



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,  
Nanokémiai Kutatócsoport



## Biofizikai termodinamika

AZ ENERGIA BIOLÓGIAI HASZNOSÍTÁSÁNAK TUDOMÁNYA

### Zrínyi Miklós

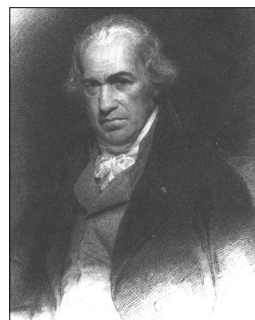
egyetemi tanár; az MTA rendes tagja  
zrinyi.miklos@med.semmelweis-univ.hu

2019



AZ ENERGIA HASZNOSÍTÁSA

$$\Delta Q + \Delta W$$



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.



## 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 hőkellettel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

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

**Joule** 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

**Helmholtz** 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét

## Korai biológiai alkalmazások



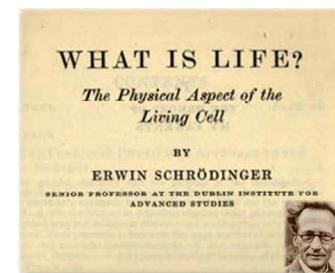
(A.L. Lavoisier 1743-1794)  
(P.S. Laplace) 1749-1827)



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



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



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

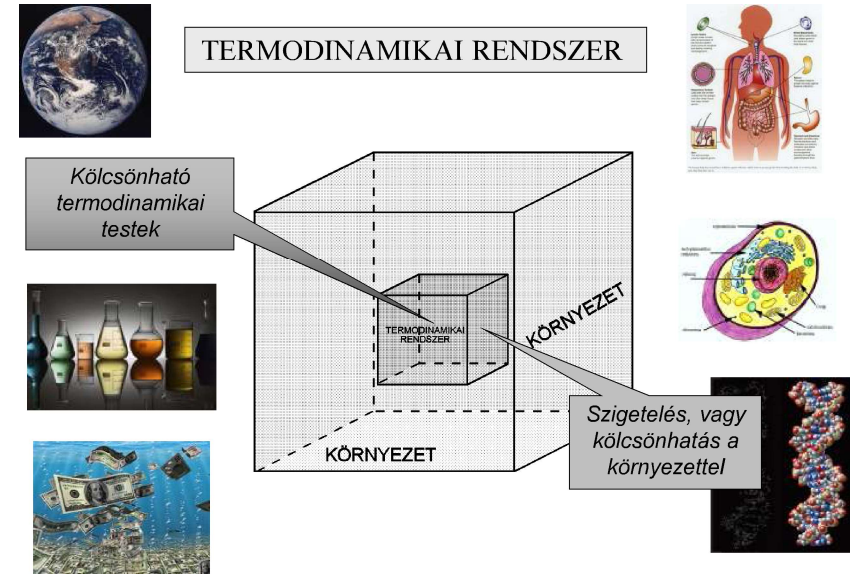
Sem az első, sem pedig a második főtétel nem bizonyítható, érvényességükről nagyszámú tapasztalat győz meg bennünket.

**Fő feladata:**  
változások és átalakulások  
**irányának,**  
**mozgató erőinek,**  
**befolyásoló tényezőinek,**  
felderítése.

