

LECTURE NOTES: Chapter 3
Biological Thermodynamics by Donald T.
Haynie, 5p B-kurs

Per-Olof Westlund
Biophysical Chemistry

November 11, 2002

Contents

1	The Second Law of Thermodynamics	2
1.1	Introduction	2
1.2	Entropy	3
1.2.1	Några ex på irreversibla processer som ökar systemets entropi, $\Delta S > 0$	3
1.2.2	Vad orsakar kraften i gummiband?	4
1.3	Heat engines	5
1.3.1	Vilket process ger störst förlustvärme	6
1.4	Entropy of the universe	6
1.5	Isothermal systems	8
1.6	Protein denaturation	9
1.7	The third law of biology	9
1.8	Irreversibility and life	10
1.9	Exercises	10

1 The Second Law of Thermodynamics

1.1 Introduction

Första lagen i termodynamiken säger att energin i ett slutet system är konserverad. Ett systems inre energi (U) kan förändras genom att *arbete*(w) och värme(q) tillförs (positivt) eller bortförs till omgivningen(negativt). I detta avsnitt skall vi diskutera värmets (q), eller den slumpmässiga fördelningen av energi och som kvantifierar i en tillståndsfunktion som betecknas med S och kallas *entropi*.

Vi vill kunna beskriva olika *spontana processer* med hjälp av termodynamiska storheter. Processer som t.ex:

- En kall kropp A med temperaturen T som sätts i kontakt med en annan kropp B med temperaturen $T + \Delta T$ efter ett tag antar A och B samma temperatur? Värmen (q) verkar "flyta" från den varma till den kalla kroppen, spontant och alltid från varmt till kallt och inte tvärt om. Vad är det som händer och hur karaktäriseras denna process?
- En bläck droppe sprider sig i glaset tills hela glasets vatten är svartfärgat. Hur länge vi än väntar kommer vi inte att uppleva hur bläckpartiklarna åter samlas till en droppe i glasets ena hörn.
- Varför sönderdelas enzymer spontant, om vi väntar tillräckligt länge, trots att de förvaras i ett kylskåp?
- Parfymmerade studenter omger sig av ett moln av flyktiga luktmolekyler (aromatiska aminer). Efter ett tag kan vi känna lukten i hela rummet. Fenomenet att vi kan lukta varandra inbegriper spontana spridning av molekyler och som fyller rummets volym. Denna process kallas diffusion. Diffusion av makromolekyler är en mycket viktig process i biologiska system. Vi frågar oss därför vad det är som händer molekylärt när en biomolekyl diffunderar i en vattenlösning?

Spontana processer i isolerat system sker under förutsättning att tillståndsfunktion *entropi* S ökar:

$$\Delta S \geq 0 \tag{1}$$

Detta villkor beskriver teoretiskt det mest sannolika fördelningen som systemets beståndsdelar kan anta och beskriver villkoret för

spontana (irreversibla) processer? Riktingen åt vilket håll en naturlig process kommer att gå kan vi inte bestämma enbart utifrån ΔU . Det bestäms inte av villkoret att minimera den inre energin U . Att det är så kan man konstatera genom att observera spontana processer där inre energin är oförändrad. T.ex. en isoterm expansion av en perfekt gas ut ett tomrum sker med $\Delta U = 0$.

Vi behöver entropin eller den mest sannolika konfigurationen eller fördelningen hos energin. Det som vi skall diskutera i dett kapitel leder fram till de centrala kapitlerna 4 och 5 där Gibbs fria energi introduceras och tillämpas.

1.2 Entropy

Entropiändringen $\Delta S_{universe} = (\Delta S_{system} + \Delta S_{omgivning})$ anger skillnaden i två tillstånd, ($S_{slutt.} - S_{beggynnelset.}$) där samma mängd energi (eftersom energin är konserverad i universum) omfördelats från ett mindre sannolik till ett mer sannolik fördelning.

Men eftersom vi bara kan studera en liten del av universum, systemet S , är det lämpligt att dela upp entropiändringen i en del som refererar till systemet och den del som refererar till resten (omgivningen). Det handlar om att naturen stävar mot den mest sannolika fördelningen av energin. Om ett system har möjlighet att distribuera energin vid jämvikt mellan 10 konfigurationen istället för bara en konfiguration så kommer systemet att representeras av 10 konfigurationer. Det kallas ofta att systemet strävar mot största möjliga ordning.

