

Orvosi Fizika

Transzportfolyamatok termodinamikai vonatkozásai

Dr. Nagy László

Egyensúlyi termodinamika

A termodinamika a *klasszikus értelezés* szerint a *hőcserével együtt járó kölcsönhatások* tudománya.

Mai értelmezésben: a termodinamika a kölcsönható rendszerek energetikájával foglalkozó tudomány.

Élő rendszerekre vonatkoztatva a biológiai rendszerek anyag- és energiaforgalmával (*szabadenergia felvétele, átalakítása, leadása*) foglalkozik.

- Nagyon pontos, a legáltalánosabb következtetések.
- Statisztikus törvények.
- Akszomatizálhatók (főtételek).

Alapfogalmak, alapjelenségek

Termodinamikai rendszeren azokat az egymással kölcsönhatásban levő anyagokat értjük, amelyeknek sajátságait tanulmányozni kívánjuk, s amelyeket e célból gondolatban elkülönítjük a környező világ többi részétől. Minden egyebet, ami nem tartozik a rendszerhez, **környezetnek** nevezünk.

Rendszer: - nyitott
- zárt
- izolált (adiabatikus)

Extenzív mennyiségek: additívak ($m, V, E, Q, H, S \dots$)

Intenzív mennyiségek: nem változnak a rendszer méretével, kiterjedésével (T, p, ρ, μ, \dots)

$\text{Extenzív}_1 / \text{extenzív}_2 = \text{intenzív}$ (pl. $\rho = m/V$)

Kölcsönhatásban: $\text{intenzív}_1 \Leftrightarrow \text{intenzív}_2$

A munkajellegű fizikai mennyiségek: $\text{extenzív} \times \text{intenzív}$ ($p\Delta V, U\Delta e, \mu\Delta c, T\Delta S$).

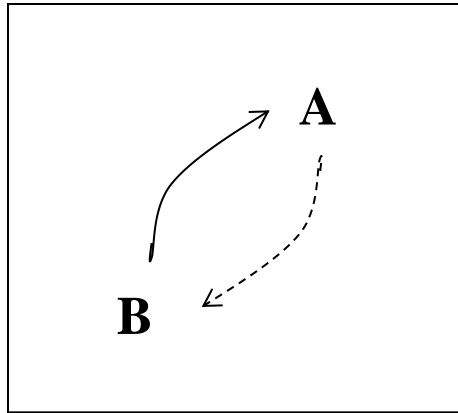
A termodinamikai állapotjelzők kísérletileg mérhető makroszkópikus fizikai mennyiségek, amelyek egyértelműen meghatározzák a termodinamikai rendszer állapotát függetlenül attól, milyen úton került a rendszer az adott állapotba.

A termodinamikai potenciálfüggvények az állapotjelzők közötti kapcsolatokat leíró függvények, amelyek csak a rendszer állapotától függenek és függetlenek attól, hogy a rendszer milyen úton került az adott állapotba.

Például a *belső energia*, *entalpia*, *entrópia* állapotjelzők, mert egyértelműen és kvantitatívan leírják a termodinamikai rendszer egyensúlyi állapotát függetlenül attól, hogy milyen úton érte azt el.

Ezzel ellentétben a *mechanikai munka*, a *hőcsere* nem potenciálfüggvények, mert ezek értékei függenek az adott átalakulástól (illetve az úttól).

Reverzibilis – irreverzibilis



A **mechanikában**: minden súrlódásmentes folyamat reverzibilis.

A **termodinamikában**: *egyensúlyi folyamatok láncolatán* keresztül = *kvázistacionáris* folyamatok.

Pl.: A **disszipatív** (energiaszétszóródással járó) folyamatok irreverzibilisek (adiabatikus kiterjedés, diffúzió, hővezetés, stb.). Maradandó változás marad a környezetében.

Hőmennyiség (Q)

Az az energiajellegű mennyiség, amely hőmérsékletkülönbség következtében egy rendszerből kijut, vagy abba bejut.

Nem külön energiafajta!!

Munkavégzés (W)

A rendszer és a környezete közötti energiacserének a hőátadástól eltérő valamennyi más formája (Pl.: térfogatváltozás nyomás ellenében, töltéselmozdulás elektromos térben).

Állapotfüggvény: értéke csak a rendszer kezdeti és végállapotától függ. (Mint a mechanikában a potenciális energia.)

Q és W nem azok!

A termodinamika első főtétele és biológiai vonatkozásai

Energiamegmaradási jelenségek megfigyelése.

Thompson & Rumford (1798) ágyúcső fúrása → hő.

Lomonoszov, Joule, Helmholtz, Mayer → megmaradás elve.

Mayer orvosi megfigyelései.

A termodinamika I. főtétele

- Az **energiamegmaradás** elvének kiterjesztése termikus kölcsönhatásokban álló rendszerekre.
- A környezetétől elszigetelt rendszer összes energiája állandó.
- Nem készíthető (első fajú) perpetuum mobile.