**Fenomenologikus- és statisztikus termodinamika**

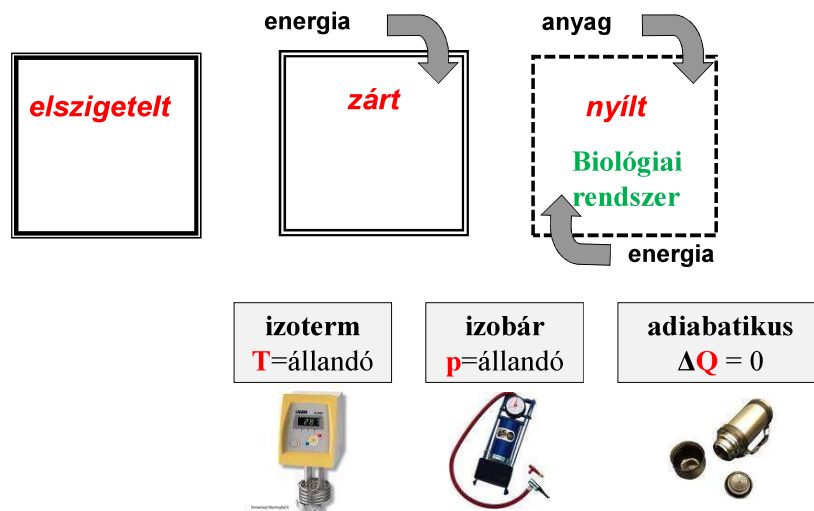
**Törvényei általánosíthatók**

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

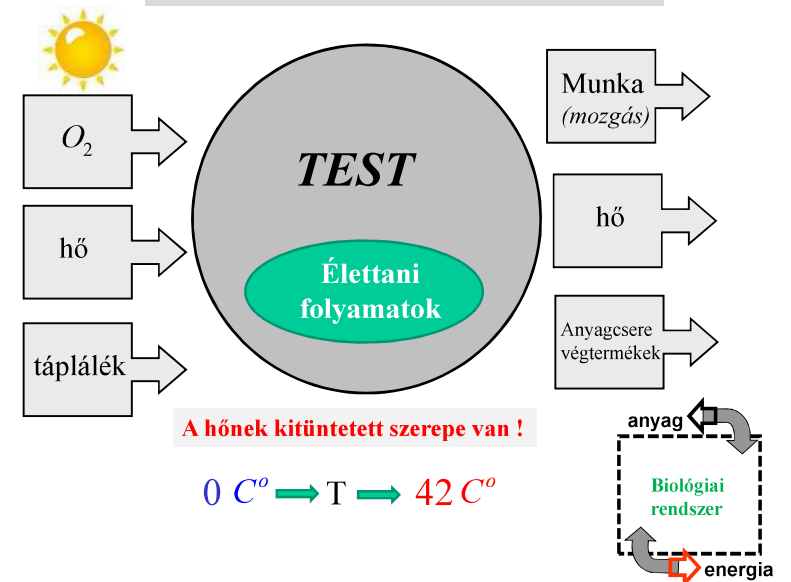


**Sem a hőnek, sem a dinamikának nincs kitüntetett szerepe !**

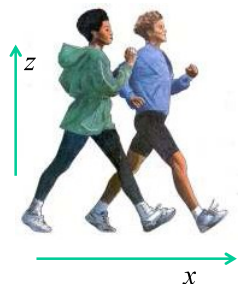
**Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján**



