

# Termodinamika

Juriga Dávid

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet, Nanokémiai Kutatócsoport



**SEMMELWEIS**  
EGYETEM 1769

# A termodinamika

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

**Fő feladata:**

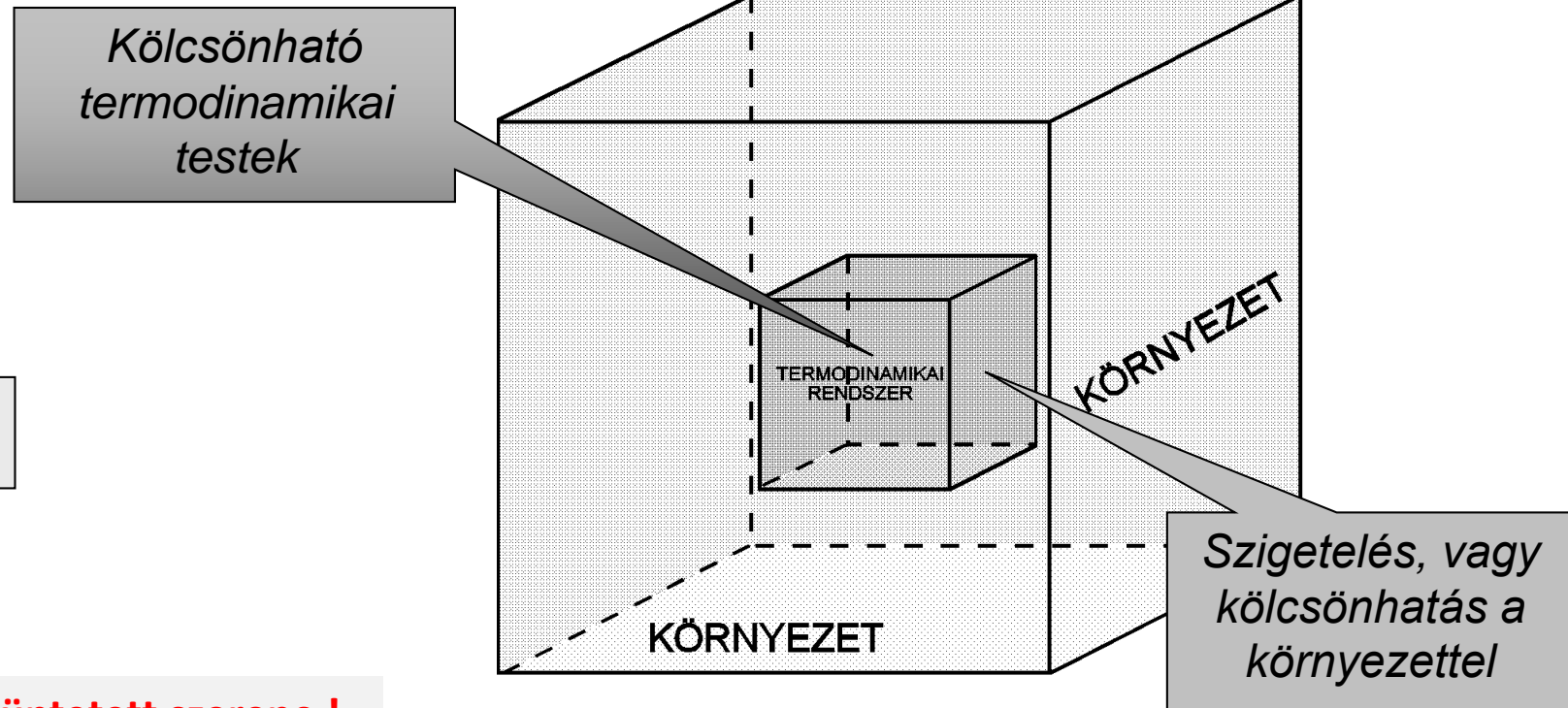
- a **változások** és átalakulások irányának és az egyensúlyi végállapot felé való törekvésének értelmezése, valamint
- az **egyensúlyt** és a hozzá vezető folyamatot befolyásoló tényezők felderítése.

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.

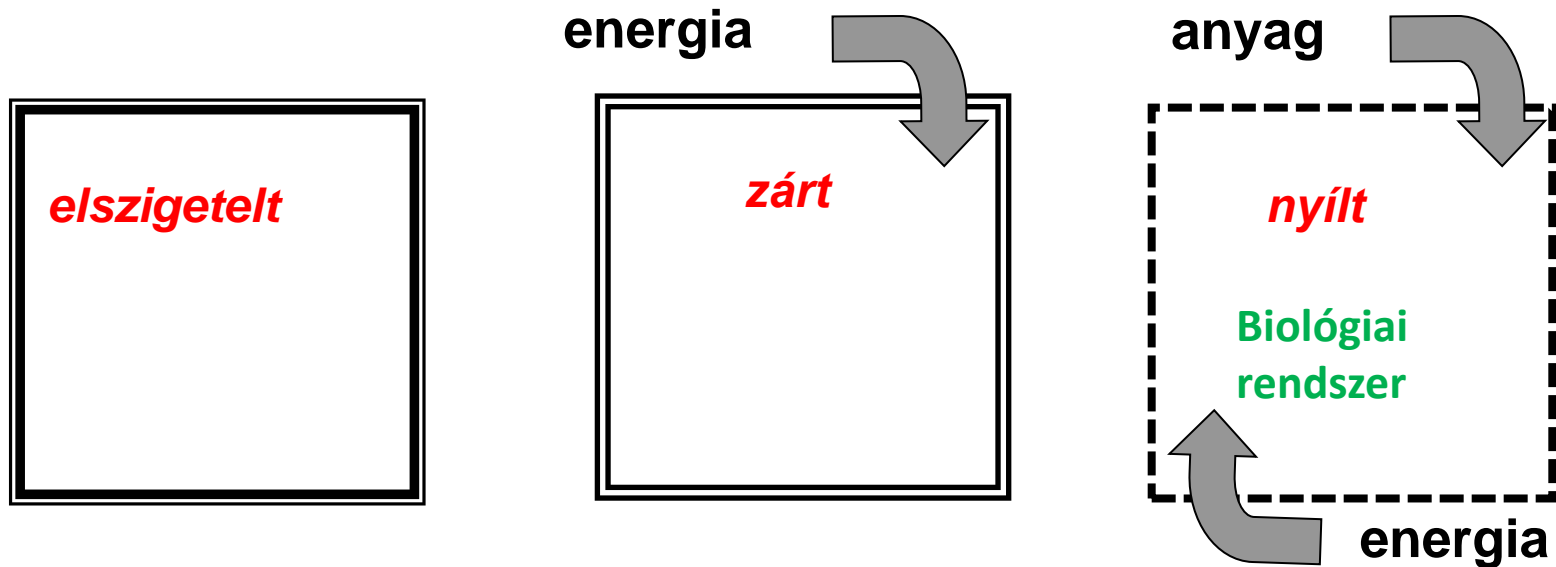
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$



