



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

2020

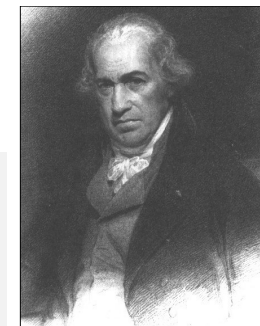
A termodinamika mára már az igen változatos fizikai és kémiai energetikai kölcsönhatások folytán fellépő **egyensúlyok** és **folyamatok** általános tudományává vált.

A termodinamika elmélete **három tapasztalati megfigyelésen**, un. **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.



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



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

James Watt (1736-1819) skót feltaláló

Fő feladata:

- a **változások** és átalakulások irányának és az egyensúlyi végállapot felé való törekvésének értelmezése, valamint
- az **egyensúlyt** és a hozzá vezető folyamatot befolyásoló tényezők felderítése.

Fenomenologikus- és statisztikus termodinamika

Fő feladata: a kölcsönhatások folytán fellépő változások és átalakulások

irányának,
mozgató erőinek, és
befolyásoló tényezőinek

felderítése.

Törvényei általánosíthatók

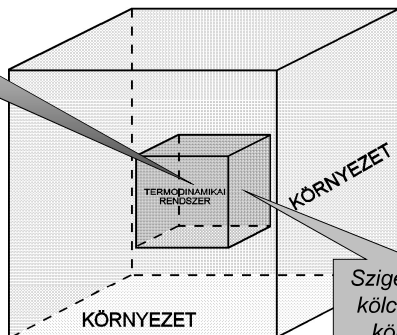
biológiai-, társadalmi-, gazdasági-, pénzügyi- és egyéb... rendszerekre.

Honnan van a hasznosítható energia ?

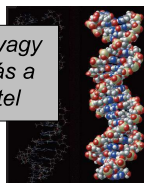
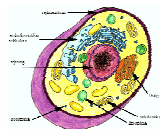
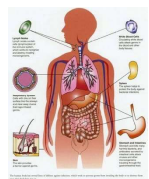