**AZ ENERGIA BIOLÓGIAI HASZNOSÍTÁSA**



## A mozgás energiája?



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

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

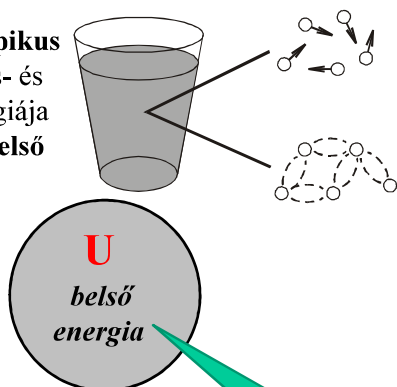
$$E_{pot} = m_b \cdot g \cdot z$$

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

## ENERGIA

helyzeti

kinetikus

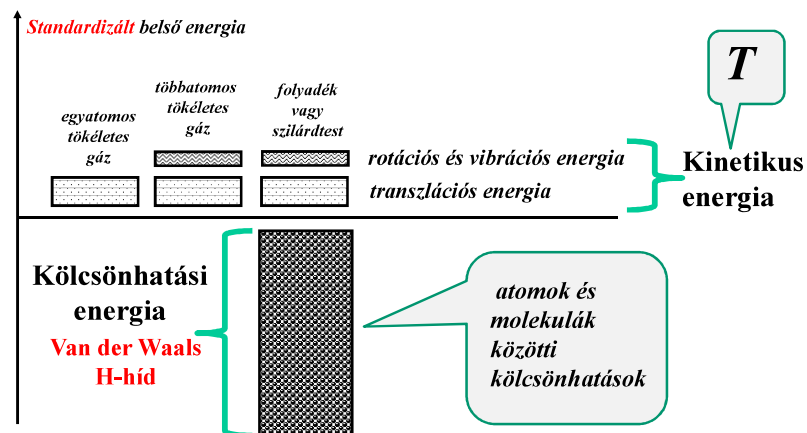
**belső**

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

makroszkopikus

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

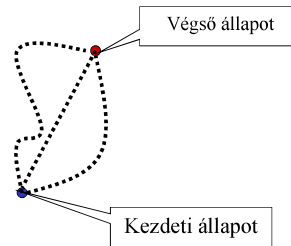
## A belső energia járulékai azonos hőmérsékleten összehasonlítva



A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

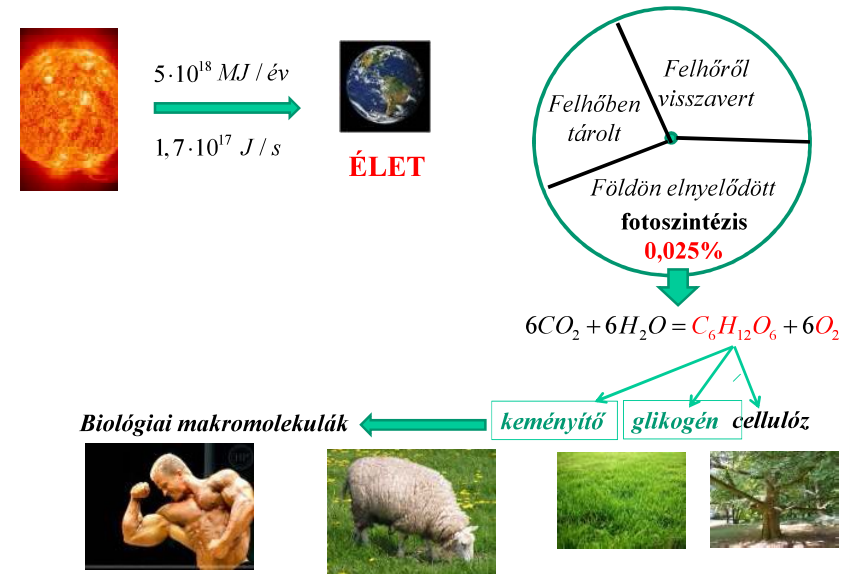
A belső energia **értékét nem ismerjük**.