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



# Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



izoterm

**T**=állandó

izobár

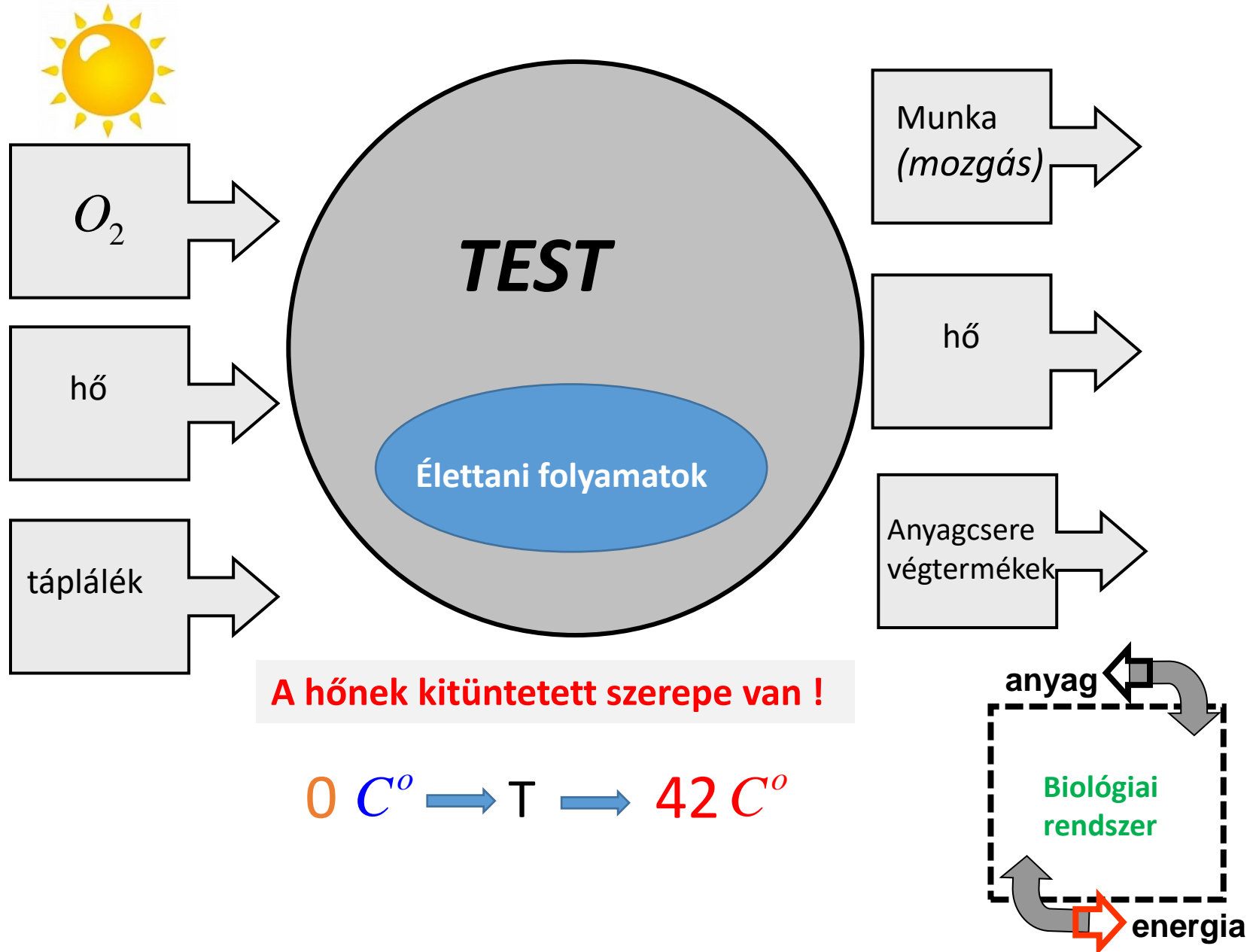
**p**=állandó

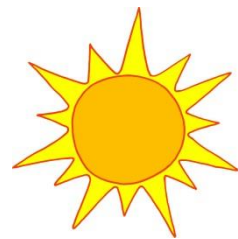
adiabatikus

**$\Delta Q$**  = 0



# HUMÁN BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER





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

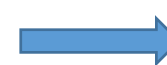
**katabolizmus**

rendezetlen + **energia**

rend



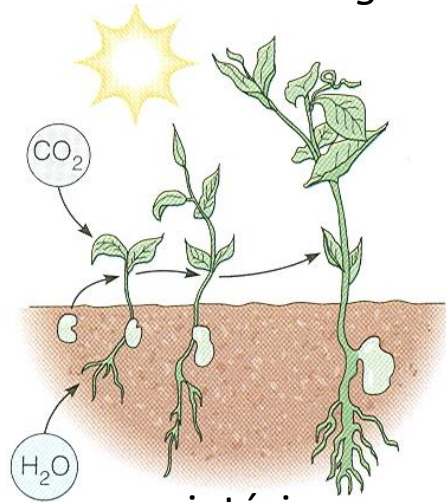
rend



rendezetlen + **energia**

# Az energia biológiai hasznosítása

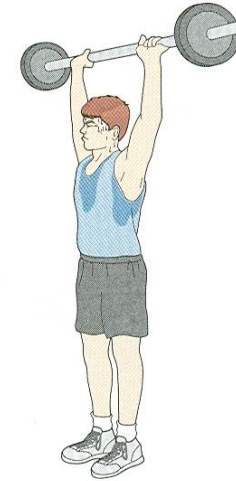
*Energia : munkavégző képesség ?*



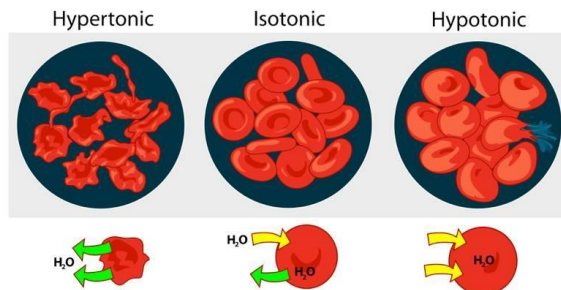
szintézis



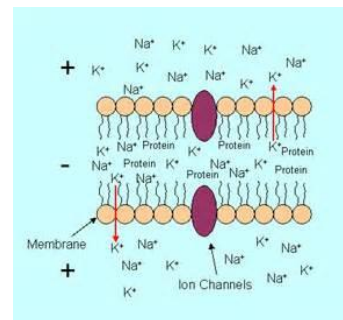
fizikai munka



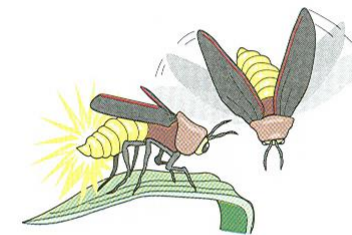
izom munka



ozmotikus munka



elektrokémiai  
munka



fotokémiai  
munka

# Energiamegmaradás és a belső energia

## ENERGIA

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!

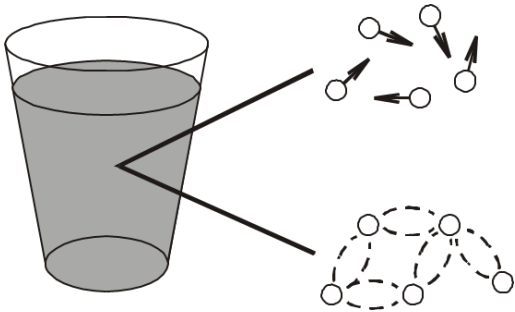
$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} + \dots + U$$

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



Belső  
energia

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



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

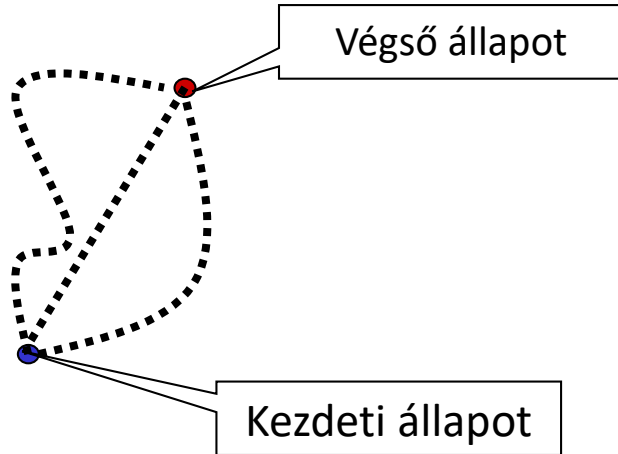


# A belső energia változás

A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

A belső energia **értékét nem ismerjük**.