A belső energia megváltozása egyenlő a hőváltozás (Q) és a végzett munka (W) összegével:

$$U_2 - U_1 = Q + W,$$

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

Állandó térfogaton:

$$\Delta W = 0$$
$$\Delta U = \Delta Q$$

Állandó térfogaton külső munka nélkül végbemenő folyamatok reakcióhője egyenlő a belső energia megváltozásával.

Állandó nyomáson:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_h - p\Delta V \quad (\Delta W = \Delta W_h - p\Delta V)$$

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

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

Entalpia megváltozása

Állapotfüggvény:

- csak p-től és V-től függ.
- egyéb munkává nem alakítható.

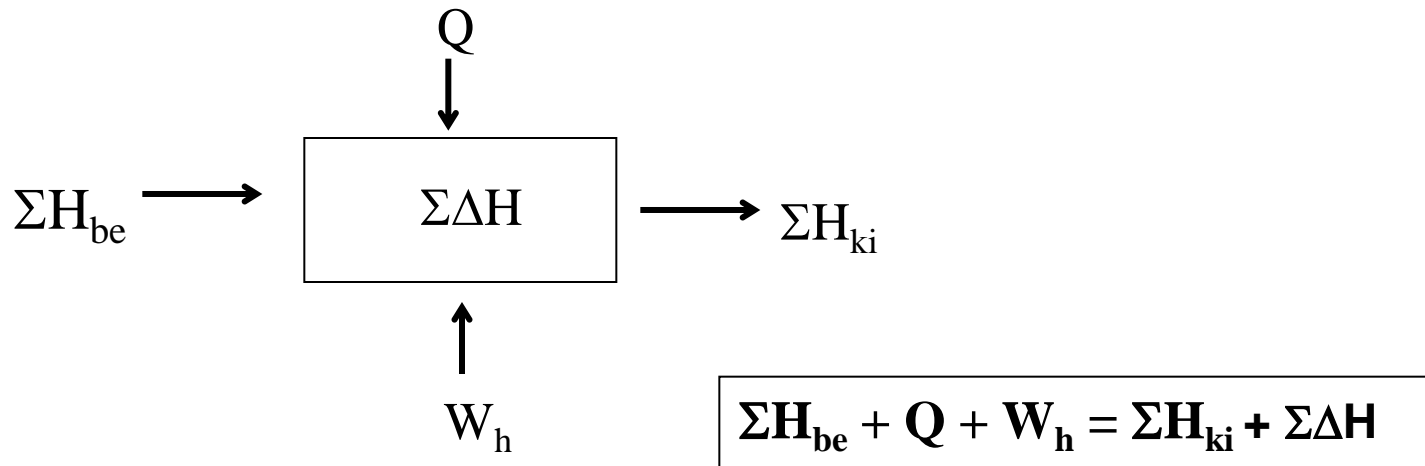
Nyitott edényben $dW_h = 0$

$$\Delta H = Q \quad \text{reakcióhő}$$

$\Delta H > 0 \rightarrow$ endoterm

$\Delta H < 0 \rightarrow$ exoterm

Érvényes-e a termodinamika I. főtétele az élő rendszerekben (nyílt rendszerekben)?



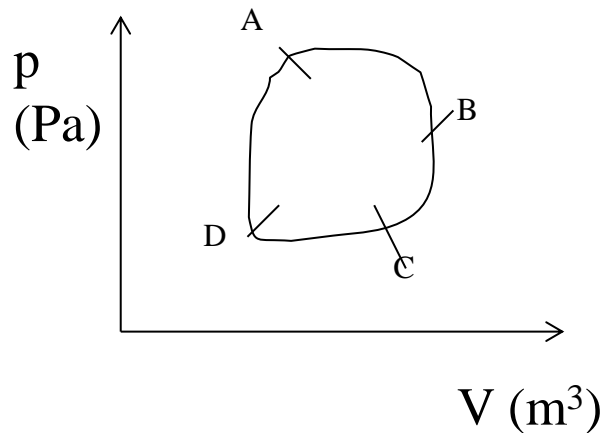
A termodinamika II. főtétele és biológiai vonatkozásai

- Az első főtétel: *energiamegmaradás elve*. → **irány** ???
- Energiaféleségek *egymásba való átalakíthatósága*. → **termikus energia** ??

A II. főtétel megfogalmazásai

- Nem készíthető „másodfajú perpetuum mobile”.
- Entrópia bevezetésével.