TERMODINAMIKAI RENDSZER

Kölcsönható termodinamikai testek

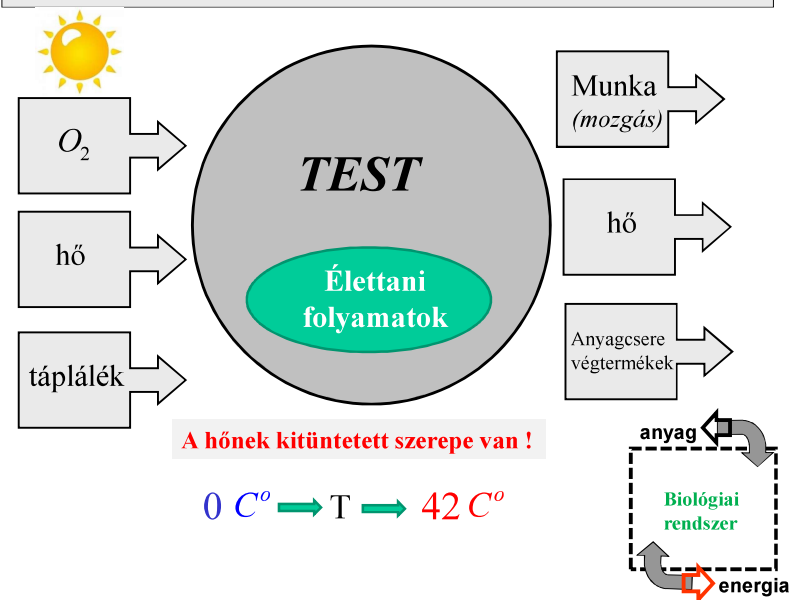


Szigetelés, vagy kölcsönhatás a környezettel

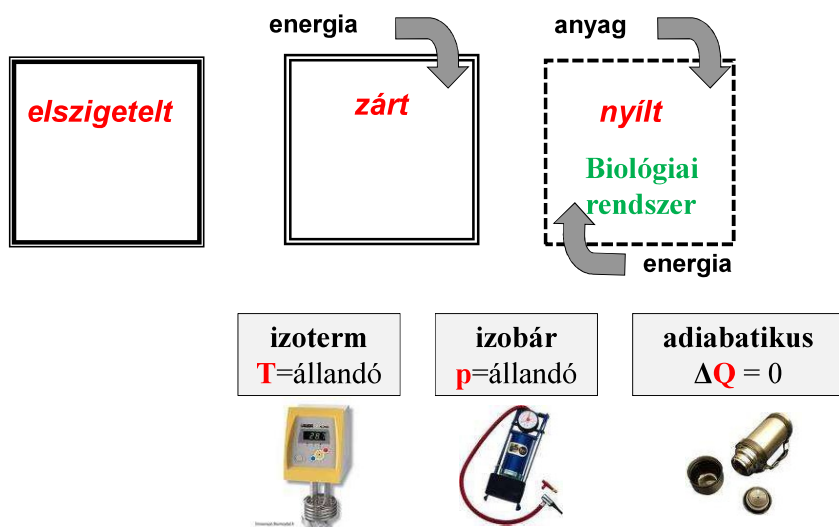


Sem a hőnek, sem a dinamikának nincs kitüntetett szerepe !

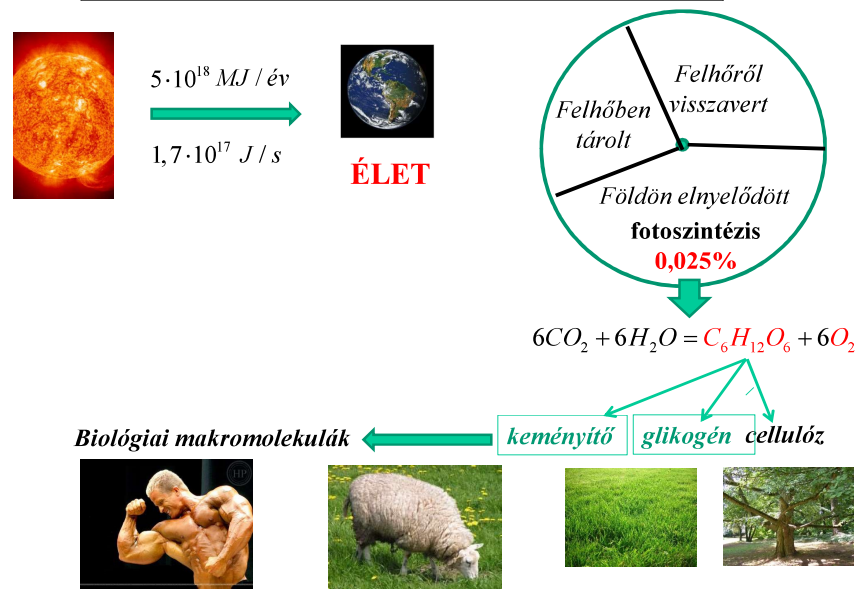
HUMÁN BIOLÓGIA I TERMODINAMIKAI RENDSZER

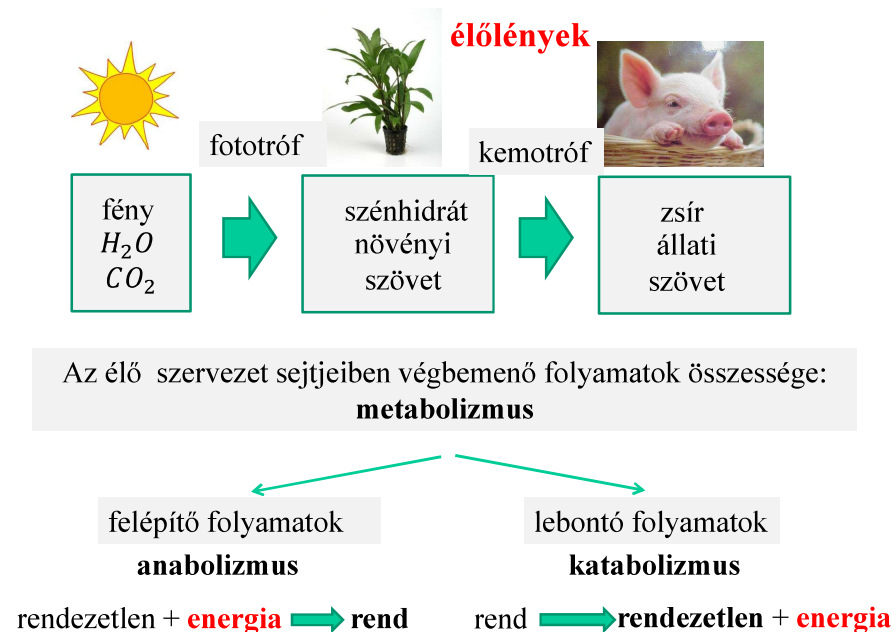


Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



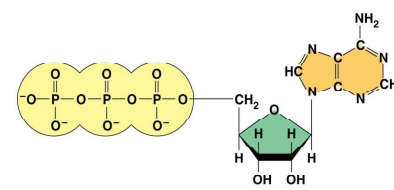
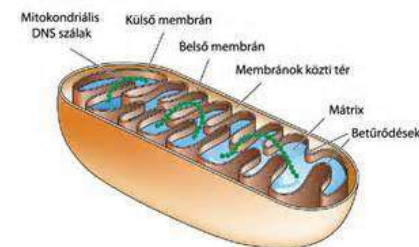
A nap a földi élet energiaforrása