## 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.

$$dU = dQ + \sum_i dW_i$$

### **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 belső energia változás

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

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

$$dW_i = y_i \cdot dx_i$$

elemi energiacsere

intenzív mennyiség

extenzív mennyiség

$$dU = -f dl - p dV + \gamma dA_s + \Phi dq + H dM + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

mechanikai

térfogati

felületi

elektromos

mágneses

kémiai

És hol van a hőhatás ???

$y = T$      $x = ?$

# Termikus kölcsönhatás

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

**termikus kölcsönhatás**

$$dU_Q = dQ = TdS$$

**entrópia**

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

**kémiai potenciál**

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.

# A termodinamika I. főtétele

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



Az **energiamegmaradás** törvényének legáltalánosabb megfogalmazása.

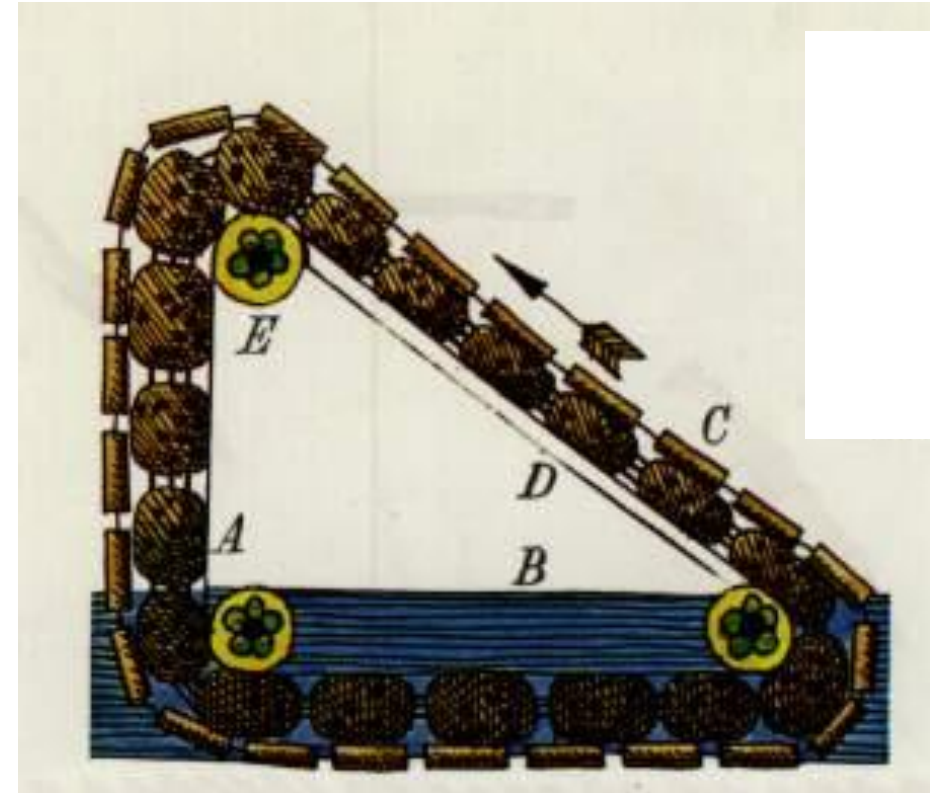


$$dU = dQ + dW_{\text{mech}} + dW_{\text{kém}} + \dots + dW_i$$

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

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.

## Az energiamegmaradás tétele!



Az olyan gépeket, amelyek mechanikai munkát végeznének anélkül, hogy külső forrásból energiát fogyasztanának, **első fajú perpetuum mobile-nek**. A termodinamika első főtételeből következik, hogy első fajú perpetuum mobile nem működhet.

# A bio-termodinamika I. főtétele

belső energia  
megváltozása

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

metabolikus hő

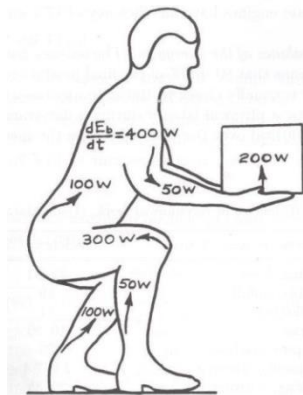
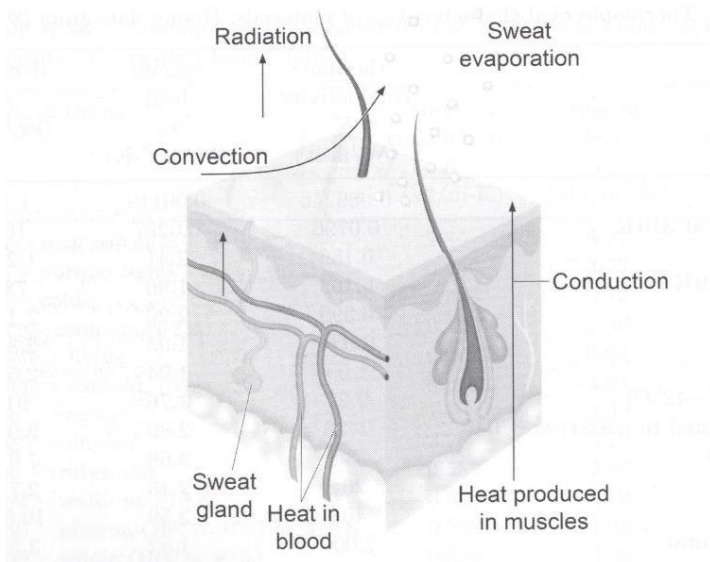
veszteség

bio-szintézis

mechanikai munka

külső

belső



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

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

$$dU < 0$$



$$dW_{\text{kém}} > 0$$

$$dU > 0$$

## Környezeti hatások



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

Belső energia

Hasznosítás    állandó  $p$  mellett

Környezet állandóságának biztosítása

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

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

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

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

$$d(H) = TdS$$

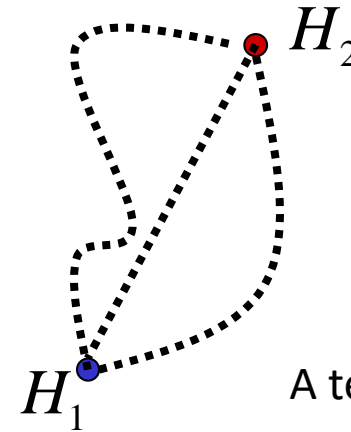
entalpia

$$H = U + pV$$

A belső energia izobár környezetben hasznosítható része az **entalpia**!

## Az entalpia

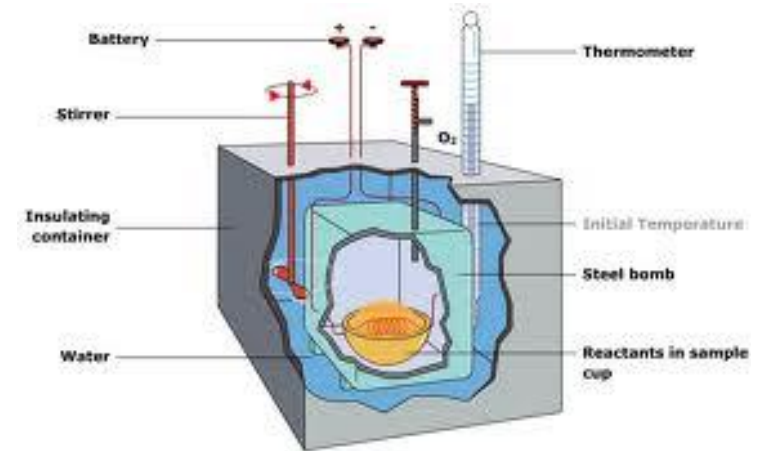
Az entalpia **extenzív** mennyiség.  
Az entalpia **állapotfüggvény**.