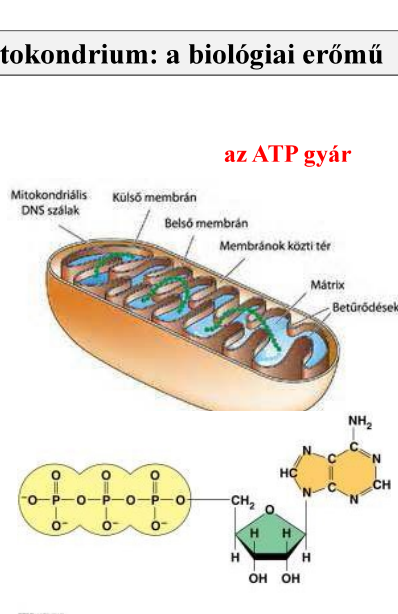
### A belső energia megváltozik,

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

### A nap a földi élet energiaforrása



### Mitochondrium: a biológiai erőmű



az ATP gyár



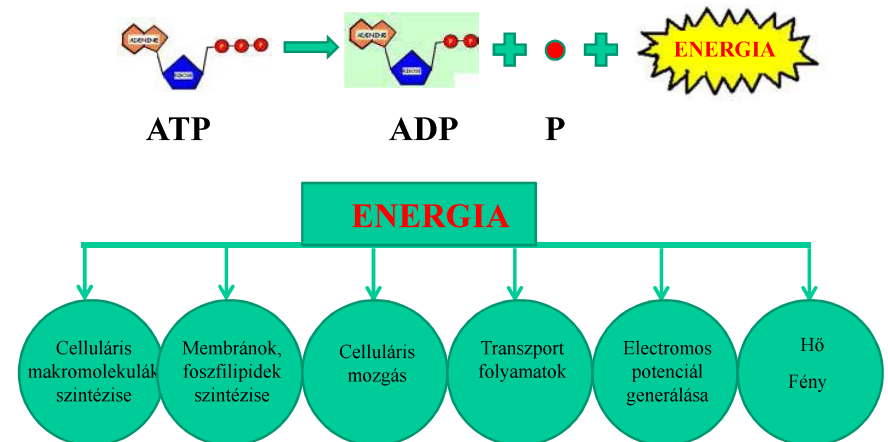
Több lépéses  
anaerob  
oxidáció

glükóz

ATP

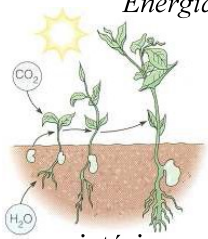
5 – 10 % energia veszteség  
(feces és urin)

### AZ ENERGIA BIOLÓGIAI HASZNOSÍTÁSA



## Az energia biológiai hasznosítása

Energia : munkavégző képesség ?



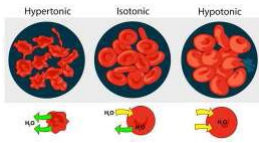
szintézis



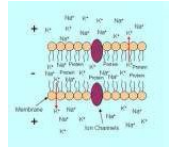
fizikai munka



izom munka



ozmotikus munka



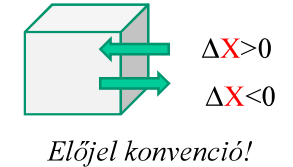
elektrokémiai munka



fotokémiai munka

## Belső energia megváltozása

*Elemi energiaközlési típusok*



- termikus
- mechanikai
- felületi
- kémiai
- egyéb

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      ↑ extenzív mennyiség  
↑ intenzív 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      felületi      elektromos      mágneses      kémiai

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



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

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 bio-termodinamika I. főtétele

belső energia megváltozása

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

metabolikus hő

vesztesség

bio-szintézis

mechanikai munka

külső

belső



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

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

$$\Delta U < 0$$



$$\Delta W_{kém} > 0$$

$$\Delta U > 0$$

### 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.

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.

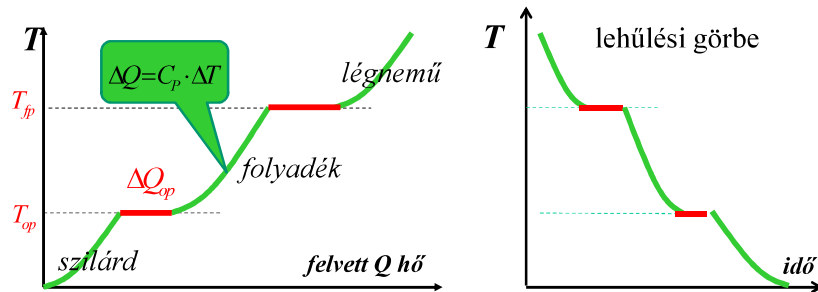


Az entrópiát a hőhatáson keresztül vezettük be, de... ..

