

BME Biofizika Termodinamika

Molnár Kristóf

egyetemi docens

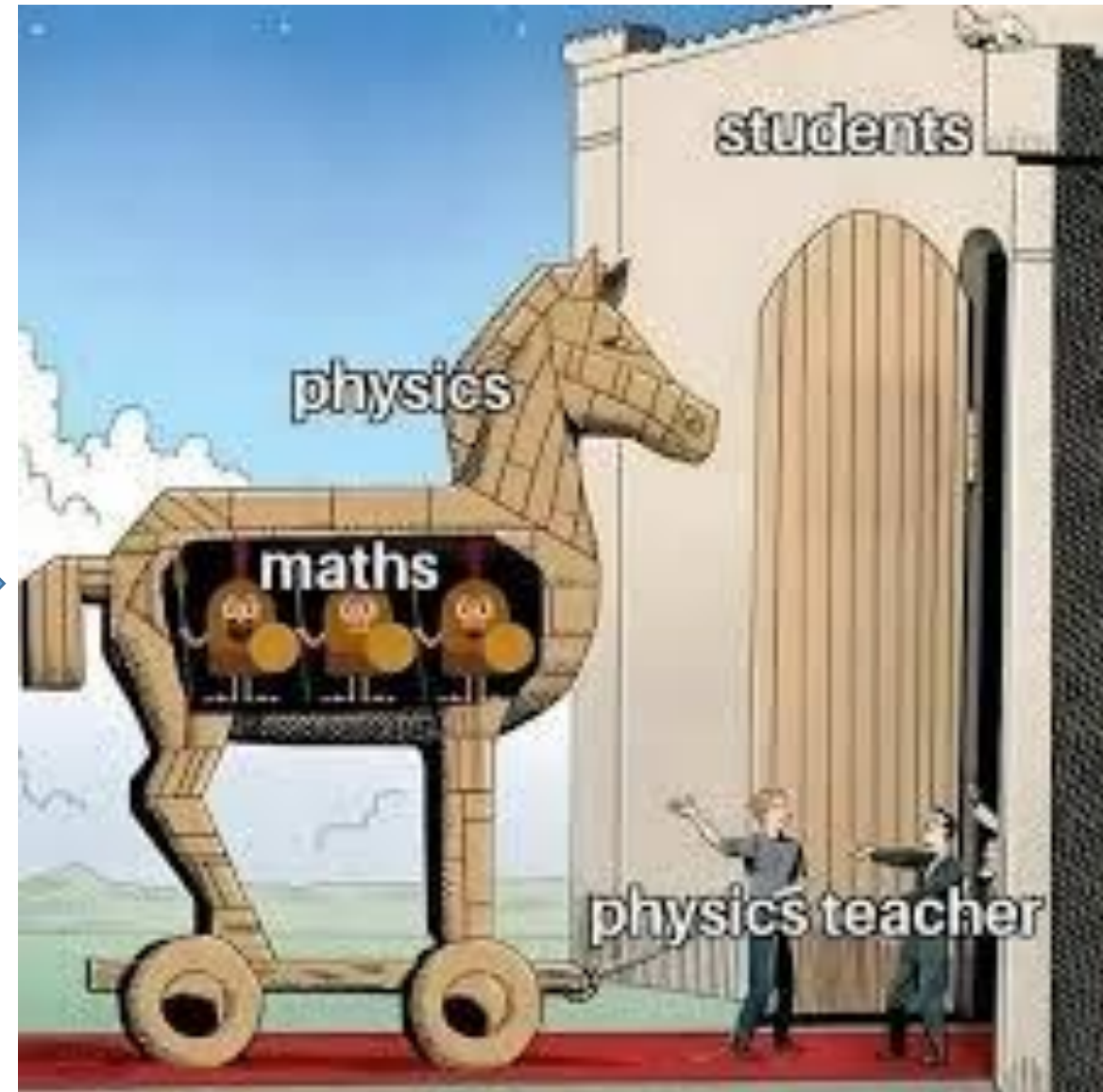
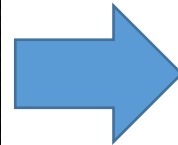
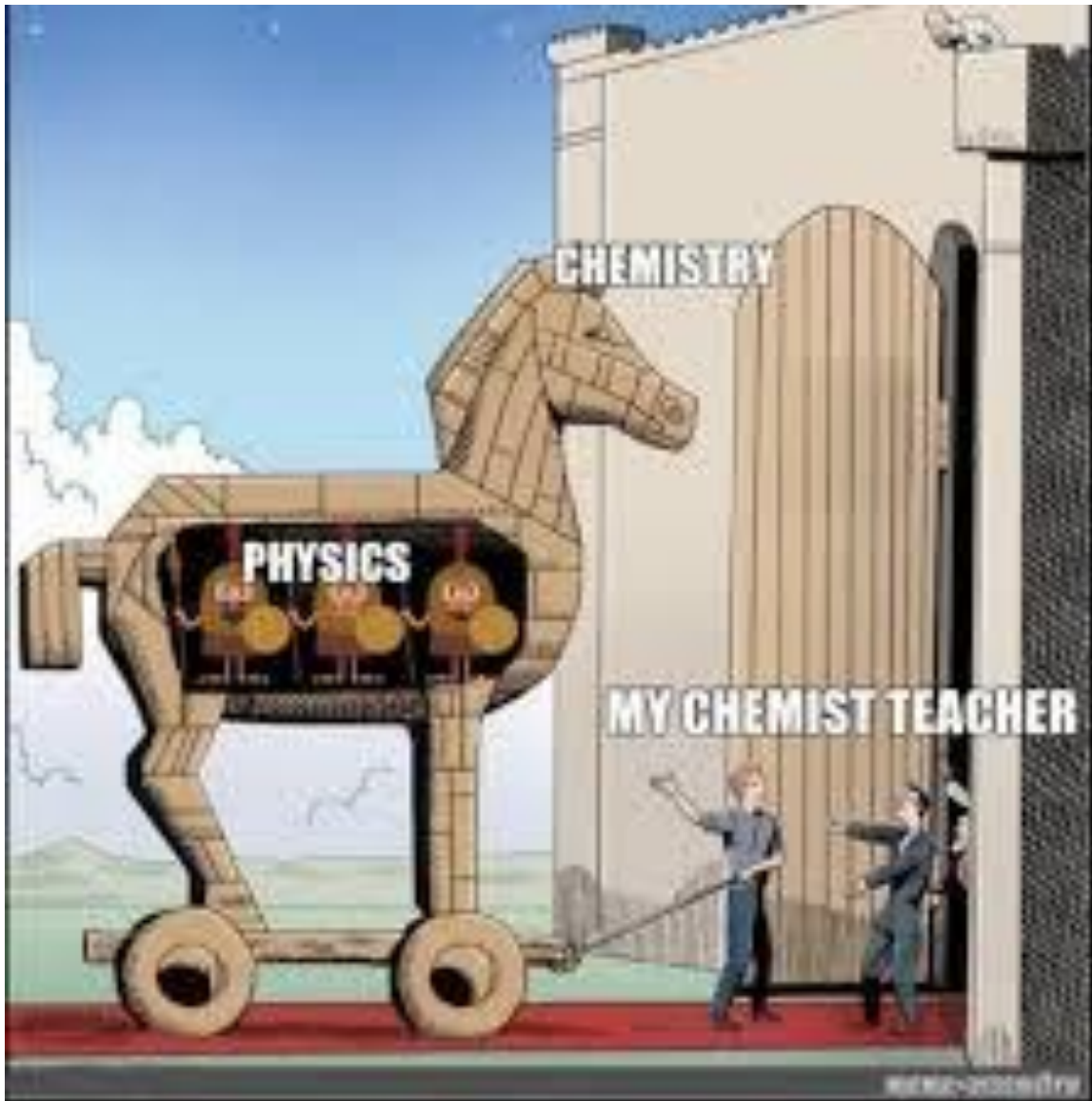
molnar.kristof1@semmelweis.hu