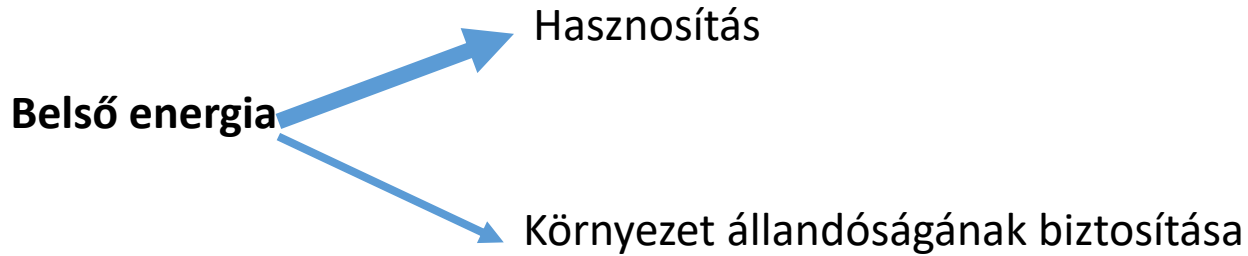
$$\Delta H = H_2 - H_1$$

**Hess tétel!**

A termokémia főtétele.



# Izoterm eset: A szabadenergia



Izoterm környezetben

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

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

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

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

$$d(A) = -pdV$$

szabadenergia

$$A = U - TS$$

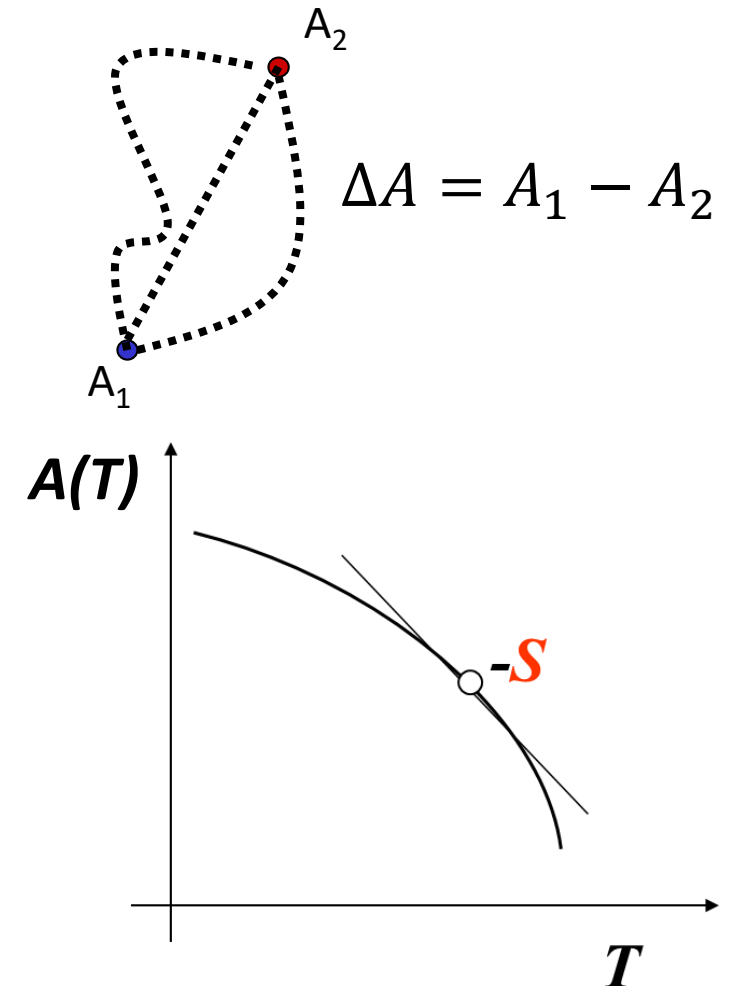
A belső energia izoterm környezetben hasznosítható része a szabadenergia

Hogyan? Munka formájában! ➡ MECHANIKA

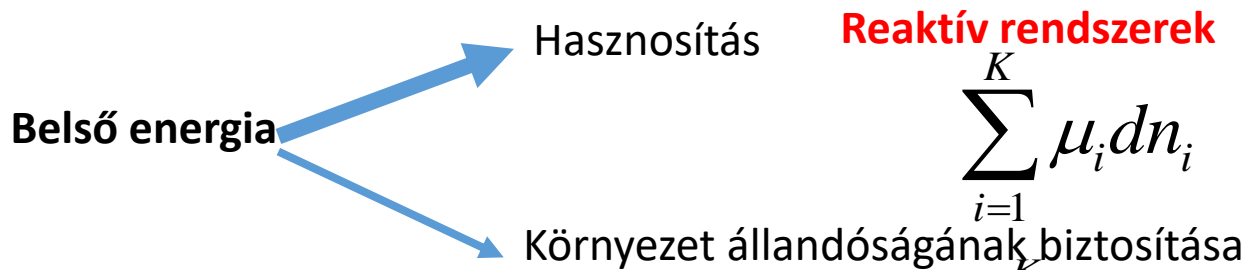
A szabadenergia **nem megmaradó mennyiség!**

A szabadenergia **extenzív** mennyiség.

A szabadenergia **állapotfüggvény**.



# Izoterm-izobár eset: A szabadentalpia



A szabadentalpia **extenzív** mennyiség.

A szabadentalpia **állapotfüggvény**.