Mitokondrium: a biológiai erőmű

az ATP gyár

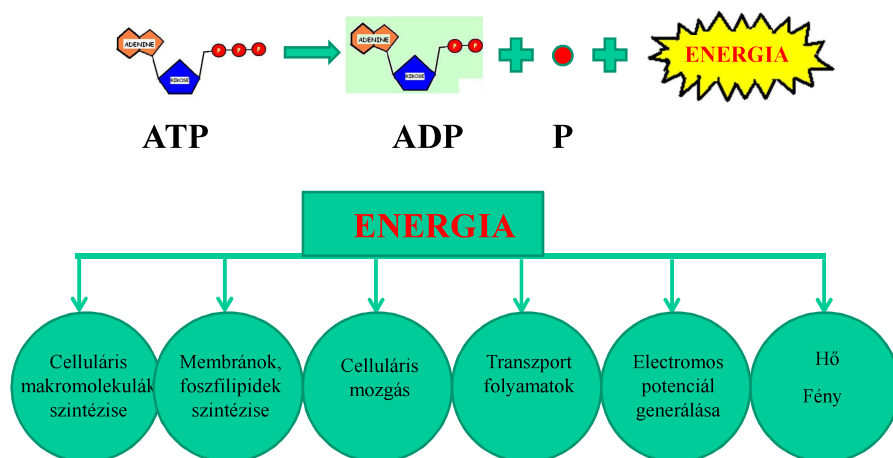


Több lépéses
anaerob
oxidáció

glükóz

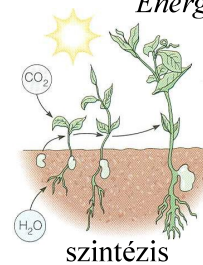
ATP

5 – 10 % energia veszteség
(feces és urin)



Az energia biológiai hasznosítása

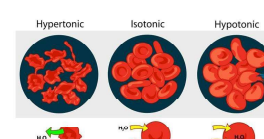
Energia : munkavégző képesség ?



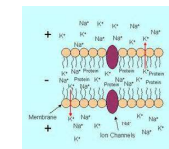
fizikai munka



izom munka



ozmotikus munka



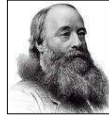
elektrokémiai
munka



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.

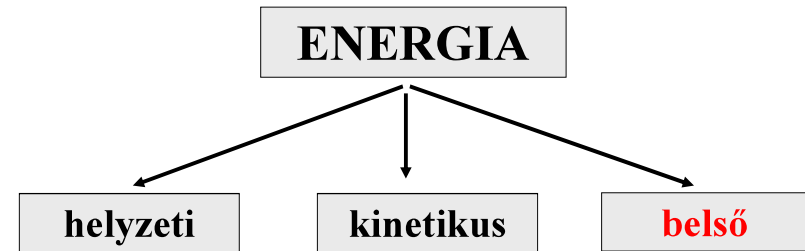


Rumford 1798-ban megfigyelte, hogy az ágyúcsövek fűrése hőképzéssel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

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

Joule 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

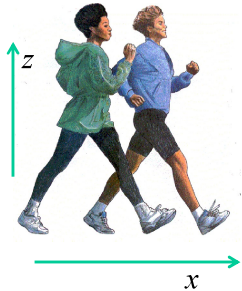
Helmholtz 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét



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

makroszkopikus test

A mozgás energiája



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

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

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

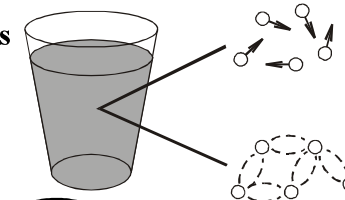
$$E_{kin}(t) + E_{pot}(t) = \text{állandó ?}$$

Teljes energiamérleg több tagból áll!