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet, Nanokémiai Kutatócsoport



SEMMELWEIS
EGYETEM 1769

A TERMODINAMIKA





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 fúrása hőkéltéssel 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



A TERMODINAMIKA

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



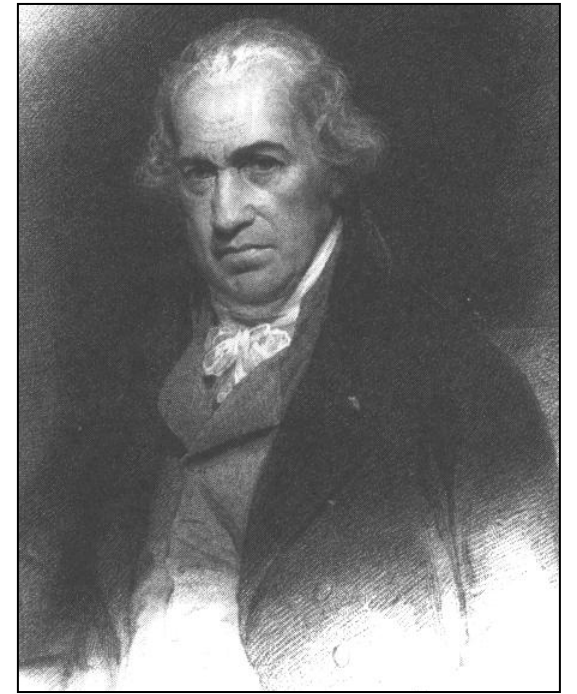
A **termodinamika** a fizikának a **hő**-jelenségekkel foglalkozó ágából mára az **energetikai kölcsönhatások folytán fellépő egyensúlyok és folyamatok** tudományává vált.

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.