Izoterm-izobár  
környezetben

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

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

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

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

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

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

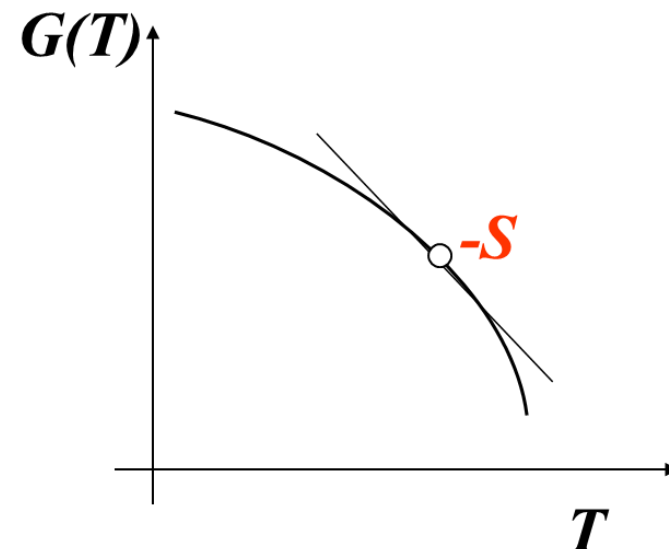
**szabadentalpia**

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

$$\boxed{G = H - TS}$$



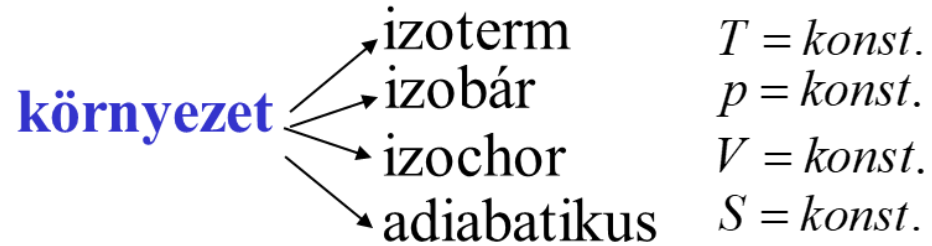
$$\boxed{\Delta G = G_2 - G_1}$$



A belső energia izoterm-izobár környezetben hasznosítható része a szabadentalpia



## Környezeti hatások



**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 entrópia

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

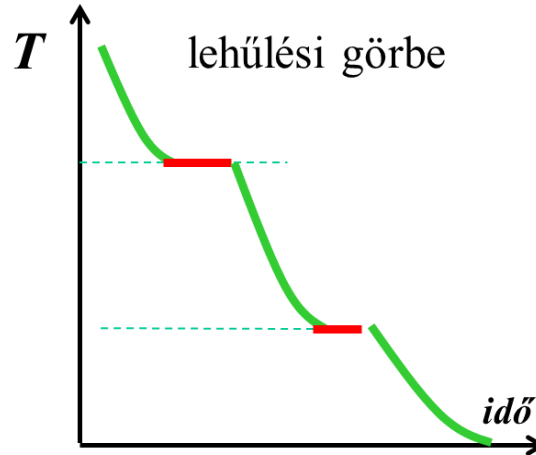
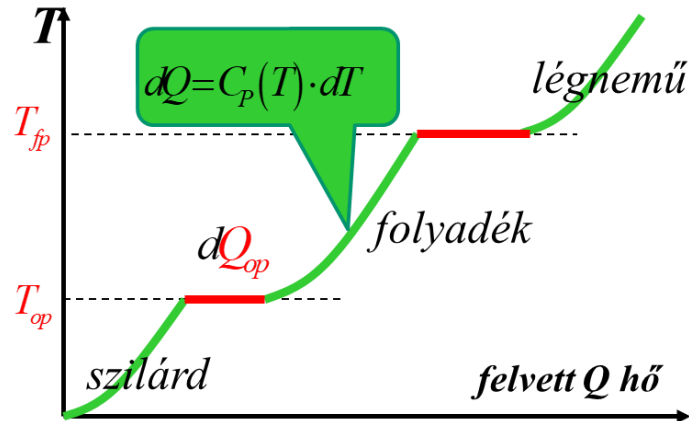
$$dQ = TdS$$