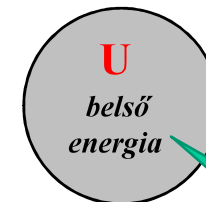
$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} + \dots + U$$

Belső energia

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

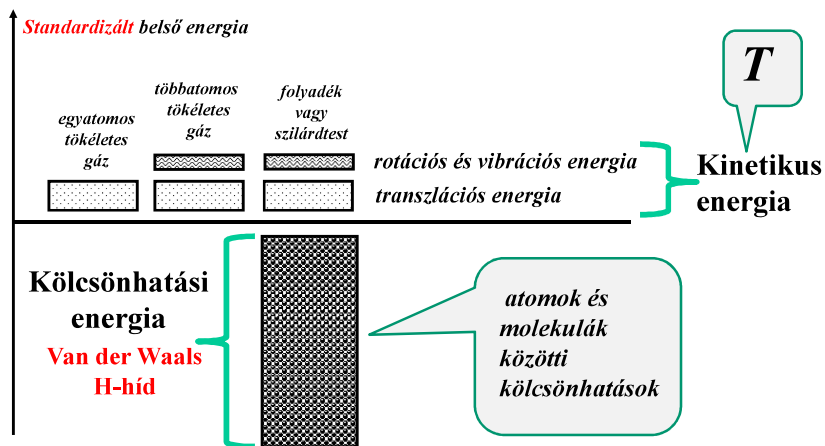


A molekuláris potenciális és kinetikus energia **része a belső energiának**



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

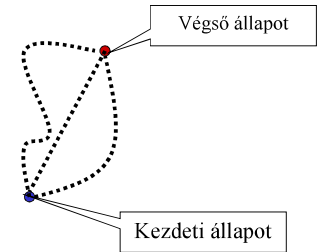
A belső energia járulékai azonos hőmérsékleten összehasonlítva



A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

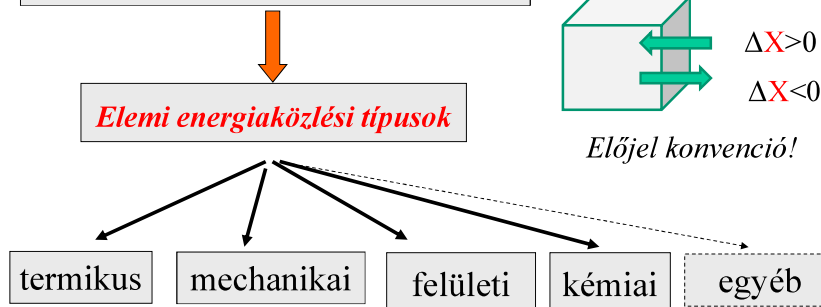
A belső energia **értékét nem ismerjük**.



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.

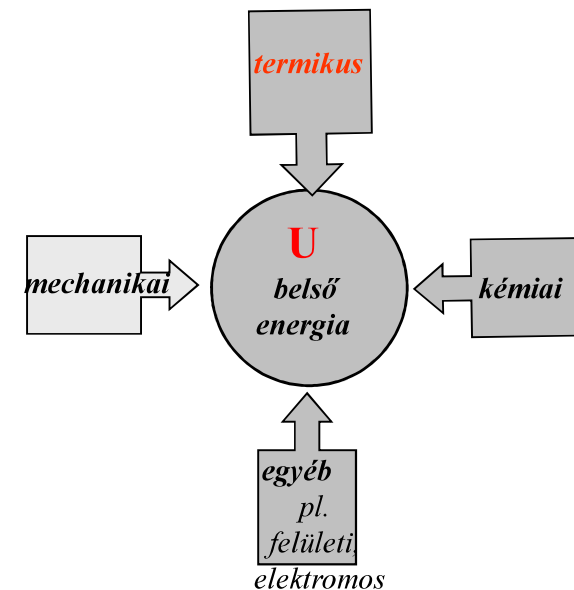
Belső energia megváltozása



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

$$dU = dQ + \sum_i dW_i$$

A BELSŐ ENERGIA MEGVÁLTOZIK, HA....



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 ↑ intenzív mennyiség ↑ extenzív mennyiség

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

y : intenzív mennyiség
 x : extenzív mennyiség

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

mechanikai térfogati felületi elektromos mágneses kémiai

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

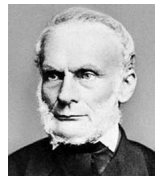
Termikus kölcsönhatás intenzív mennyisége: a **hőmérséklet**

- 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 hőmérsékletskálat **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.
- **Carl Reinhold August Wunderlich** határozta meg elsőként az egészséges emberi test átlagos hőmérsékletét (37°C $36,8^\circ\text{C}$)



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

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.