Törvényei általánosíthatók

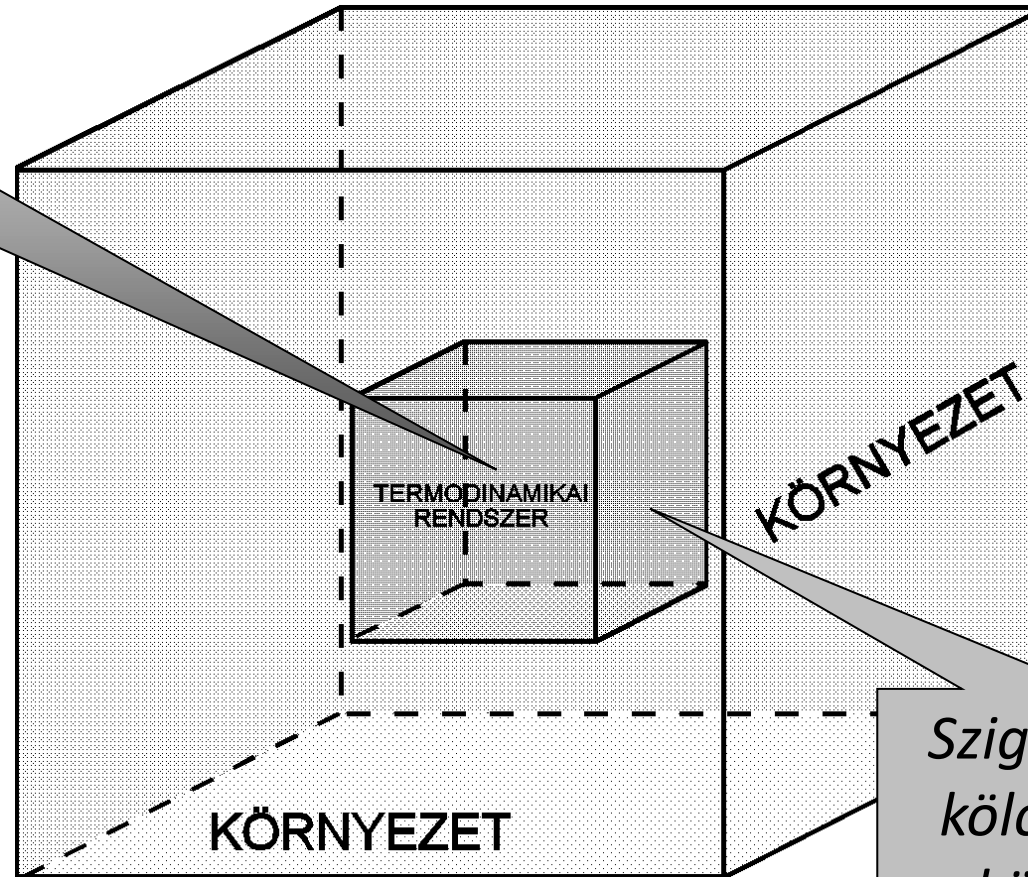
biológiai-, társadalmi-, gazdasági- , pénzügyi- és egyéb... rendszerekre.



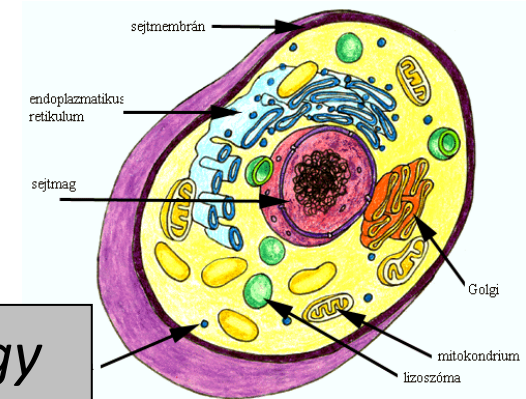
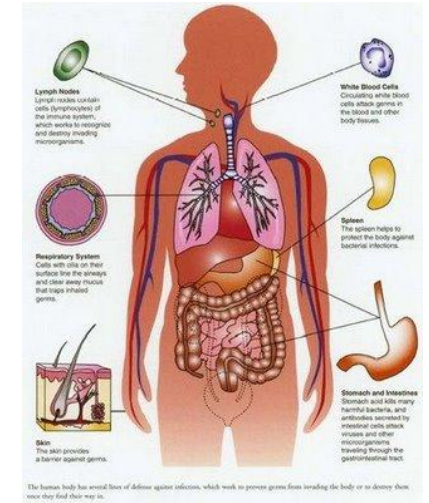
James Watt (1736-1819) skót feltaláló

TERMODINAMIKAI RENDSZER

*Kölcsönható
termodinamikai
testek*



*Szigetelés, vagy
kölcsönhatás a
környezettel*



Sem a hőnek, sem a dinamikának nincs kitüntetett szerepe!

TERMODINAMIKAI RENDSZER JELLEMZÉSE I

A rendszer állapotát meghatározó mennyiségeket két nagy csoportra oszthatjuk:

Extenzív mennyiségek:

- Függenek az anyag kiterjedésétől,
- Összeadódnak
- Pl.: tömeg (m), térfogat (V), anyagmennyiség (n)

Intenzív mennyiségek:

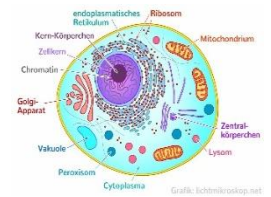
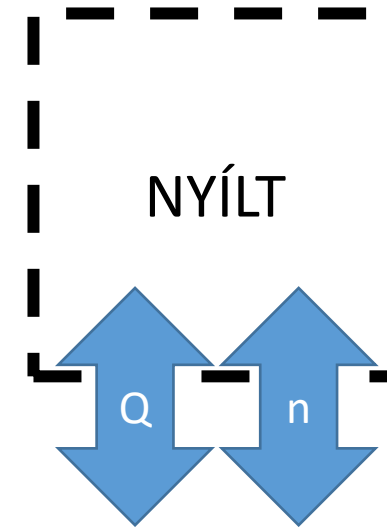
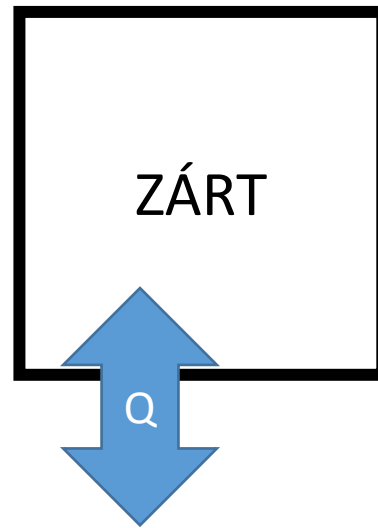
- NEM függenek az anyag kiterjedésétől
- Homogén eloszlásra törekszenek
- Pl.: hőmérséklet (T), nyomás (p)

TERMODINAMIKAI RENDSZER JELLEMZÉSE II

Elszigetelt rendszer: sem hő (Q) sem anyag (n) csere

Zárt rendszer: hő (Q) igen, anyag (n) nem

Nyílt rendszer: hő (Q) és anyag (n) csere is  **Biológiai rendszer**



Izoterm: T állandó

Izobár: p állandó

Izochor: V állandó

Adiabatikus: Nincs hőcsere

TERMODINAMIKAI RENDSZER JELLEMZÉSE III

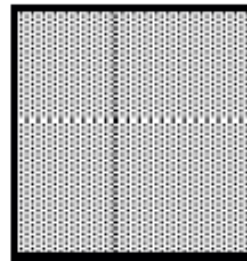
Homogén rendszer: fizikai tulajdonságok minden pontban megegyeznek

Inhomogén rendszer: fizikai tulajdonságok helyről-helyre változnak de az eloszlásukat egy folytonos függvény írja le.

Heterogén rendszer: fizikai és kémiai tulajdonságokban ugrásszerű változások vannak

Anizotróp rendszer: fizikai és kémiai tulajdonságok a tér különböző irányában nem azonosak -> kitüntetett irányok