Az entrópia makroszkópikus értelmezése:



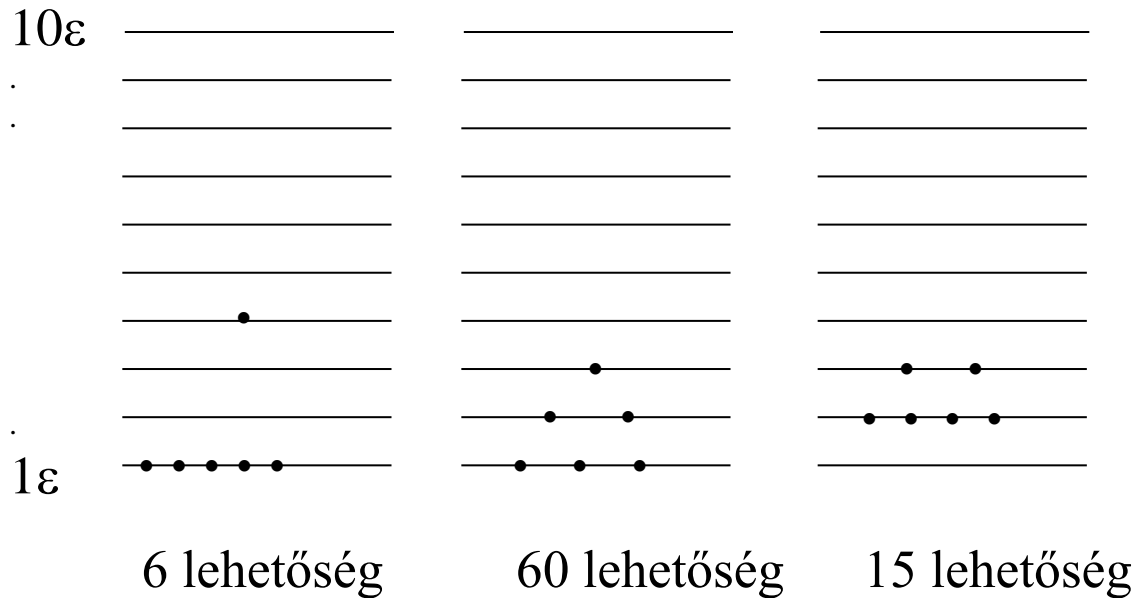
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \dots = \sum \frac{Q}{T} = 0$$

$$\frac{dQ}{T} = dS; \left[\frac{J}{K} \right]$$

Az entrópia megváltozása.

Az entrópia és a termodinamikai valószínűség

Az egyes makroállapotokat különböző számú mikroállapotok valósítanak meg. Várhatóan az fog előfordulni, amit a legtöbb mikroállapot hoz létre:



$$w = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \cdot \dots \cdot n_i!}$$

$N!$ ← összes részecske
 $n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \cdot \dots \cdot n_i!$ ← Az egyes csoportokban levő részecskék száma.

N és ϵ állandó w kell, hogy maximum legyen.

Boltzmann-eloszlás:

$$n_i = n_1 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_1}{kT}}$$

-a legalacsonyabban betöltöttek
-exponenciális eloszlás
-nem az egyedüli, hanem a **legvalószínűbb** eloszlás

- rendezetlen ← legnagyobb termodinamikai valószínűség
- hétköznapi példák
- molekulák: - a hely szerinti eloszlás egyenletes
- az energia szerinti eloszlás : Boltzmann szerinti

Entrópia: $S = k \cdot \ln w$

↙
Ez a legvalószínűbb, ez valósul meg magától.

Extenzív mennyiség:

$$S = S_1 + S_2 = k \cdot \ln(w_1) + k \cdot \ln(w_2) = k \cdot \ln(w_1 \cdot w_2) = k \cdot \ln(w)$$