Rudolf Clausius
1822-1888

- **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.

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

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

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

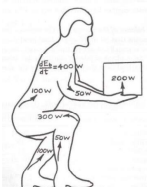
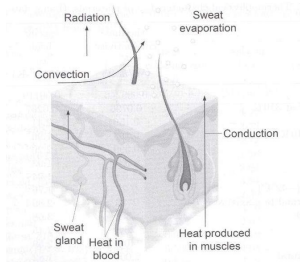
vesztés

bio-szintézis

mechanikai munka

külső

belső



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

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

$$dU < 0$$



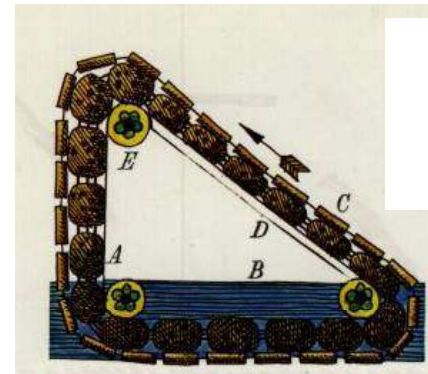
$$dW_{\text{kém}} > 0$$

$$dU > 0$$

Az olyan gépeket, amelyek mechanikai munkát végeznének anélkül, hogy külső forrásból energiát fogyasztanának, **első fajú perpetuum mobile-nek**, vagy más néven **örökmozgónak** nevezzük. A termodinamika első főtételéből következik, hogy első fajú perpetuum mobile nem működhet.

A termodinamika első főtétele, maga az energia-megmaradás elve!

Egy szellemes perpetuum mobile, amelynek működését kizárja a termodinamika első főtétele.



elszigetelt

Környezeti hatások

nyílt
izoterm
izobár
izoterm-izobár

Nem a teljes belső energia, hanem annak csak egy része hasznosítható!

Belső energia

Hasznosítás állandó p mellett

Környezet állandóságának biztosítása

Izobár környezetben
 $p = \text{const.}$

$$dU = TdS - pdV = TdS - d(pV)$$

$$dU + d(pV) = TdS$$

$$d(U + pV) = TdS$$

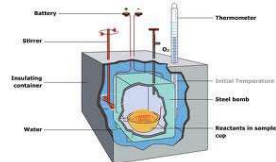
$$d(H) = TdS$$

$$H = U + pV$$

A belső energia izobár környezetben hasznosítható része az entalpia

Hogyan? Hő formájában! **KALORIMETRIA**

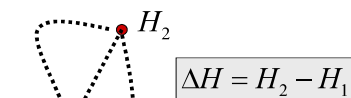
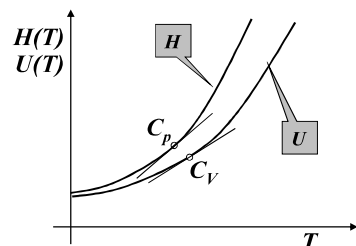
A H entalpia az U belső energiának izobár hőközléssel hasznosítható része.



$$H = U + pV$$

Az entalpia **extenzív** mennyiség.

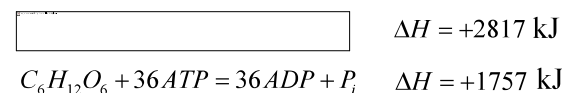
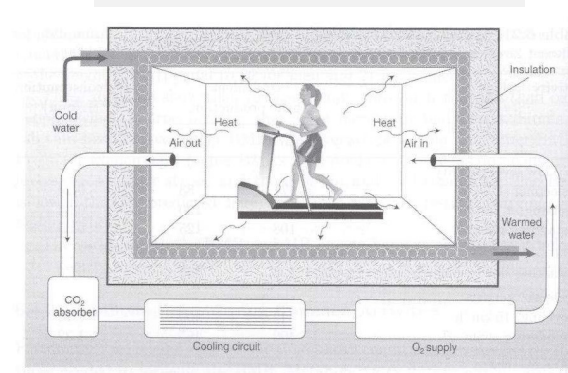
Az entalpia **állapotfüggvény**.



Hess tétel!

A termokémia főtétele.

Direkt és indirekt kalorimetria



$$\Delta H = +2817 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = +1757 \text{ kJ}$$

$$\eta = 61-65 \%$$

Kalorimetria > metabolikus
(V=konst.) (p=konst.)