HOMOGÉN



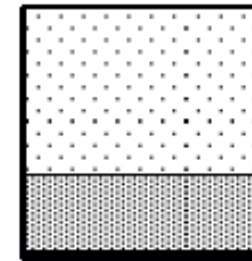
Ideális gáz

INHOMOGÉN



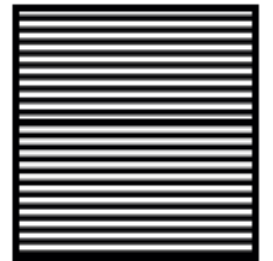
Légkör

HETEROGÉN



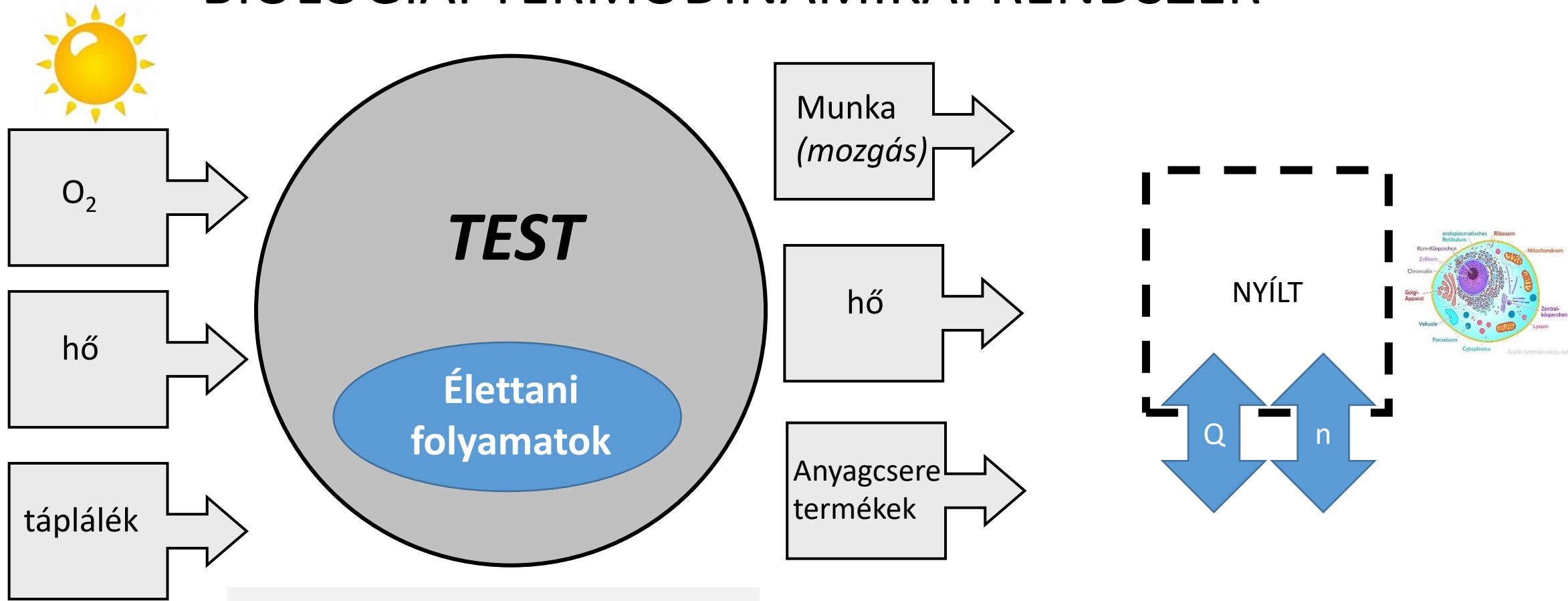
Víz + jég

ANIZOTRÓP



Grafit

BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER



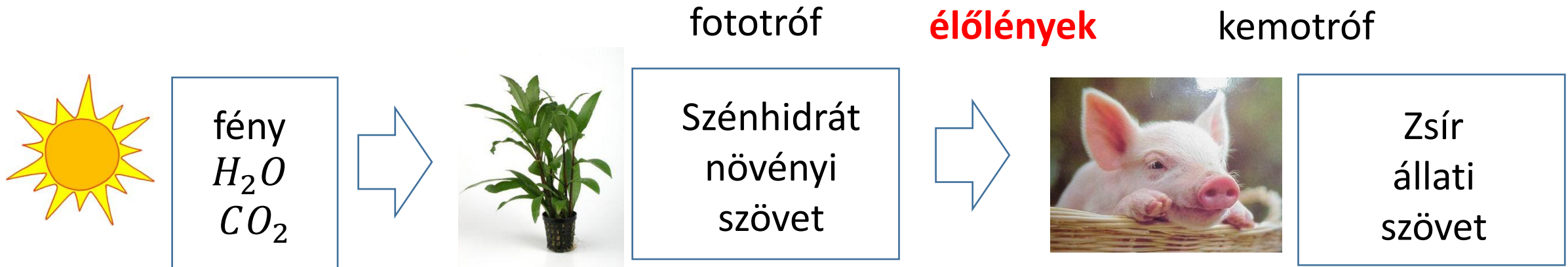
A hőnek kitüntetett szerepe van !

$0\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow T \rightarrow 42\text{ }^{\circ}\text{C}$



Fontos evolúciós lépés volt a hőmérséklet szabályzása hisz a reakciósebesség függ a hőmérséklettől.

A nap a földi élet energiaforrása



Az élő szervezet sejtjeiben végbemenő folyamatok összessége: **metabolizmus**

felépítő folyamatok
anabolizmus

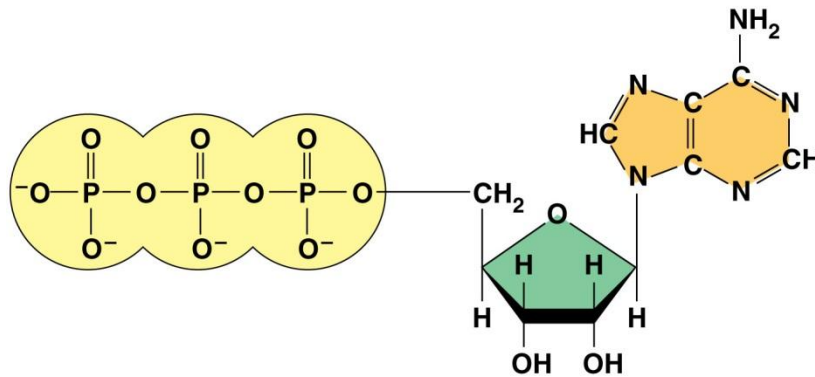
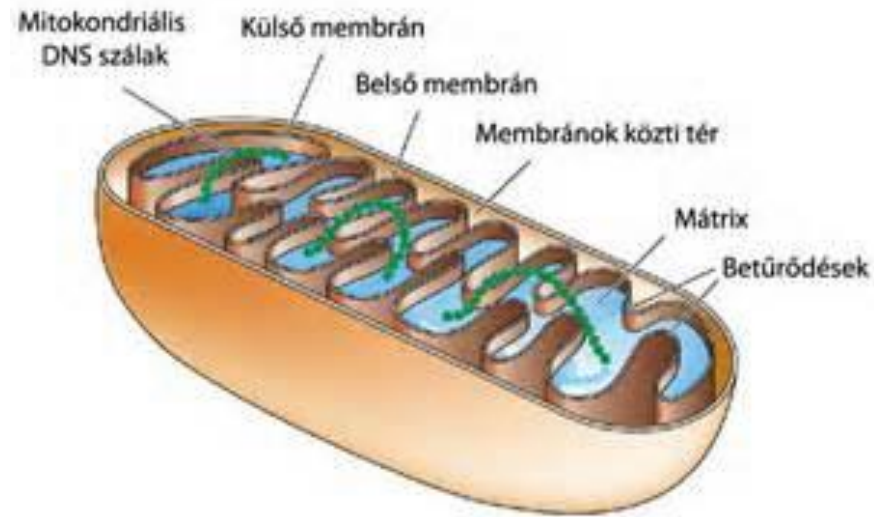
rendezetlen + **energia** → rend

lebontó folyamatok
katabolizmus

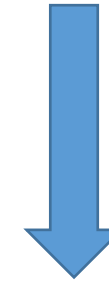
rend → rendezetlen + **energia**

Mitokondrium: a biológiai erőmű

az ATP gyár



© 2011 Pearson Education, Inc.