1.2.1 Några ex på irreversibla processer som ökar systemets entropi, $\Delta S > 0$

1. En gasflaska är fylld med gas och kopplas till en tom gasflaska genom en koppling. När gasen i flaskan 1 får tillgång till utrymmet i den andra flaskan strömmar den dit och fyller båda gasflaskorna.
2. Om gasflaskorna innehåller två olika gaser kommer gaserna att blandas när kopplingen mellan flaskorna öppnas.
3. Om man har ett system begränsat till en volym V_1 och sedan ger samma system möjlighet att uppfylla en större volym V_2 kan

systemets entropi. Systemets molekyler får tillgång till många fler konfigurationer.

4. En saltkristall som placeras i vatten försvinner. Den ordnade strukturen i saltet övergår till att saltets joner fördelar sig fullständigt oordnat i vattenlösningen
5. Hos *Arum maculatum* lockas pollinerare genom att ånga lukande molekyler så att insekterna hittar till blomman genom att följa luktgradienten.

1.2.2 Vad orsakar kraften i gummiband?

Gummibandet är ett annat system av intresse och som vi alla känner till. Om man hänger en vikt i ett gummiband töjs det till jämvikt nåtts. Vad händer om du värmer gummibandet utan att bränna av det? Vikten kan antingen sjunka ner lite till eller höjas lite. Det som händer beror av vad "gummikraften" beror av. Vikten höjs lite vid högre temp. **Varför?** När gummibandet är i sitt viloläge ligger molekylerna så oordnade som möjligt. När du sträcker gummibandet ordnas molekylerna upp och entropin minskar. Det är en process som minskar antalet möjliga konfigurationer och det kan göras enbart med arbete på systemet ($w > 0$). Värmet q som TILLFÖRTS systemet ökar dess entropi igen och gummibandet kan anta ett mindre utsträckt läge med samma sträckande kraft. Systemet utför arbete ($w < 0 : w = -m \cdot g \cdot \Delta z$)

Lemma 1.1 *Gummibandets kraft är entropi diven och ökar med temperaturen*

Värmet q som överförs till ett system vid temperaturen T ökar systemets entropi. Samma mängd värme som överförs vid en högre temperatur $T + \Delta T$ ger systemet entropi mindre. Största entropiökningen får man hos ettsystem vid lägsta temperaturen. Vi har sambandet

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} (= \frac{q}{T} + \Delta S_{irrev}) \quad (2)$$

T är systemets absoluta temperatur. Om det irreversibla entropibidraget kan göras $=0$ har vi en reversibel process och systemet är i jämvikt under processen. Det är det samma som att säga att systemets tillståndsfunktion är tillfredsställd under hela processen. Det är i realiteten aldrig möjligt med sådana processer utan reversibla processer är en idealisering som är en approximativt god beskrivning

i vissa situationer. Om värmets q överförs från en "varm" kropp vid temperaturen T_1 minskar entropin hos denna kropp $\Delta S_1 < 0, = -q/T_1$. Om en kropp med temperaturen T_2 erhåller värmets q ökar dess entropi och $\Delta S_2 > 0$. Vi ser också att jämför vi dessa entropiförändringar så är den störst för den kallaste kroppen. $|\Delta S_1| < |\Delta S_2|$ Totala entropin för dessa processer måste öka $\Delta S_{TOT} = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$ Antag att 100kJ överförs till en stor mängd vatten vid temperaturen $T=0^\circ C$, samt samma mängd värme överförs till samma stor mängd vatten vid $100^\circ C$ ser vi att $\Delta S_1 = \frac{100000}{273} = 366 J/K$ i första fallet medan entropiändringen i andra fallet blir $\Delta S_2 = \frac{100000}{373} = 268 J/K$

1.3 Heat engines

Är levande organismer att likna med värmemaskiner? Svaret är Nej, men varför och vad kan vi lära oss om levande organismer genom att studera termodynamiken hos värmemaskiner? Låt oss anta att vi har en värmemaskin som skall utföra ett arbete som följd av att en värme mängd överförs från en varm omgivning. Denna värmemängd Q_1 kan alltså delas upp i Q_2 och arbetet W som systemet kan utföra.