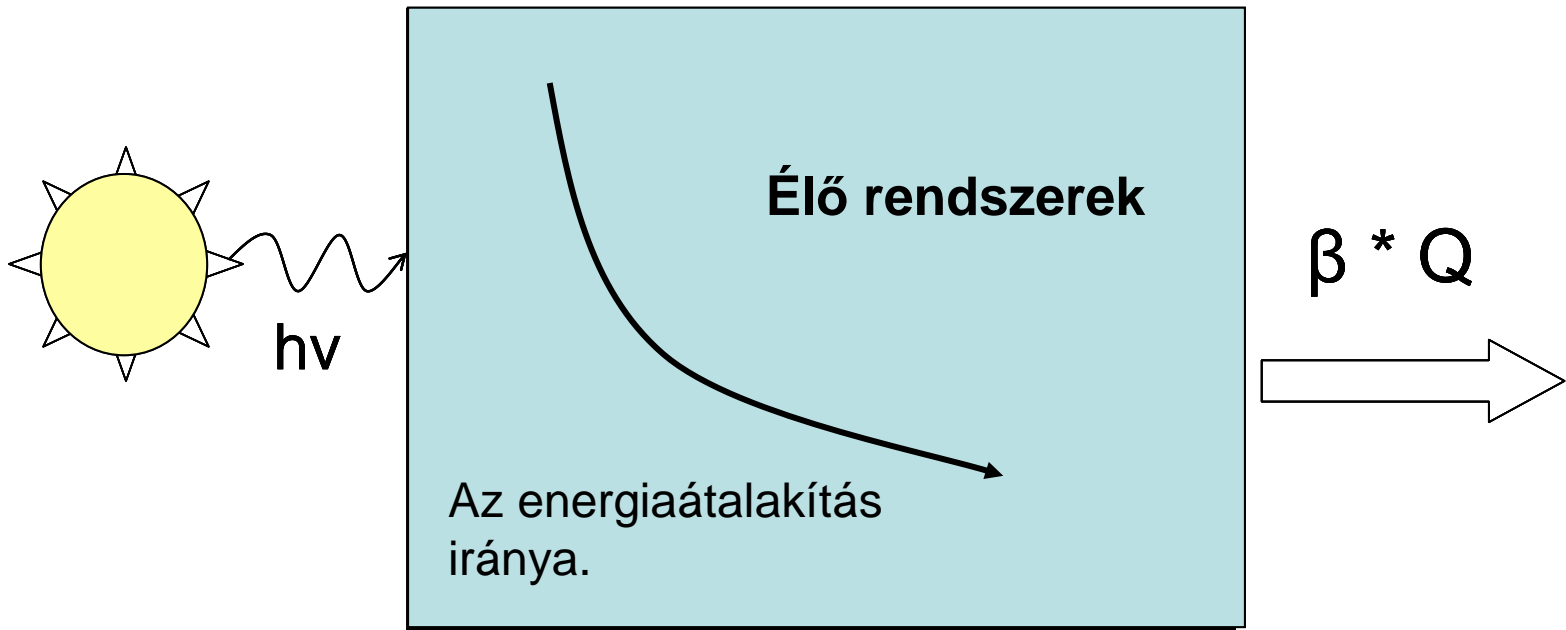
Entrópiatétel

Környezetétől elszigetelt rendszerben az entrópia nem csökkenhet, hanem állandó marad, ha reverzibilis változások mennek végbe, növekszik, ha irreverzibilisek a változások.

Nyitott rendszerekben:

Reverzibilis változások: $\Delta S = \Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} = 0$

Irreverzibilis változások: $\Delta S = \Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} > 0$ (Pl. élő szervezetekben)



**Energia
beáramlás**

**Átalakítási
mechanizmusok**

Kiáramlás

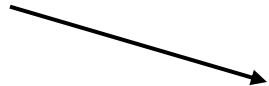
Minden folyamat, amely hőtermeléssel jár, szükségképpen veszteséges, folyamatos működéséhez állandó külső energiaforrásra van szüksége.

A Gibbs és a Helmholtz féle szabadenergia

Izoterm, reverzibilis körfolyamatok maximális munkája = 0.



Állapotfüggvény megváltozása.



$$W_h = \Delta F \quad \text{ill.} \quad dW_h = dF$$

Def.: állandó térfogaton, izoterm, reverzibilis folyamat maximális munkája a (Helmholtz féle) szabadenergia megváltozása.

$$\Delta U = \Delta W_h + \Delta Q \quad \Rightarrow \quad \Delta W_h = \Delta U - \Delta Q$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta Q$$

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

V = állandó

Helmholtz-féle szabadenergia

p = állandó

$$\Delta W_h = \Delta G$$

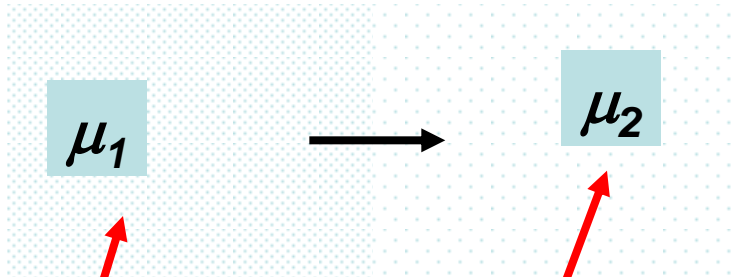
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Gibbs-féle szabadenergia}$$

Egyensúly esetén $\Delta G_{\min} = 0$.

A folyamat állandó paraméterei	A folyamat önkéntes végbemenetelének kritériuma	Az egyensúly feltételei	
U és P	S növekedése; $dS > 0$	S maximuma	$dS = 0$
H és P	S növekedése; $dS > 0$	S maximuma	$dS = 0$
T és V	F csökkenése; $dF < 0$	F minimuma	$dF = 0$
T és P	G csökkenése; $dG < 0$	G minimuma	$dG = 0$
S és V	U csökkenése; $dU < 0$	U minimuma	$dU = 0$
S és P	H csökkenése; $dH < 0$	H minimuma	$dH = 0$

Néhány alkalmazás

A diffúzió hajtóereje az entrópia-különbség
(ha nincs töltése a részecskének)



$$\mu_2 = \mu_{2,0} + RT \ln c_2 + pV + z_2FU + m_2gh$$

$$\mu_1 = \mu_{1,0} + RT \ln c_1 + pV + z_1FU + m_1gh$$

1. és 2. komponens
kémiai potenciálja.