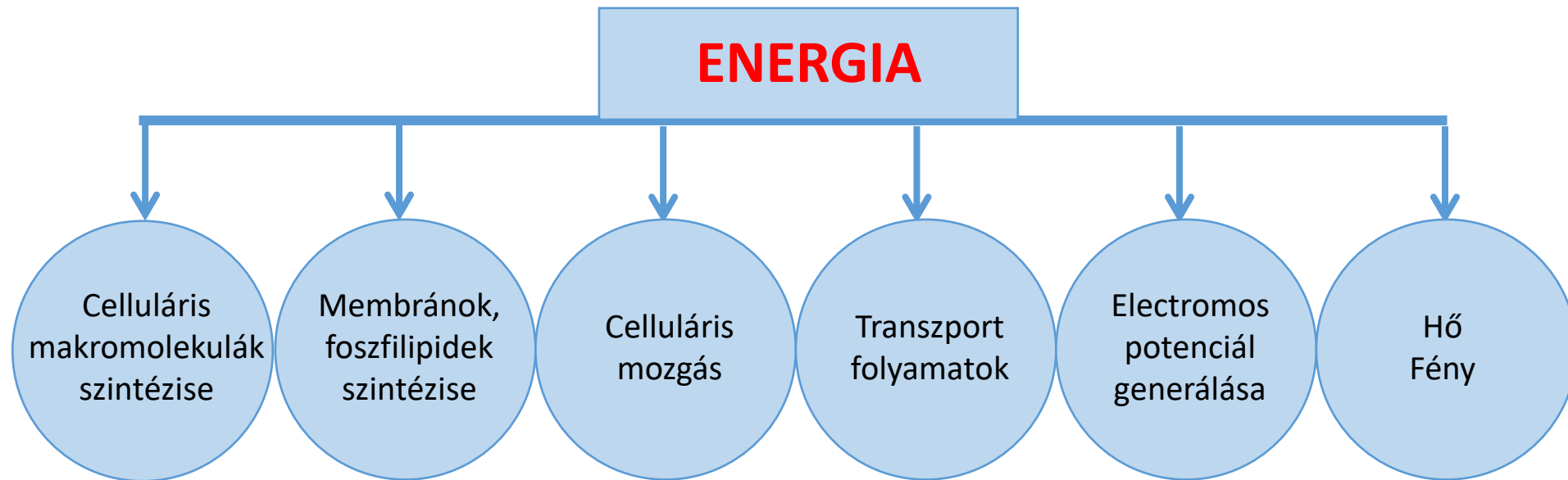
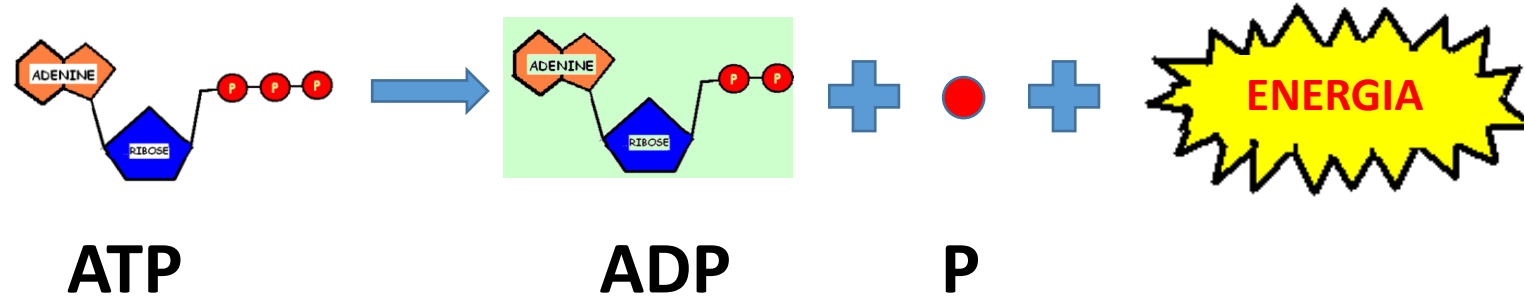
Több lépéses
anaerob
oxidáció