$$-W = Q_1 + Q_2 \quad (3)$$

observera att Q_2 är negativt eftersom det är värme som överförs från systemet till en kall reservoar. och effektiviteten hos värmemaskinen blir att minimera förlustvärmets Q_2 : $|W|/Q_1 = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ Carnot fann att effektiviteten hos värmemaskinen endast beror på temperaturerna hos den varma källan och den kalla omgivningen. $(|W|/Q_1)_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ Det finns ingen värmemaskin där all värme kan omvandlas till arbete. Det är alltid ett spill eller en förlust till omgivningen som ökar totala entropin. ANDRA lagen handlar om att värme inte kan överföras från en kallare kropp till en varmare.

En biologisk cell som arbetar vid konstant temperatur kan inte utföra arbete som en värmemaskin genom värmeöverföring.

EX. Om 30 J överförs vid 300 K så blir det maximala arbetet denna värmemängd kan omvandlas till då omgivningens temp är 200 K enligt följande: $30 \cdot (1 - 2/3) = 10 J$ EX2. Människan är hyfsat effektiv säg 30% Temperatur vid vilken människan arbetar är $37^\circ C$ Hur varm är värmekällan vid vilken värmemängden överförs

till människan? Vi har $0.3 = 1 - (273 + 37)/T_x$ så vi får $T_x = 310/0.7 = 443K$ ($170^\circ C$)

Den värmemängd (förlust värmes Q_2) som överförs till omgivningen (irreversibelt) ökar omgivningens entropi är inte nödvändigtvis helt onyttig för en organism.

- Gräshoppor sparar energi i en sammanpressad protein (resilin) likt en sammanpressad fjäder. (Låg entropi) När insekten hoppar och frigör denna energi ökar proteinets oordning snabbt i en irreversibel reaktion som går lika snabbt som en nervimpuls. Hoppet hos insekten kan således rädda dess liv i en trängd situation. ΔS är stort och positivt.

1.3.1 Vilket process ger störst förlustvärme

Vid reversibla processer gäller att $q_{rev} \geq q_{irrev}$

- Vid endoterms reaktioner extraheras värmes från omgivningen och q är positivt. Vi ser att reversibla reaktioner extraherar största värmemängden.
- Om reaktionen är exoterm avger systemet en värmemängd (negativt q) och $q_{rev} < q_{irrev}$ dvs. reversibla reaktioner avger minst med värme till omgivningen.
- I biologin är processer irreversibla och det avges mycket värme. Genom en riklig tillförsel av energi kan vi hålla en varmare temperatur än omgivningen.

1.4 Entropy of the universe

Totala entropin hos ett isolerat system måste öka vid spontana processer. Alla processer i naturen är irreversibla och totala entropin bara ökar och ökar.

$$\Delta S_{sys} + \Delta S_{omgivning} = \Delta S_{Universe} > 0 \quad (4)$$

I biologin sker en mängd reaktioner som sänker entropin och hela det organiska livet illustrerar resultatet av processer som sänkt systemets entropi. Hur kan vi avgöra om en process är spontan eller ej. Jo med ovan ekvation måste vi känna till tecken och storlek på entropiändringen i både systemet och resten av universum.

Det är inte möjligt. Istället vill vi veta om reaktioner sker spontant eller ej genom att endast granska systemets termodynamiska tillståndsfunktioner. Det visar sig var möjligt och den viktigaste tillståndsfunktion för biologer är *Gibbs fria energi*.