## Kétféle hőhatás

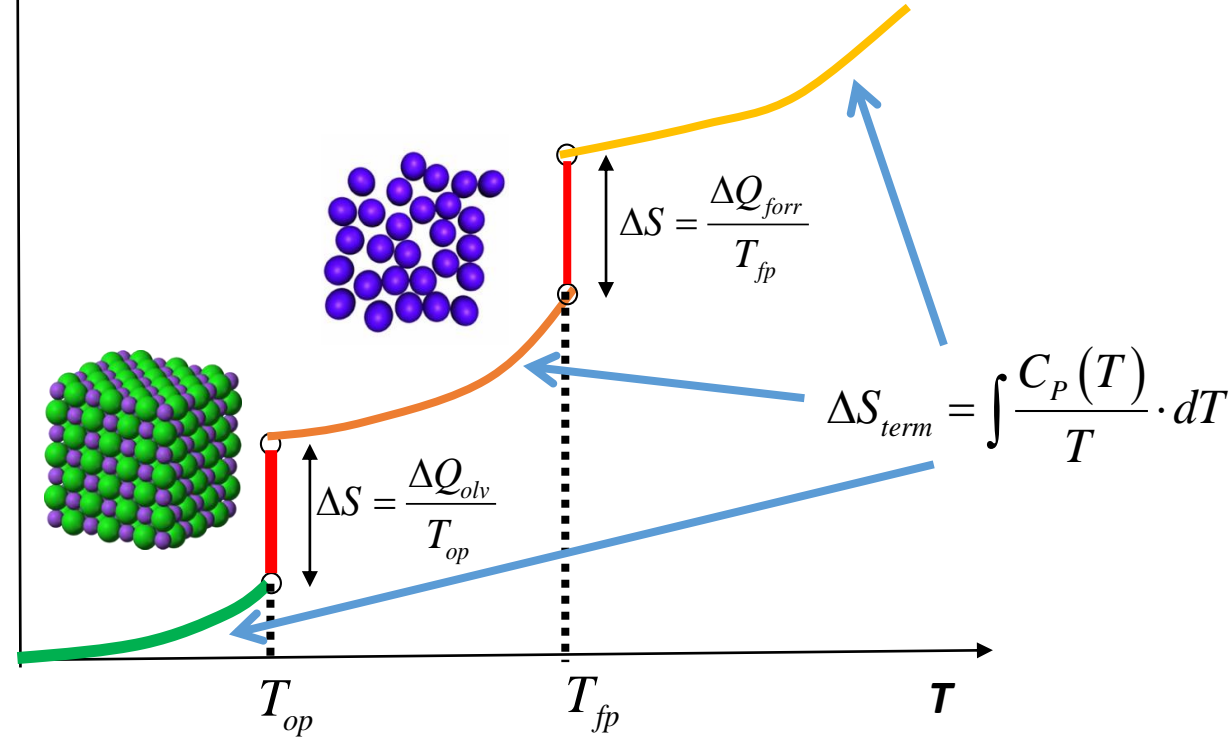
Hő hatására

a hőmérséklet változik

a hőmérséklet nem változik  
**látens hő!**



$S(T)$

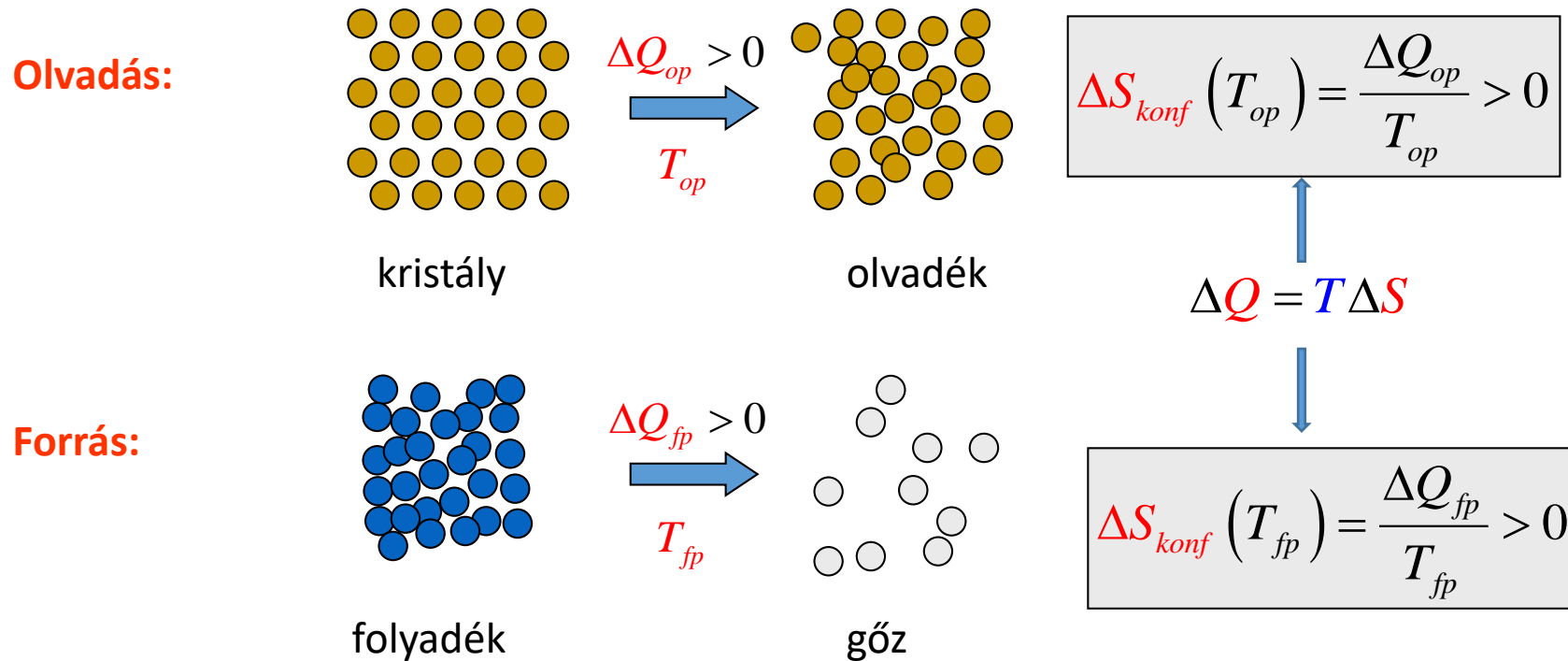


## Kétféle entrópia ?

**termikus entrópia**

**konfigurációs entrópia**

# Konfigurációs entrópia változása



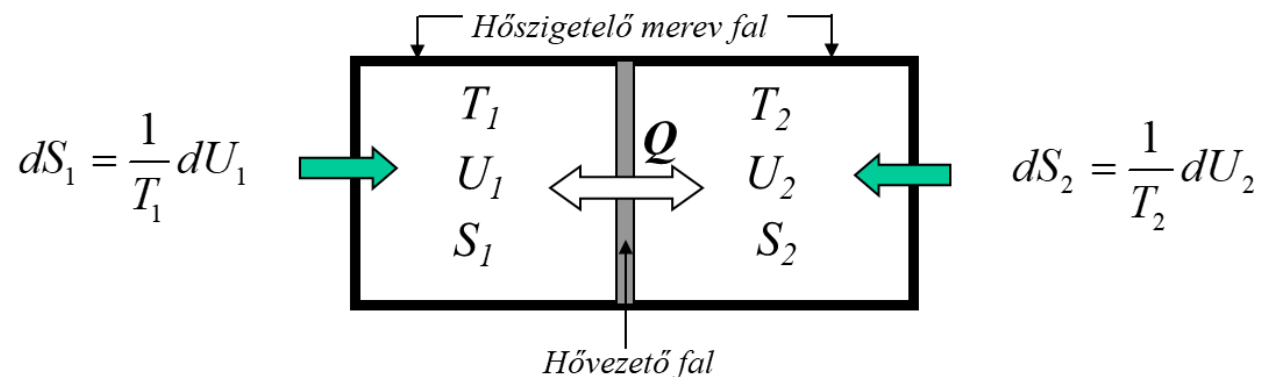
Az állandó hőmérsékleten lejátszódó (fázis)átalakulás során az **entrópia a rendezetlenség növekedésével együtt nő.**

***Az entrópia a molekuláris rendezetlenség mértéke***

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

**Elszigetelt rendszer**

*Az energia megmaradó mennyiség*



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

$$dU_1 = -dU_2$$

$$S = S_1 + S_2 = ?$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = ?$$

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

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 :***

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

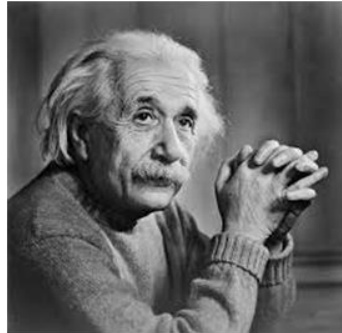
$$\text{ha } p_1 < p_2 \text{ akkor } \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} < 0 \text{ és } dV_1 < 0 \quad \Rightarrow \quad dS > 0$$

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

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

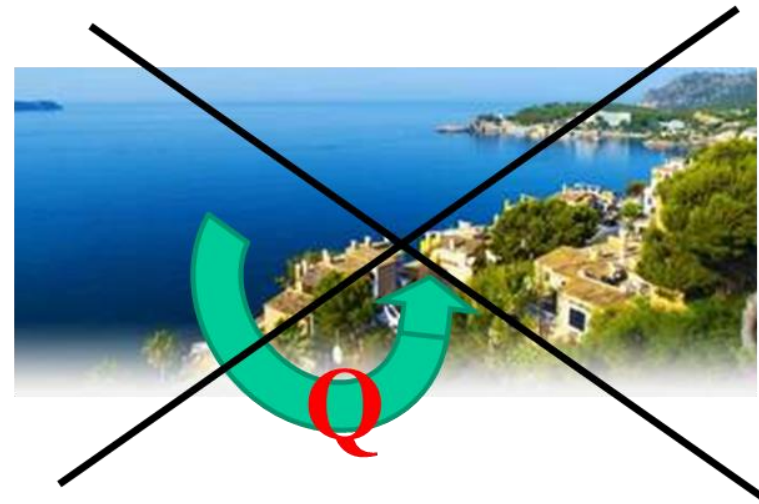
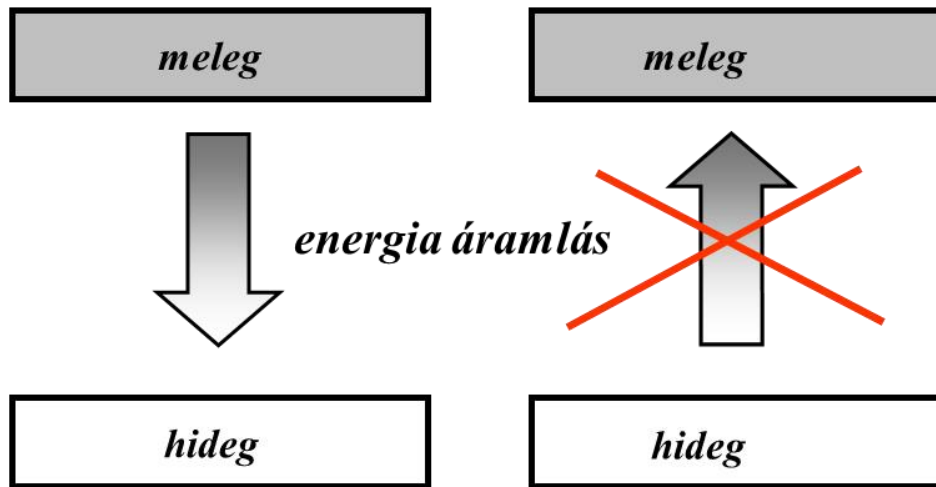
# *A termodinamika II. főtétele*

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



*„az összes tudomány első törvénye”.*

*Meghatározza a folyamatok irányát*



# A termodinamika III. főtétele

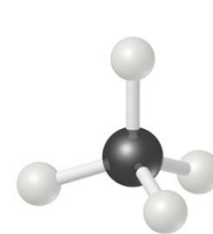
Tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton: *Minél bonyolultabb szerkezetű egy molekula, annál nagyobb a standard entrópiája.*

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

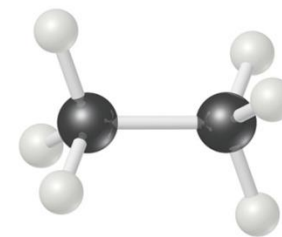
Nernst kísérleti úton, Planck pedig az entrópia statisztikus értelmezése alapján fogalmazta meg.