glükóz

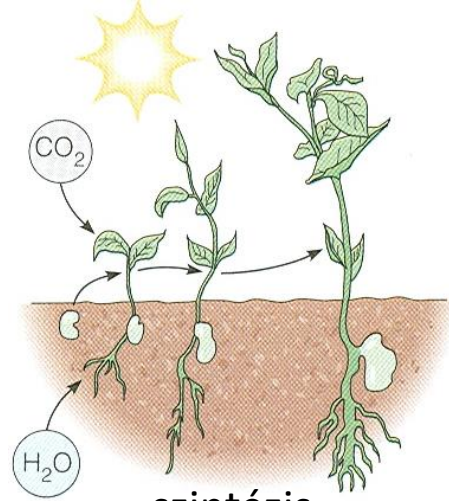


ATP

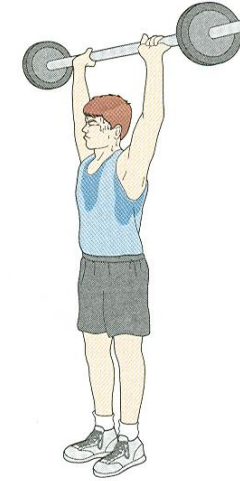
5 – 10 % energia veszteség
(feces és urin)



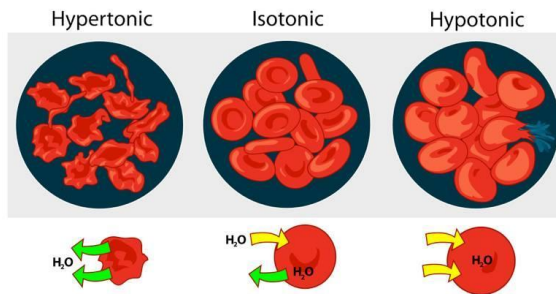
AZ ENERGIA BIOLÓGIAI HASZNOSÍTÁSA



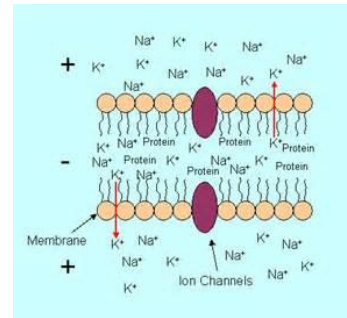
fizikai munka



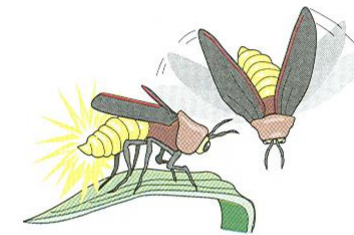
izom munka



ozmotikus munka



elektrokémiai
munka



fotokémiai
munka

ENERGIA

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

Helyzeti (E_{pot})

A rendszer helyétől függ.

$$E = mgh$$

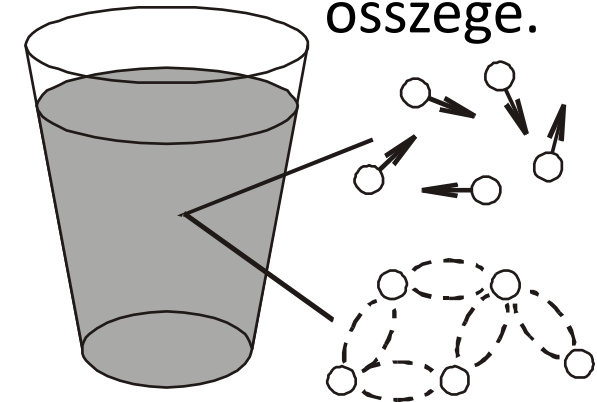
Kinetikus (E_{kin})

A rendszer mozgásától függ.

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

Belső (U)