Hajtóerő:

$$\Delta G = \mu_2 - \mu_1 = (\mu_2^0 + RT \ln c_2) - (\mu_1^0 + RT \ln c_1)$$

$$\Delta G = -T\Delta S = RT \ln \frac{c_2}{c_1}, \quad c_1 > c_2; \Delta H = 0$$

$$\Delta S = R \ln \frac{c_1}{c_2}$$

..... $\Delta S > 0$

Mekkora a diffúzió hajtóereje?

A hajtóerő a koncentrációgrádientstől függ:

Pl.: ha $c_1/c_2 = 10$, akkor \Rightarrow

$$\Delta G = RT \ln \frac{c_2}{c_1}, \quad c_1 > c_2$$

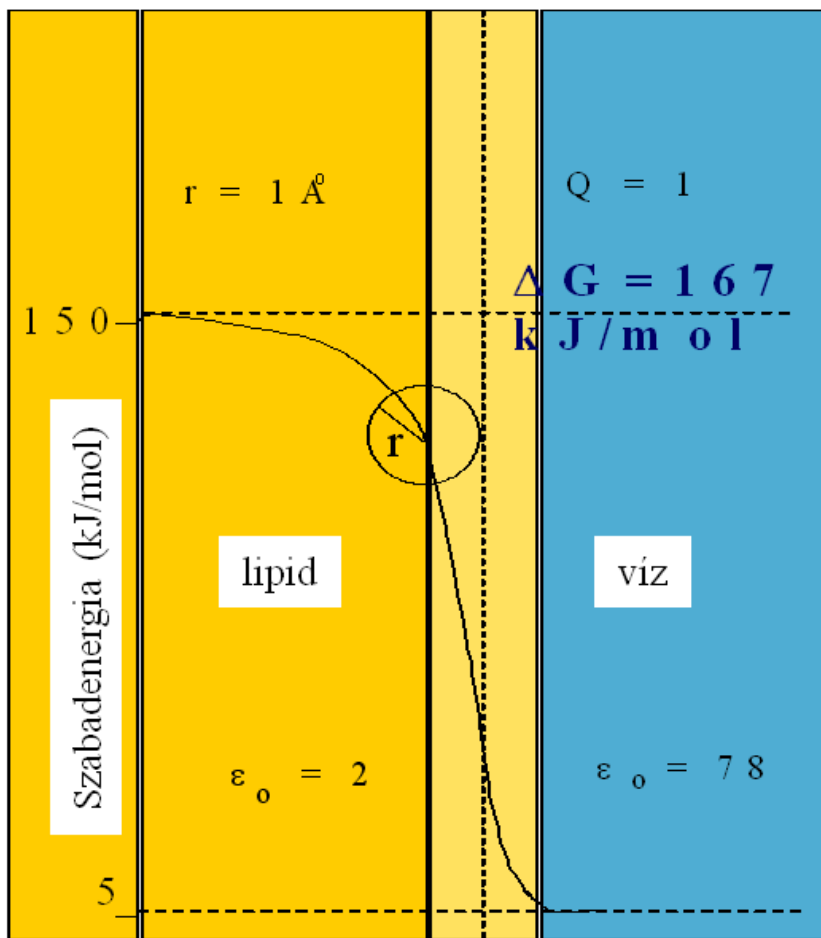
$$\mu = \mu^0 + RT \ln c \Rightarrow \Delta G = \mu_2 - \mu_1 \Rightarrow$$

$$R = 8,318 \text{ J/mol} \quad R \cdot T \sim 2,5 \text{ kJ/mol} \quad (T=300\text{K})$$

$c_1/c_2 =$	10	$\rightarrow - 5,7 \text{ kJ/mol}$
	100	$\rightarrow - 11,5 \text{ kJ/mol}$
	1000	$\rightarrow - 17,3 \text{ kJ/mol}$
	10^8	$\rightarrow - 46 \text{ kJ/mol}$

Ha akár egyetlen „+” vagy „-” töltése is van a részecskének, akkor a lipidmembránon való átjutáshoz szükséges energia ennyi lenne:

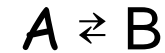
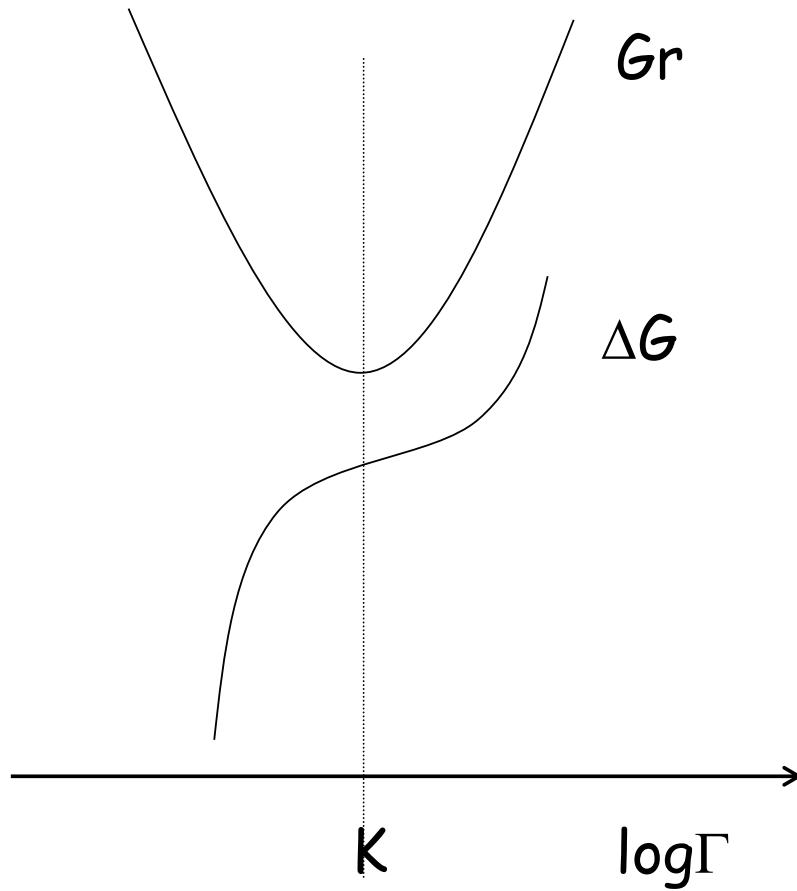
membrán vizes fázis



$$\Delta G \sim 150 \text{ kJ/mol} \rightarrow$$

$$c_1/c_2 = 1,1 \cdot 10^{26}$$

Az egyensúlyi állandó és a szabadentalpia



$$K = [B]_o / [A]_o$$

$$\Gamma = [B] / [A]$$

Egyensúlyban:

G : minimális

$$\Delta G = 0$$

$$\Gamma = K$$

$$\Delta G = -2.3RT \log(K/\Gamma)$$

Ha $K/\Gamma = 0.1$, akkor

$$\Delta G = 5.7 \text{ kJ/mol}$$

($t = 25^\circ \text{C}$)

Az ATP foszforilációs potenciálja

Az ATP hidrolízisére: $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$

A látszólagos egyensúlyi állandó:
$$K = \frac{[\sum \text{ADP}] \cdot [\sum \text{P}_i]}{[\sum \text{ATP}]}$$

$\Delta G = -32,5 \text{ kJ/mol}$ (10 mM Mg^{2+} ; pH 7,0)
(Sejten belül $-50 - -60 \text{ kJ/mol}$ is lehet.)

Egyensúlyban:

Ha $[\text{P}_i] = [\text{ADP}] = 10 \text{ mM}$ \rightarrow **$[\text{ATP}] = 1 \text{ nM}$** . ($K' = 10^5 \text{ M}$).

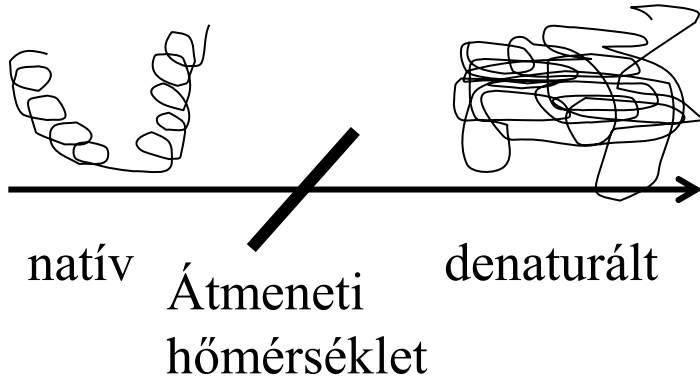
Ehelyett:

Ha $[\text{P}_i] =$ **$[\text{ATP}] = 10 \text{ mM}$** \rightarrow $[\text{ADP}] = 0,01 \text{ mM}$. ($K = 10^{-5} \text{ M}$).

Tömegarány, Γ	Γ / K	ΔG_r (kJ/mol)	$[\text{ATP}]/[\text{ADP}],$ $[\text{P}_i]=10 \text{ mM}$
10^5	1	0	10^{-7}
1	10^{-5}	-28.5	10^{-2}
10^{-5}	10^{-10}	-57	10^3

Foszfátvegyület	ΔG (kJ/mol)
Foszfoenolpiroszölősav (PEP)	-62,2 -51,7
Karbamil-foszfát	-49,6
Glicerinsav-difoszfát	-43,3
Kreatin-foszfát	-42,4
Acetil-foszfát	-32,4
Arginin-foszfát	-32,3
ATP ($\rightarrow\rightarrow\rightarrow$ AMP +Pi)	
ATP ($\rightarrow\rightarrow\rightarrow$ ADP +Pi)	-30,7
Glükóz-1-foszfát	-21,0
Fruktóz-6-foszfát	-15,9
Glükóz-6-foszfát	-13,9
Glicerin-1-foszfát	-9,2

Fehérjék denaturációs hőmérsékletének becslése



$$\text{Denaturáció: } \Delta S > 0; \quad \Delta H > 0$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Ha T kicsi $\rightarrow T\Delta S$ kicsi $\rightarrow \Delta G > 0$,
ha T nagy $\rightarrow T\Delta S$ nagy $\rightarrow \Delta G < 0$.