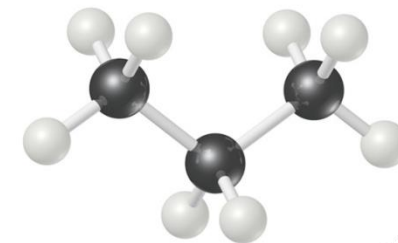
A III. főtétele lehetővé teszi **abszolút entrópia skála** bevezetését



Methane, CH<sub>4</sub>  
 $S^\circ = 186.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Ethane, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
 $S^\circ = 229.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



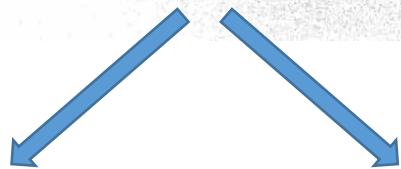
Propane, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>  
 $S^\circ = 270.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

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



# entropy



komponensek

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

rendszer

A folyamatok iránya

Rendszer = test + környezet

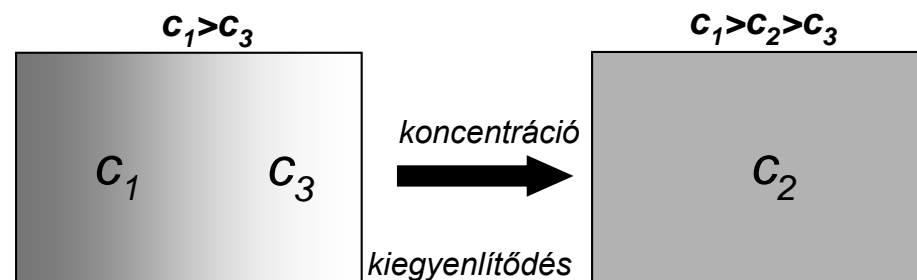
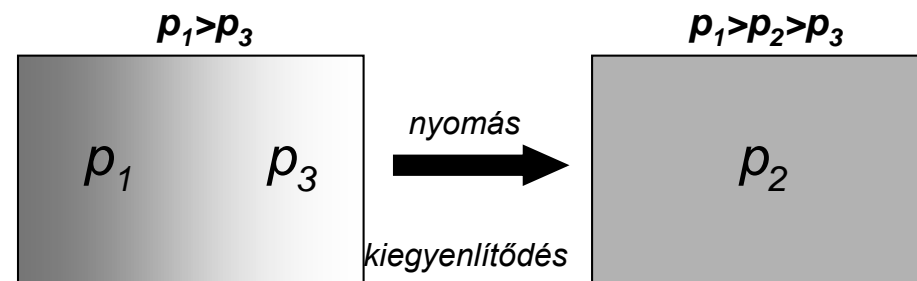
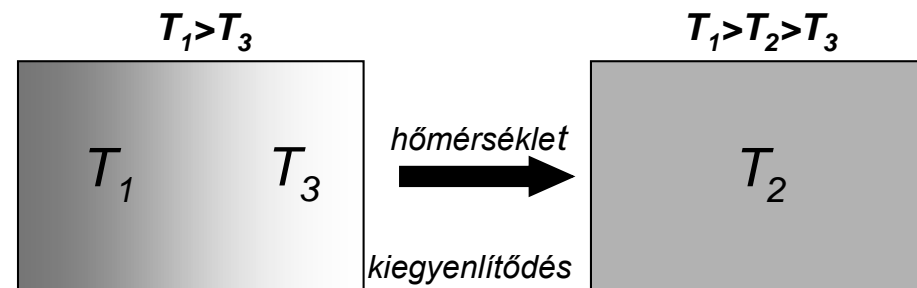
$$\Delta S_{rendszer} = \Delta S_{test} + \Delta S_{környezet}$$

Elszigetelt rendszerben a folyamatok természetes iránya az entrópia növekedés.

Mit mond a II. főtétel nyílt rendszerek folyamatainak irányára?

Elszigetelt rendszerben önként végbemenő folyamatok.

$$\Delta U = 0$$



$$\Delta S > 0$$

## Az entrópia statisztikus értelmezése

Az  $\Omega$  **termodinamikai valószínűség** megadja az adott **makroállapothoz** tartozó **mikroállapotok** számát.

termodinamikai valószínűség:  $\Omega \gg 1$

matematikai valószínűség:  $p \leq 1$



**Boltzmann összefüggés:**

$$S = k_B \ln \Omega$$

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

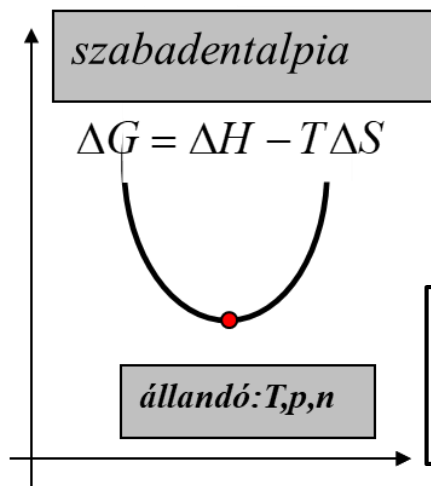
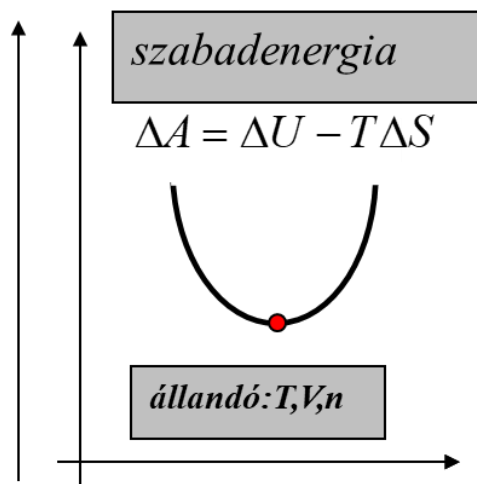
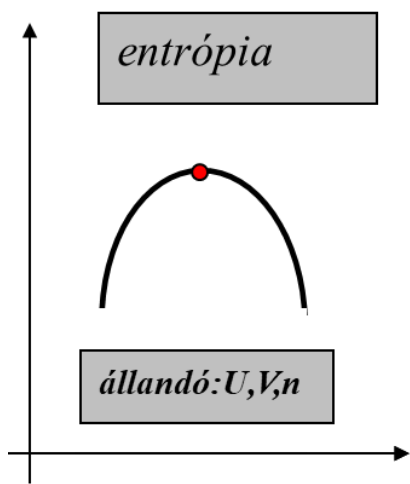
1. Ha ismernénk is valamennyi részecskének a helyét, impulzusát, valamint kölcsönhatásait egy adott időpillanatban, az időbeli változások követésére  $10^{23}$  nagyságrendjébe eső mozgásegyenlet kellene megoldani. **Na ez nem megy!**

2. Boltzmann felismerte, hogy az események természetes iránya olyan, hogy a folyamat végén az egyensúlyi állapot a legtöbbször megvalósítható állapot. A folyamatok tehát olyan irányban mennek önként végbe, amelyek során az állapotok valószínűsége,  $\Omega$  növekszik.

3. Azon állapotok előfordulása a valószínűbb, amelyekhez nagyobb  $\Omega$  tartozik, azaz a molekuláknak nagyon sokféle lehetősége van arra, hogy egy adott állapotú rendszert megvalósítsanak.

# A termodinamikai egyensúly feltétele

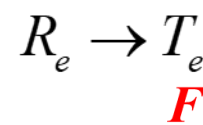
<i>karakterisztikus függvény</i>	<i>környezeti kölcsönhatás</i>	<i>az egyensúlyhoz tartozó szélsőérték</i>	<i>önként lejátszódó folyamat során</i>
$S(U, V, n)$	elszigetelt	maximum	$\Delta S > 0$
$A(T, V, n)$	termikus	minimum	$\Delta A < 0$
$G(T, p, n)$	Mechanikai és termikus	minimum	$\Delta G < 0$



# Reaktív rendszerek termodinamikája

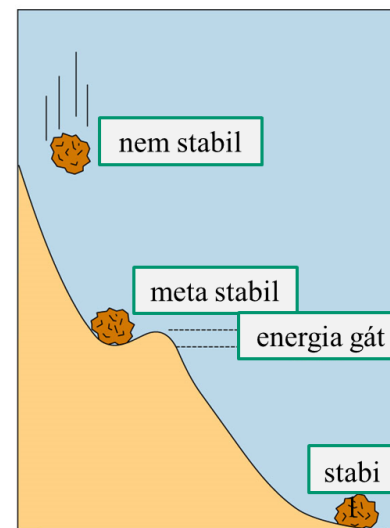
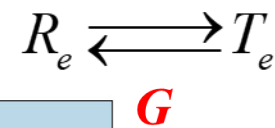
**Kémiai átalakulás**

$$\Delta_r G < 0$$



**Kémiai egyensúly**

$$\Delta_r G = 0$$



$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT \Rightarrow dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