## Kétféle hőhatás

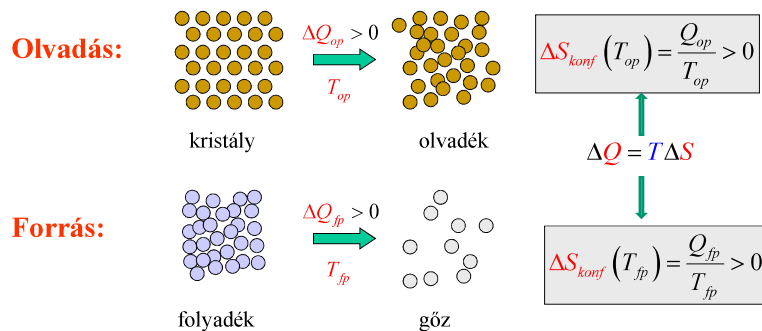
Hő hatására

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



**entrópia**

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

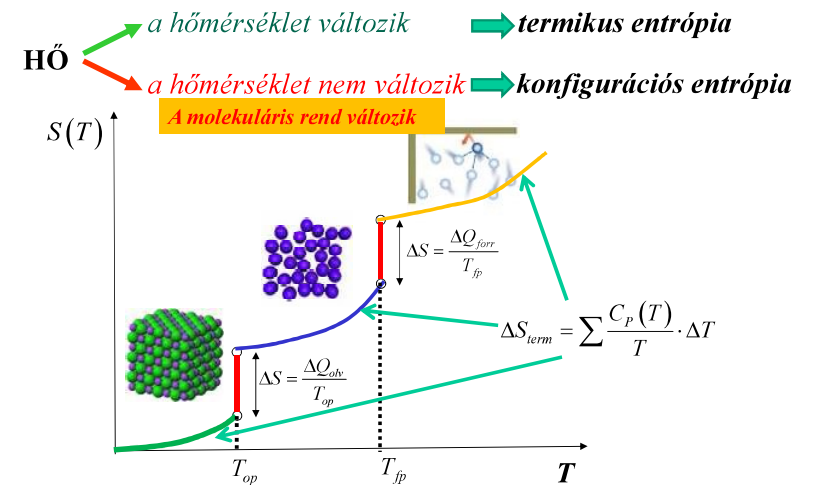
$$\Delta S = \Delta S_{\text{term}} + \Delta S_{\text{konf}}$$


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

**Az entrópia a molekuláris rendezetlenség mértéke**

## Kétféle hőhatás

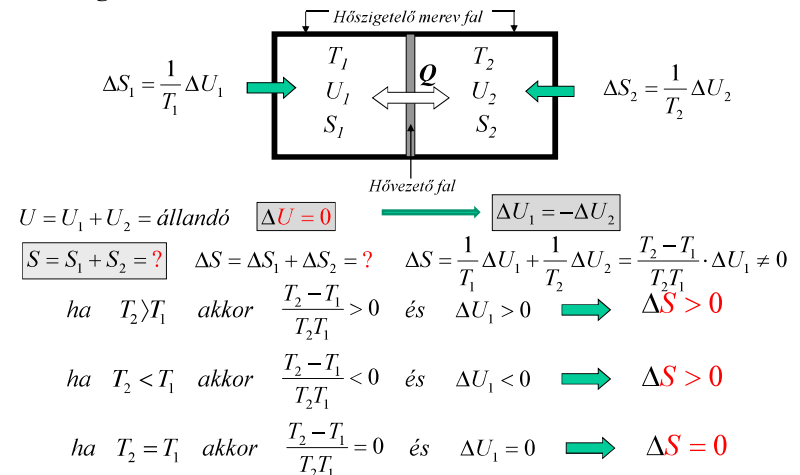
## Kétféle entrópia ?



**Az entrópia *nem* megmaradó extenzív mennyiség!**

## Elszigetelt rendszer

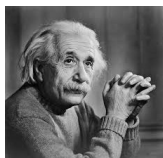
*Az energia megmaradó mennyiség*



**A hőmérséklet kiegyenlítődés következtében a rendszer teljes entrópiája növekszik!**

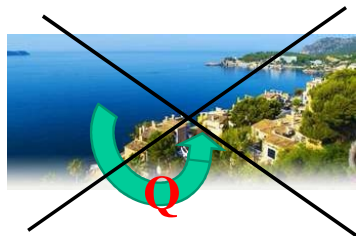
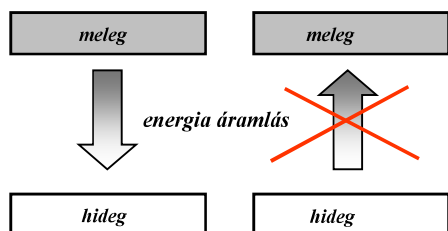
## A termodinamika II. főtétele

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



„az összes tudomány első törvénye”.

Meghatározza a folyamatok irányát



## A 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. főétel lehetővé teszi **abszolút entrópia skála** bevezetését

Entrópia növekedéssel járó folyamatok



Entrópia a rendezetlenség mértéke?