Direkt és indirekt kalorimetria

1 mól glükóz oxidációjához 6 mól=134,46 L oxigén kell!

$$\Delta H = +2817 \text{ kJ}$$

Oxigén energia egyenérték

1 L oxigén fogyasztására 21 kJ energiát jelent

komponens	kalorimetrikus energia kJ/g	Oxigén egyenérték kJ/L	Széndioxid egyenérték kJ/L
szénhidrát	17,1	21,1	21,1
fehérje	23,6	18,7	23,3
etanol	29,7	20,3	30,3
zsír	39,6	19,8	27,9

Belső energia \rightarrow Hasznosítás állandó T mellett
 \rightarrow Környezet állandóságának biztosítása

Izoterm környezetben $dU = TdS - pdV = d(TS) - pdV$

$$T = \text{const.}$$

$$dU - d(TS) = -pdV$$

$$d(U - TS) = -pdV$$

$$d(A) = -pdV$$

szabadenergia

$$A = U - TS$$

A belső energia izoterm környezetben hasznosítható része a szabadenergia

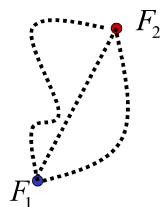
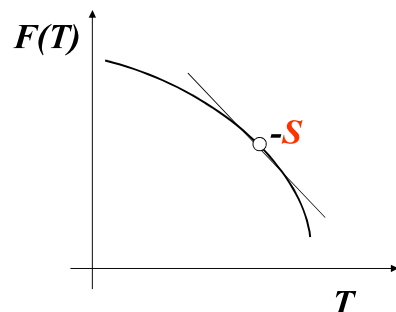
Hogyan? Munka formájában! \rightarrow MECHANIKA

A szabadenergia függvény matematikai tulajdonságai

$$F = U - TS$$

A szabadenergia **extenzív** mennyiség.

A szabadenergia **állapotfüggvény**.



$$\Delta F = F_2 - F_1$$

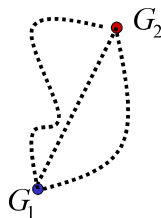
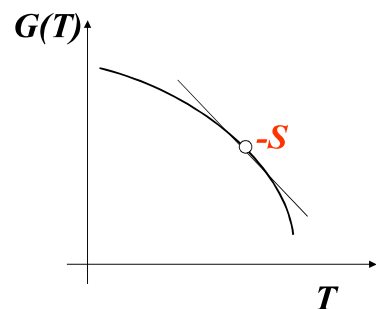
A szabadenergia **nem megmaradó mennyiség!**

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!**

Reaktív rendszerek

Belső energia

Hasznosítás

$$\sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

Környezet állandóságának biztosítása

Izoterm-izobár
környezetben

$$T = \text{const.}$$

$$p = \text{const.}$$

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

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

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

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

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

$$d(G) = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

szabadentalpia

$$G = H - TS$$

A belső energia izoterm-izobár környezetben hasznosítható része a szabadentalpia

Hogyan? ➡ KÉMIA

Környezeti hatások

környezet

izoterm

$$T = \text{const.}$$

izobár

$$p = \text{const.}$$

izochor

$$V = \text{const.}$$

adiabatikus

$$S = \text{const.}$$

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

Az entrópiát a hőhatáson keresztül vezettük be, de

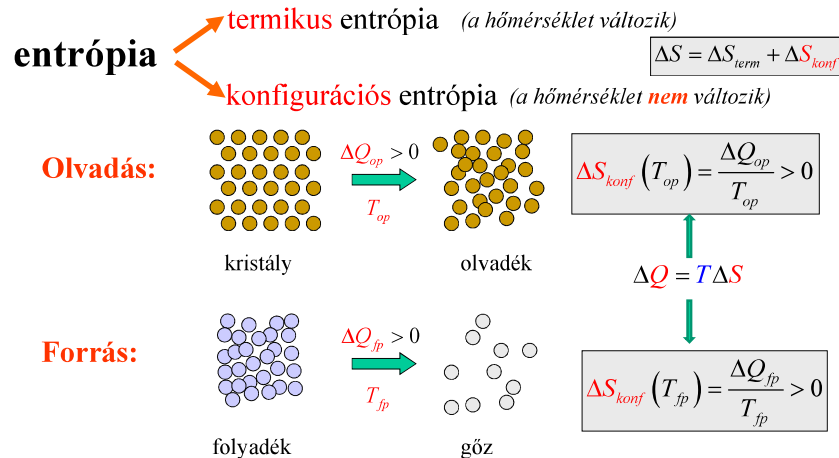
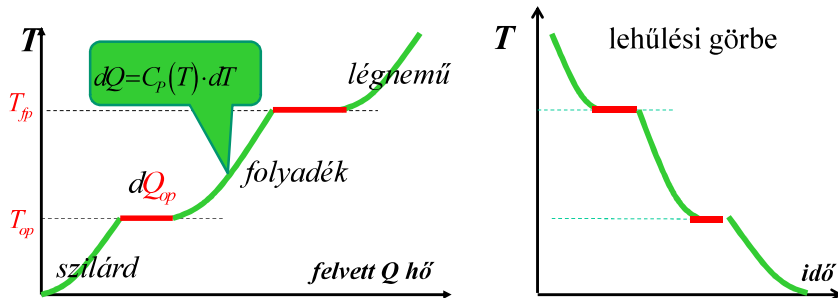
$$dQ = TdS$$