Pl.: 100 aminosavból álló peptid; 3,0 kJ/mol/kötés

$$w_{\text{natív}, \alpha\text{-hélix}} = 1; \quad w_{\text{denaturált}} = 3^{100}; \quad \Delta H = 100 \cdot 3,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{w_{\text{den}}}{w_{\text{natív}}} = 0,91 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$0 = 100 \cdot 3,0 \text{ kJ/mol} - T \cdot 0,91 \text{ kJ/mol}$$

$$\underline{T = 329,6 \text{ K} \approx 57 \text{ }^\circ\text{C}}$$

Ionok elektrokémiai potenciálja; protonmozgató erő

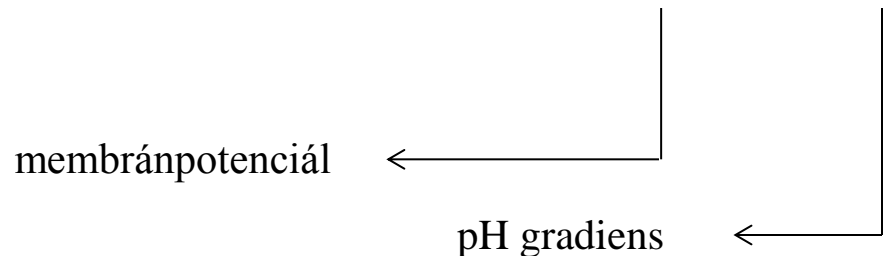
a) koncentrációgrádiens $\Delta G = 2,3RT \lg \frac{c_1}{c_2}$

b) elektrosztatikus potenciálgrádiens $\Delta G = -zFU$

Egyensúly esetén: $\Delta G = 0 = -zFU + 2,3RT \lg \frac{c_1}{c_2}$

Az elektrokémiai potenciál (mV-ban kifejezve): $\Delta\mu = zU - \frac{2,3RT}{F} \log \frac{c_1}{c_2}$

Ha ez a protonok elektrokémiai potenciálja: $\Delta\mu_{H^+} = \frac{\Delta G}{F} = U - \frac{2,3RT}{F} \Delta pH$



Elektronátmenettel járó reakciók - Redoxpotenciál

Nernst-egyenlet

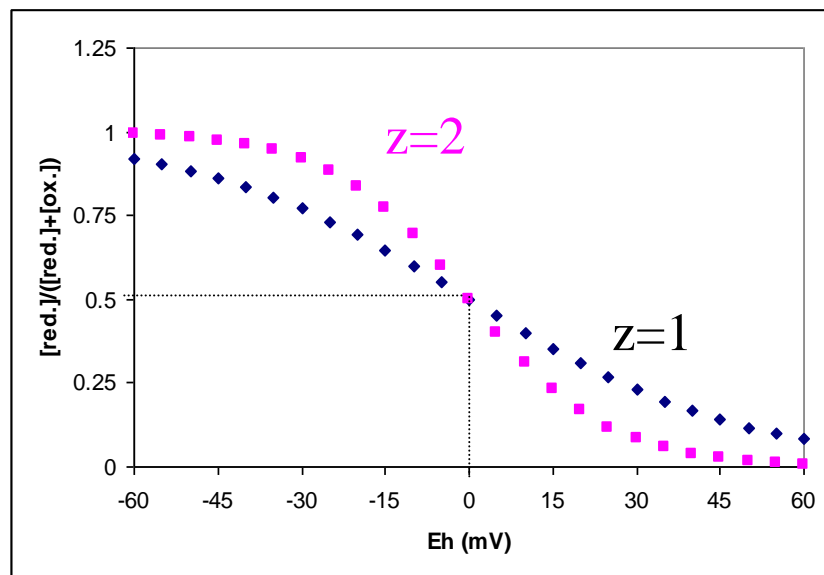
$$E_{(h)} = E_{(m)} + \frac{2,3RT}{zF} \cdot \log \frac{[ox.]}{[red.]}$$

$$E_{(h)} = E_{(m)} + \frac{2,3 \cdot 0,008314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{z \cdot 0,0965 \frac{\text{kJ}}{\text{mV} \cdot \text{mol}}} \cdot \log \frac{[ox.]}{[red.]}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ V} \cdot \text{A}$$