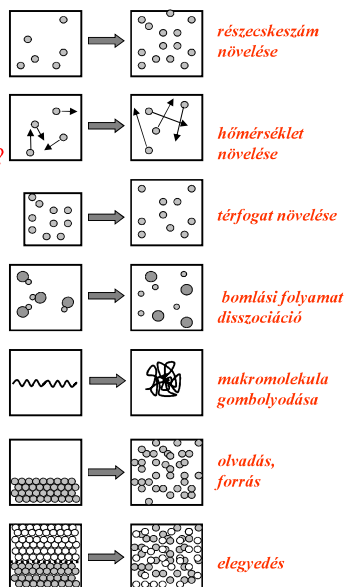
**IGEN!**

**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:  $\Omega \gg 1$



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

Néhány anyag standard entrópiája 298 K hőmérsékleten J/molK egységben

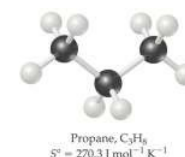
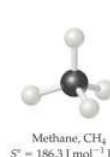


TABLE 19.2 Standard Molar Entropies of Selected Substances at 298 K

Substance	$S^\circ$ , J/mol-K
<b>Gases</b>	
H <sub>2</sub> (g)	130.6
N <sub>2</sub> (g)	191.5
O <sub>2</sub> (g)	205.0
H <sub>2</sub> O(g)	188.8
NH <sub>3</sub> (g)	192.5
CH <sub>3</sub> OH(g)	237.6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	269.2
<b>Liquids</b>	
H <sub>2</sub> O(l)	69.9
CH <sub>3</sub> OH(l)	126.8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	172.8
<b>Solids</b>	
Li(s)	29.1
Na(s)	51.4
K(s)	64.7
Fe(s)	27.23
FeCl <sub>3</sub> (s)	142.3
NaCl(s)	72.3

szilárd anyag		olvadék		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

**hőhatás** → **Az entrópia változik**

### entrópia változás

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

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

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.

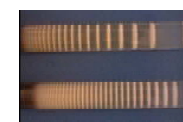
Összességében az élő rendszer és a környezetének az entrópiája a II. főtételnek megfelelően növekszik. *Az életfolyamatok*, - amelyek (részben) *az életre jellemző entrópia csökkentő folyamatok összességéből állnak* – *árát a környezet entrópia növekedése fedezi*.

**Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó folyamatok során az entrópia növekszik.**

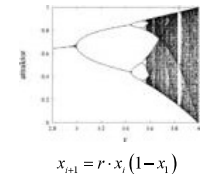
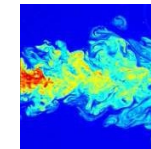
**Entrópia a rendezetlenség mértéke.**



evolúció  
morfo-genézis



hőhalál, káosz  
termodinamika II. főtétele



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

### *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:

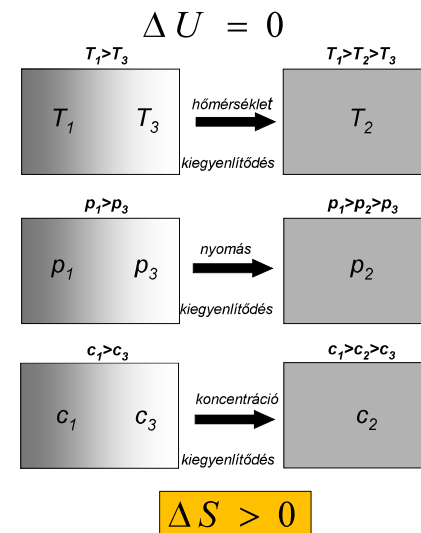
Elszigetelt rendszerben a folyamatok természetes iránya az entrópia növekedés.

Mit mond a II. főtétel **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.



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

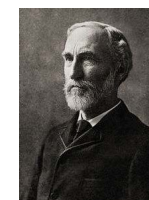
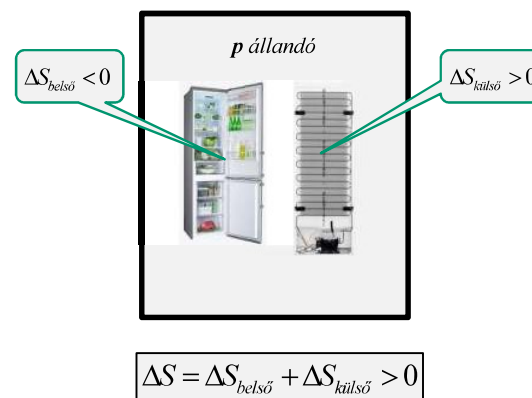


A vizsgált objektumot és a környezetet együtt tekinthetjük olyan rendszernek, amit a világ többi részétől elszigetelt. Ekkor az ilyen „elszigetelt rendszerre” alkalmazhatjuk a II. főtételt.