Kétféle hőhatás

Hő hatására

a hőmérséklet változik

a hőmérséklet nem változik
látens hő!

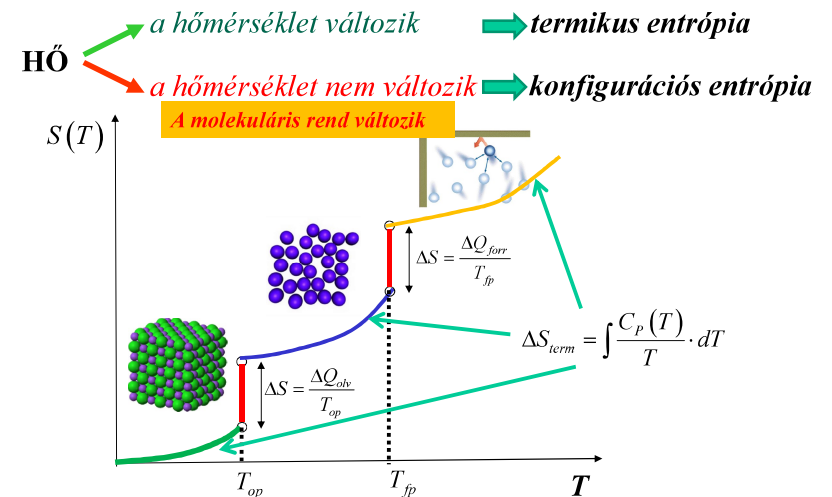


Az állandó hőmérsékleten lejátszódó (fázis)átalakulás során az **entropia a rendezetlenség növekedésével együtt nő.**

Az entropia a molekuláris rendezetlenség mértéke

Kétféle hőhatás

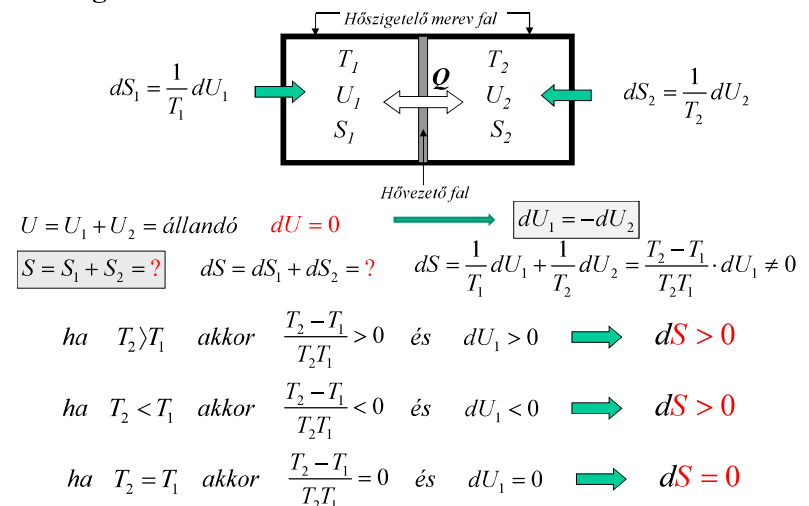
Kétféle entropia ?



Az entropia *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.

Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó folyamatok során az entrópia növekszik.