**szabadentalpia**  $dG_{T,p} = \sum \mu_i dn_i$

$$\Delta U \rightarrow \boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

*hasznosítás*

$$\Delta_e G = G_{oldat} - \sum G_i$$

Elegyedés feltétele:

$$\Delta_e G < 0$$

*oldatok, elegyek, ötvözetek*

$$\Delta_r G = G_{termékek} - G_{reaktánsok}$$

Kémiai reakció lejátszódásának feltétele:

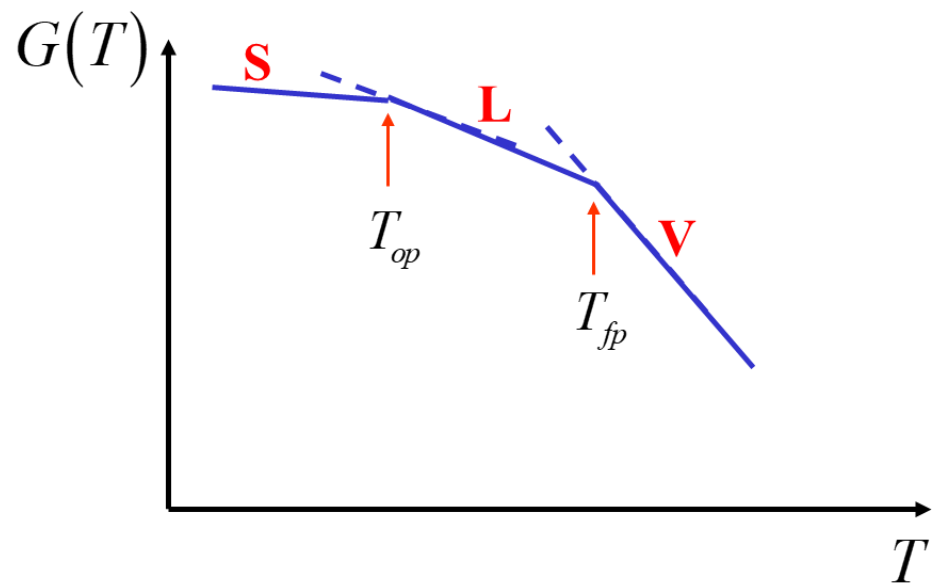
$$\Delta_r G < 0$$

*kémiai reakciók*

$$\begin{aligned} H_S &< H_L < H_V \\ S_S &< S_L \ll S_V \\ G_S &> G_L > G_V \end{aligned}$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$



$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = dW_{kém}$$

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m$$

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m$$

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

szilárd      folyadék      légnemű

$\begin{matrix} H_S \\ S_S \\ G_S \end{matrix}$

$\begin{matrix} H_L \\ S_L \\ G_L \end{matrix}$

$\begin{matrix} H_V \\ S_V \\ G_V \end{matrix}$

## Egy másik fontos mennyiség: a kémiai potenciál

*A kémiai kölcsönhatás intenzív mennyisége: a  $\mu_i$  kémiai potenciál*

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

Izoterm-izobár esetben

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

Kémiai reakciók

Elegy termodinamika



*Egyetlen komponens járuléka az energiához*

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$



Parciális moláris szabadentalpia

A kémiai potenciál a hasznosítható energia megváltozását fejezi ki, akkor, ha növeljük valamelyik komponens mennyiségét, miközben más nem változik.

# A kémiai potenciál fontossága

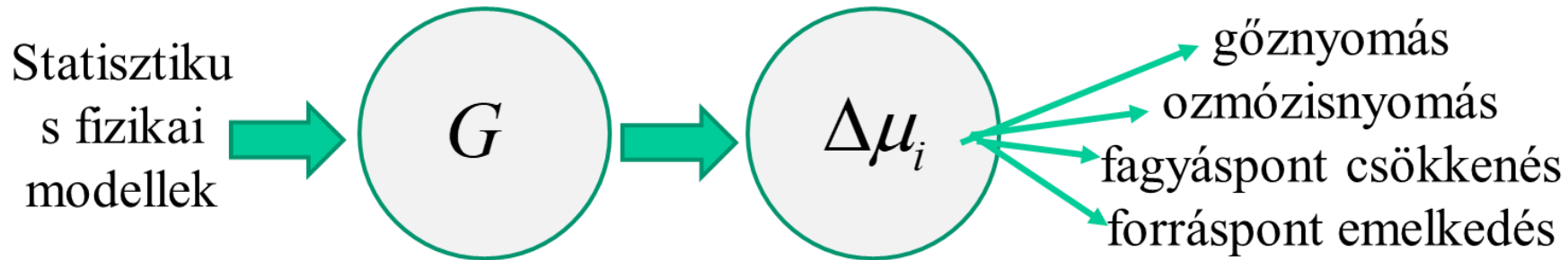
A kémiai potenciál intenzív mennyiség. Ugyanazt a szerepet játsza, mint a többi intenzív mennyiség



$$\begin{array}{ll} T_2 > T_1 & U_2 \rightarrow U_1 \\ \mu_{i,2} > \mu_{i,1} & n_{i,2} \rightarrow n_{i,1} \end{array}$$

## Elméleti leírás

## Mérhető mennyiségek



Egy példa: a tökéletes gáz

$$U_m = \frac{3}{2}RT$$

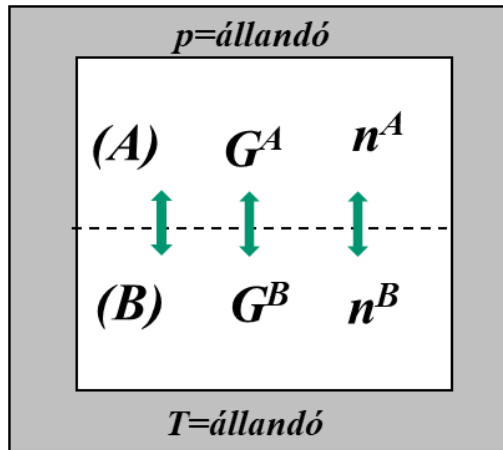
$$pV_m = RT \rightarrow dG_{m,T} = V_m dp \rightarrow dG_{m,T} = \frac{RT}{p} dp \rightarrow dG_{m,T} = RT d \ln p$$

$$\Delta G_{m,T} = RT \ln \left( \frac{p}{p^o} \right)$$

$$\Delta \mu_i = RT \ln \left( \frac{p}{p^o} \right)$$

# *A és B fázisok közötti egyensúly termodinamikai feltétele I.*

egykomponensű rendszer, pl. kristály/olvadék, folyadék/gőz...



$$G = G^A + G^B$$

$$dG = dG^A + dG^B = \left( \frac{\partial G^A}{\partial n} \right) dn^A + \left( \frac{\partial G^B}{\partial n} \right) dn^B$$

$$dG = \left( \frac{\partial G^A}{\partial n} \right) dn^A - \left( \frac{\partial G^B}{\partial n} \right) dn^A = (G_m^A - G_m^B) dn^A$$

Minimum feltétele  $\Rightarrow \frac{dG}{dn^A} = G_m^A - G_m^B = 0$   $G_m^A \equiv G_m^B$

**Izoterm és izobár környezetben a fázisok egyensúlyának szükséges feltétele a moláris szabadentalpiák egyenlősége!**

A moláris szabadentalpiák egyenlősége csak úgy állhat fenn, ha teljesül

$$G_m^A - G_m^B = \Delta G_m = \Delta H_m - T_o \Delta S_m = 0$$

azaz  $\Rightarrow \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_o} \Rightarrow$  Mindig van látens hő!