$T$  állandó

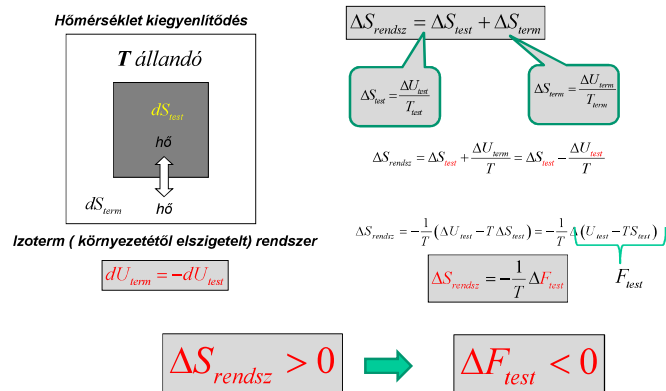
$p$  állandó

Elszigetelt  $\rightarrow$  Környezeti hatások



Williard Gibbs  
1839-1903

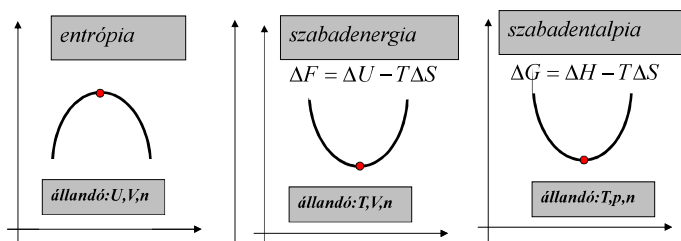
Mit mond a termodinamika II. főtétele, ha izoterm rendszert vizsgálunk ?



A vizsgált „rendszer +környezet” entrópiájának II. főtétele szerinti növekedése, ekvivalens az izoterm objektum szabadenergiájának a csökkenésével.

### 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	$\Delta G < 0$



### Önként lejátszódó folyamatok iránya és hajtóereje

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  $\Delta G < 0$

### Környezeti hatások

környezet

- izoterm  $T = \text{konst.}$
- izobár  $p = \text{konst.}$
- izochor  $V = \text{konst.}$
- adiabatikus  $S = \text{konst.}$

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**

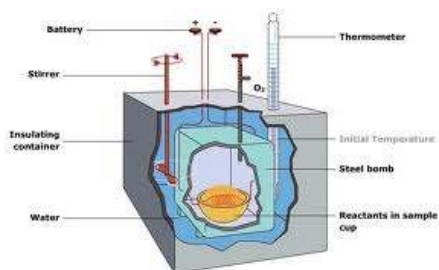
## ENTALPIA

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.



## SZABADENERGIA

$$F = U - TS$$

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

A  $F$  szabadenergia az  $U$  belső energiának izoterm munkavégzéssel hasznosítható része.

## SZABADENTALPIA

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \text{kémia}$$

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

## A termodinamika II. főtétele alapján a biológiai energia két formája

A kémiai szerkezettől függő energia

Rendezettségben tárolt energia

$\Delta H$   
gyengébb

dominál

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

$\Delta S$

Hidrofób kölcsönhatás  
Makromolekulák térszerkezete  
Makromolekulák rugalmassága  
Oldatok tulajdonsága

## Reaktív rendszerek termodinamikája

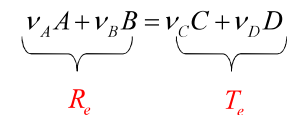
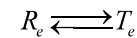
Kémiai átalakulás

$$\Delta_r G < 0$$



Kémiai egyensúly

$$\Delta_r G = 0$$



$F$

$G$

