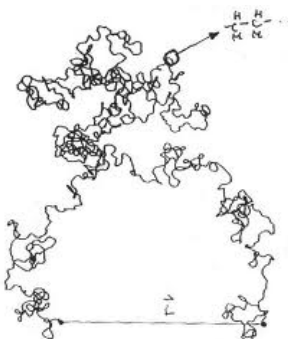
$$\Omega_{ny} = 1$$

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

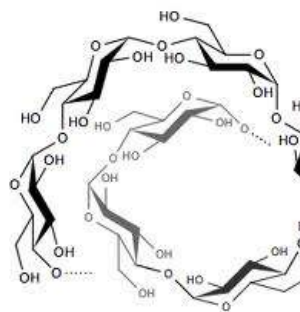
$$S_{ny} = 0$$

Térszerkezet és konformációs entrópia

konstitúció - konfiguráció - konformáció



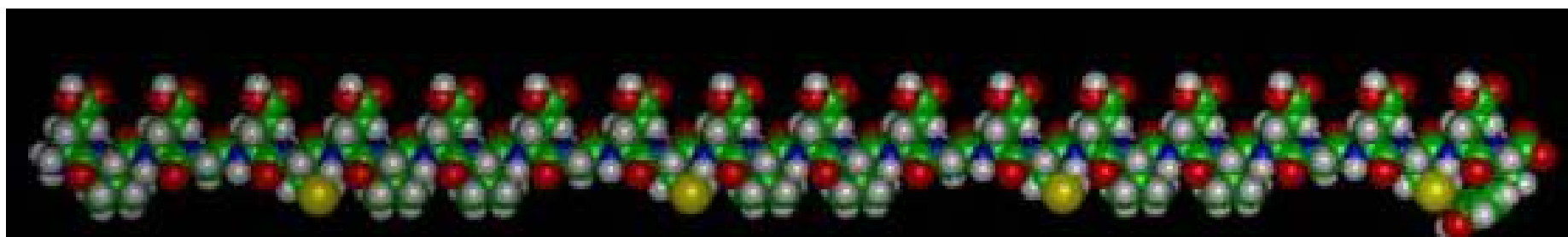
Statisztikus gombolyag



Szabályos térszerkezet

Nagy konformációs entrópia

Jóval kisebb konformációs entrópia



$$\Omega = 1$$



$$S_{konf} = 0$$

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

VISSZA A TERMODINAMIKÁHOZ

entropy

komponensek

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

rendszer

A folyamatok iránya

Rendszer = test + környezet

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

Elszigetelt rendszerben a folyamatok természetes iránya az entrópia növekedés.

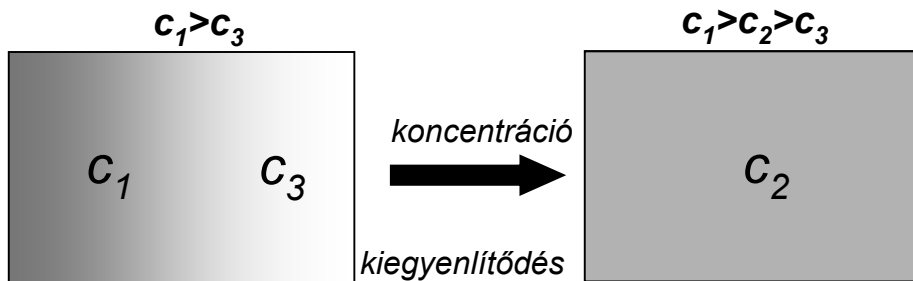
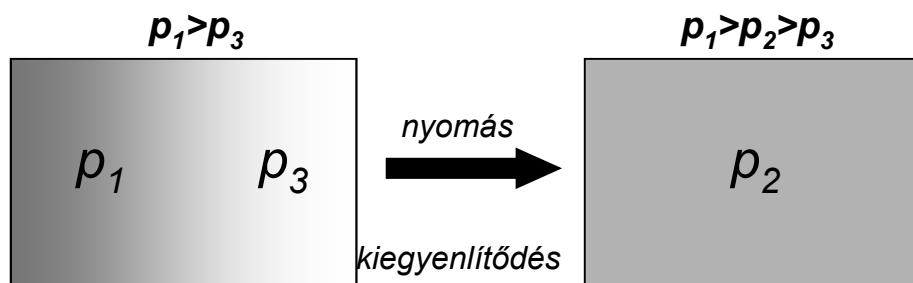
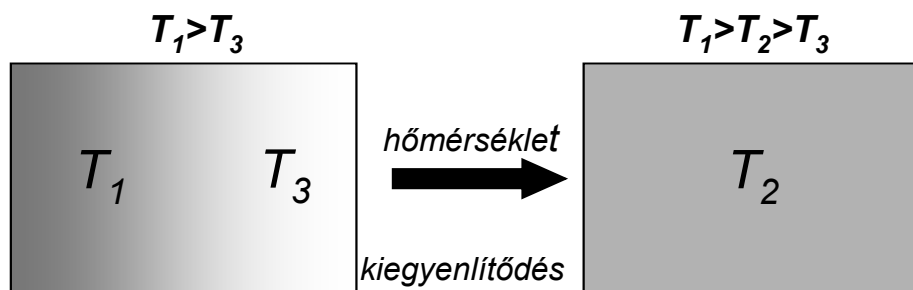
Mit mond a II. főtételel **nyílt rendszerek** folyamatainak irányára?

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.

Elszigetelt rendszerben önként végbemenő folyamatok.

$$\Delta U = 0$$



$$\Delta S > 0$$

Mit mond a II. főtétele **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” is alkalmazhatjuk a II. főtétele.