1.5 Isothermal systems

Isoterma system är av särskild betydelse för biokemiska tillämpningar eftersom levande organismer upprätthåller kroppstemperaturen inom en ganska snävt intervall. Levande organismer lever väl inom ett par grader. Betrakta ett system i jämvikt med sin omgivning vid temperaturen T . Om det sker en förändring av systemet så att värme q går från systemet till omgivningen ger Clausius olikhet

$$\Delta S \geq \frac{\Delta q}{T} \quad (5)$$

VI kan diskutera denna olikhet utgående från villkoren om *konstant tryck* eller *konstant volym*. Betrakta fallet med konstant volym. Då har vi inget pV arbete och $q = \Delta U$ och vi får insatt i ovan ekvation

$$T\Delta S - \Delta U \geq 0 \equiv \Delta U - T\Delta S < 0 \quad (6)$$

Helmholz fria energi definieras $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ där A betecknar "Arbeit". Låt os betrakta fallet med konstant tryck. Vi antar att endast pV arbete förekommer har vi $q = \Delta H$. Vi får istället följande relation,

$$T\Delta S - \Delta H \geq 0 \equiv \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (7)$$

Gibbs fria energi definieras $\Delta G \equiv \Delta H - T\Delta S$

1.6 Protein denaturation

Strukturomvandlingar som sker vid en bestämd temperatur innebär ofta en ökning av entropin. "Smältning" av DNA eller proteiner som veckas upp eller lipidsystem vars kolsvansar smälter vid gelflytande kristallina fasövergången är tre viktiga exempel.



vilket kan skrivas i termodynamiska storheter

$$\Delta S_d = \Delta H_d/T_m \quad (9)$$

Entropiförändringen under ett större temperaturintervall A $\rightarrow$ B, bestäms den av systemets C_p så låt oss betrakta intervallet $T_1 - > T_m - > T_2$

$$S_B - S_A \equiv \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_d + \Delta S_2 = C_{p,1} \ln[T_m/T_1] + \Delta H_d/T_m + C_{p,2} \ln[T_2/T_m] \quad (10)$$

Ändring av pH kan ha stort inflytande på proteiners stabilitet. Vid lägre pH protoniseras laddningar: $A^- + H \rightarrow AH$ genom att förskjuta jämvikten åt höger. Övergångstemperaturen T_m för lysosym reduceras vid lägre pH. protonisering av Glu och Asp antas vara entropiskt driven. Entropi skillnaden mellan folded och unfolded tillstånd minskar snabbare än entalpiskillnaden, vilket gör $\frac{\Delta H_d}{\Delta S_d}$ gradvis mindre.

Hur kan vi förstå pH inducerad denatureringen? Klart är att vid lågt pH så förskjuts jämvikten



åt vänster så det är relativt få negativt laddade grupper. Därför kommer de positivt laddade grupperna (NH_3^+) överväga. Repulsion mellan positivt laddade grupper ökar således vid lågt pH vilket tvingar isär delar av proteinet.

1.7 The third law of biology

Entropin har till skillnad från andra termodynamiska tillståndsfunktioner ett absolut referensvärde: Entropin för en perfekt kristall vid absolutnollpunkten värder noll.

Vid absoluta nollpunkten är allt stilla. Man har emellertid funnit att bakterier, frön som tagit till extremt kalla tillstånd (flytande

kväve, helium) och därefter åter till rumstemperatur har börjat leva igen. I kylt tillstånd har organismen endast strukturen hos sina molekyler. Allt står stilla vid 0K. Det "levande" är således den komplexa strukturen som byggts in i molekyler och kemiska reaktioner, som således börjar att åter fungera när den kinetiska energin är tillräcklig. Fysikalism kallas den filosofi som menar att allt levande endast är komplexa kemisk-fysikaliska processer. Den är kritiserad av filosofer men med argument hämtade ur logik och humaniora.

1.8 Irreversibility and life

Termodynamiken är en teori som beskriver jämviktssystem. Den kan beskriva villkoren för irreversibla processers riktning i termer av fria energiändringen. Men i verkliga livet är alla biologiska processer irreversibla. Biologin transformerar om energin i olika former så att lokalt bildas ordning men generellt sker en entropiökning i universum. Universums energi är konstant och energiflödet går till högre ordning men via vägen över organismer skapas det ordning och liv ett ögonblick innan det fortsätter till största möjliga ordning. Det verkar som att denna process *ordning mot oordning* anger en riktning i tiden. Åldrandet kan vara en process som är kopplat till entropiökning men det kan likaså vara en process som styrs av andra mekanismer och ligger kvar på en mycket hög ordningsnivå till döden slår till och entropin ökar med ett språng.

1.9 Exercises

1. Förklara vad som ligger bakom gummibandets kraft och vad som händer om du värmer ett sträckt gummiband.