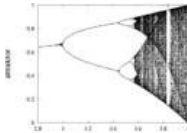
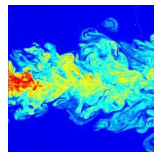
Entrópia a rendezetlenség mértéke.



evolúció
morfogenézis

hőhalál, káosz

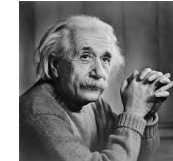
termodinamika II. főtétele



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

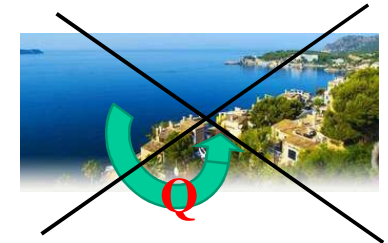
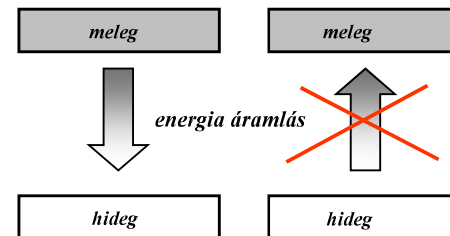
A termodinamika II. főtétele

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



„az összes tudomány első törvénye”.

Meghatározza a folyamatok irányát



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

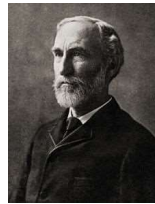
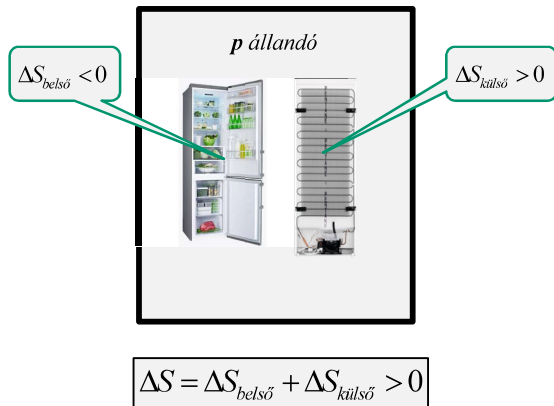
Ez az ellentmondás **látszólagos**, mert az élő biológiai anyag egyre több és változatosabb struktúrába rendeződése **valóban az entrópia csökkenésével jár együtt**.

Ugyanakkor a lokális 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.**

A hűtőszekrény és a II. főtétel

Elszigetelt → Környezeti hatások



Williard Gibbs
1839-1903

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

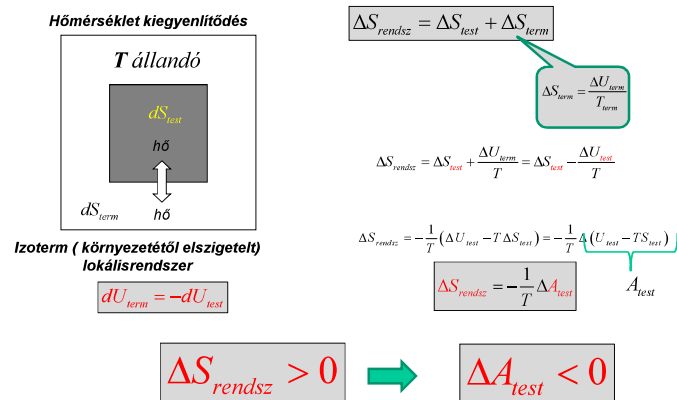


A vizsgált objektumot és a környezetet együtt tekinthetjük olyan rendszernek, amit a világ többi részétől elszigetelt. Ekkor az ilyen „lokális elszigetelt rendszerre” alkalmazhatjuk a II. főtételt.

$T \text{ állandó}$

$p \text{ állandó}$

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



Önként lejátszódó folyamatok iránya és hajtóereje

Folyamatok iránya Elszigetelt rendszerben $\Delta S > 0$

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

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

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

A termodinamika III. főtétele

Tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton:

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

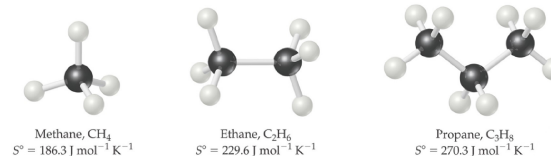
Nernst kísérleti úton, Planck pedig az entrópia statisztikus értelmezése alapján fogalmazta meg.



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

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

Néhány anyag standard entrópiája 298 K hőmérsékleten J/molK egységben



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

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

termikus kölcsönhatás
mechanikai kölcsönhatás
kémiai átalakulás
fázisátalakulás
felületi kölcsönhatás
konformáció változás

Entropia növekedéssel járó folyamatok



Entropia a rendezetlenség mértéke?

IGEN!

Boltzmann összefüggés:

$$S = k_B \ln \Omega$$

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

termodinamikai valószínűség: $\Omega \gg 1$