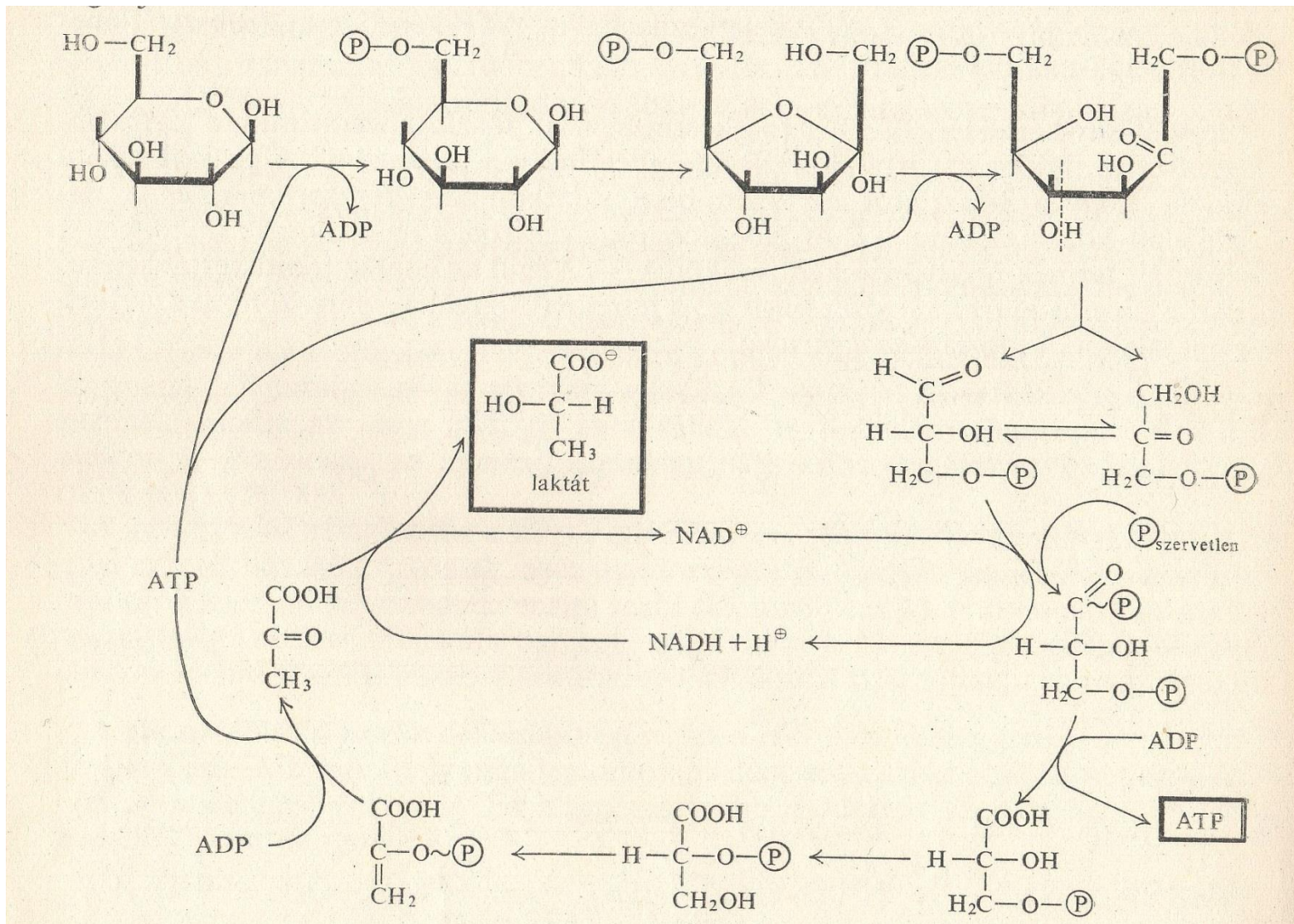
$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s} = 1 \frac{\text{W}}{\text{V}} \cdot \text{s} = 1 \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{V}} \text{s} = 1 \frac{\text{J}}{\text{V}}$$

$$E_{(h)} = E_{(m)} + \frac{59 \text{ mV}}{z} \cdot \log \frac{[ox.]}{[red.]}$$



Oxidált forma	Redukált forma	z	E_m (V)
α -keto-glutarát	szukcinát +O ₂	2	-0,67
ferredoxin _{ox}	ferredoxin _{red}	1	-0,43
P ₈₆₀ ⁺ *	P ₈₆₀ *	1	-0,93
P ₆₈₀ ⁺ *	P ₆₈₀ *	1	-0,64
NAD ⁺	NADH+H ⁺	2	-0,32
NADP ⁺	NADPH+H ⁺	2	-0,32
1,3-DPG	GADP	2	-0,29
piruvát	laktát	2	-0,19
fumarát	szukcinát	2	-0,03
citokróm c ³⁺	citokróm c ²⁺	1	+0,22
ubikinon	ubikinon-H ₂	2	+0,4
[Fe(CN) ₆] ³⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1	+0,43
P ₈₆₀ ⁺	P ₈₆₀	1	+0.45
½ O ₂ +2 H ⁺	H ₂ O	2	+0.82
P ₆₈₀ ⁺	P ₆₈₀	1	+1.20

$$E_{(h)} = E_{(m)} + \frac{2,3RT}{zF} \cdot \log \frac{[NAD^+]}{[NADH] + [H^+]}$$



Jó tanulást!