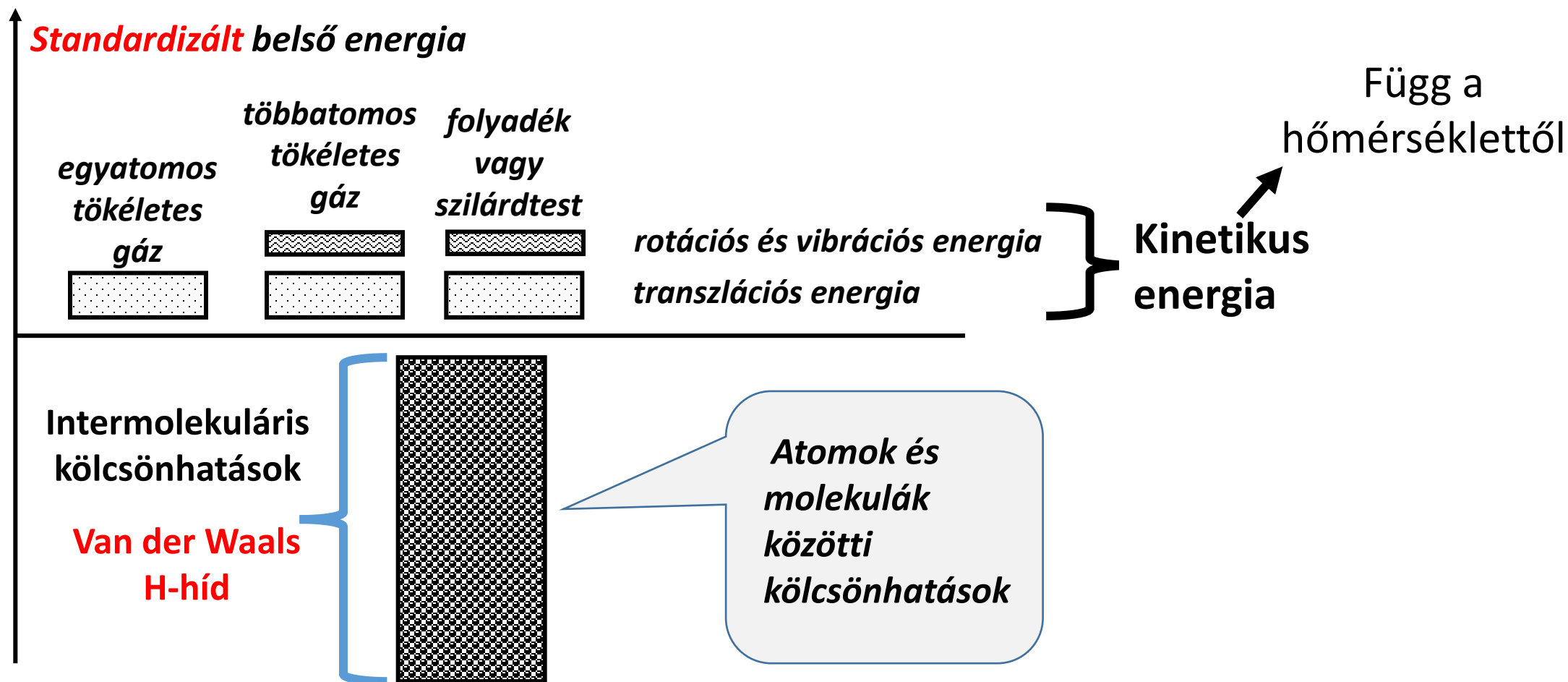
A belső energia kémiai szerkezettől függő molekuláris- kinetikus és kölcsönhatási energiák összege.



Külső erők hatására jön létre.

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

A BELSŐ ENERGIA JÁRULÉKAI AZONOS HŐMÉRSÉKLETEN

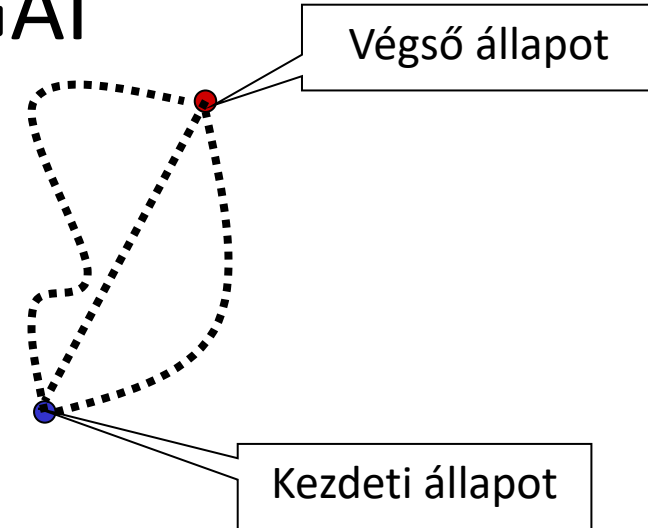


A BELSŐ ENERGIA TULAJDONSÁGAI

A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

A belső energia **értékét nem ismerjük**.



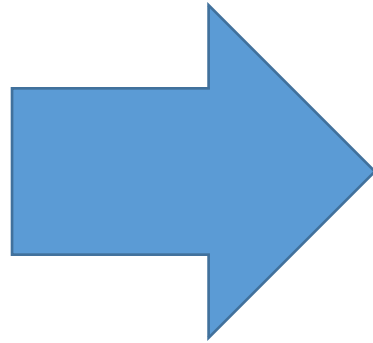
A belső energia megváltozik,

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

A BELSŐ ENERGIA MEGVÁLTOZÁSA

Elemi energiaközlési típusok

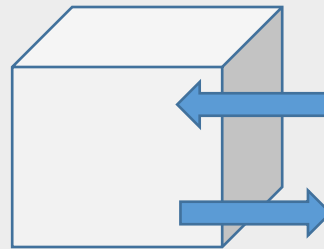
- Termikus
- Mechanikai
- Felületi
- Kémiai
- Egyéb



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

$$dU = dQ + \sum_i dW_i$$

Előjel konvenció!



$\Delta X > 0 \rightarrow$ A rendszer energiát vesz fel.

$\Delta X < 0 \rightarrow$ A rendszer energiát ad le.

A BELSŐ ENERGIA MEGVÁLTOZÁSA

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

The diagram illustrates the equation $dW_i = y_i \cdot dx_i$ within a light gray rectangular box. Below the box, three colored arrows point upwards to specific parts of the equation: a blue arrow points to dW_i , an orange arrow points to y_i , and a red arrow points to dx_i . Below the blue arrow is the text "elemi energiacsere". Below the orange arrow is the text "intenzív mennyiség". Below the red arrow is the text "extenzív mennyiség".

$$dW_i = y_i \cdot dx_i$$

elemi energiacsere

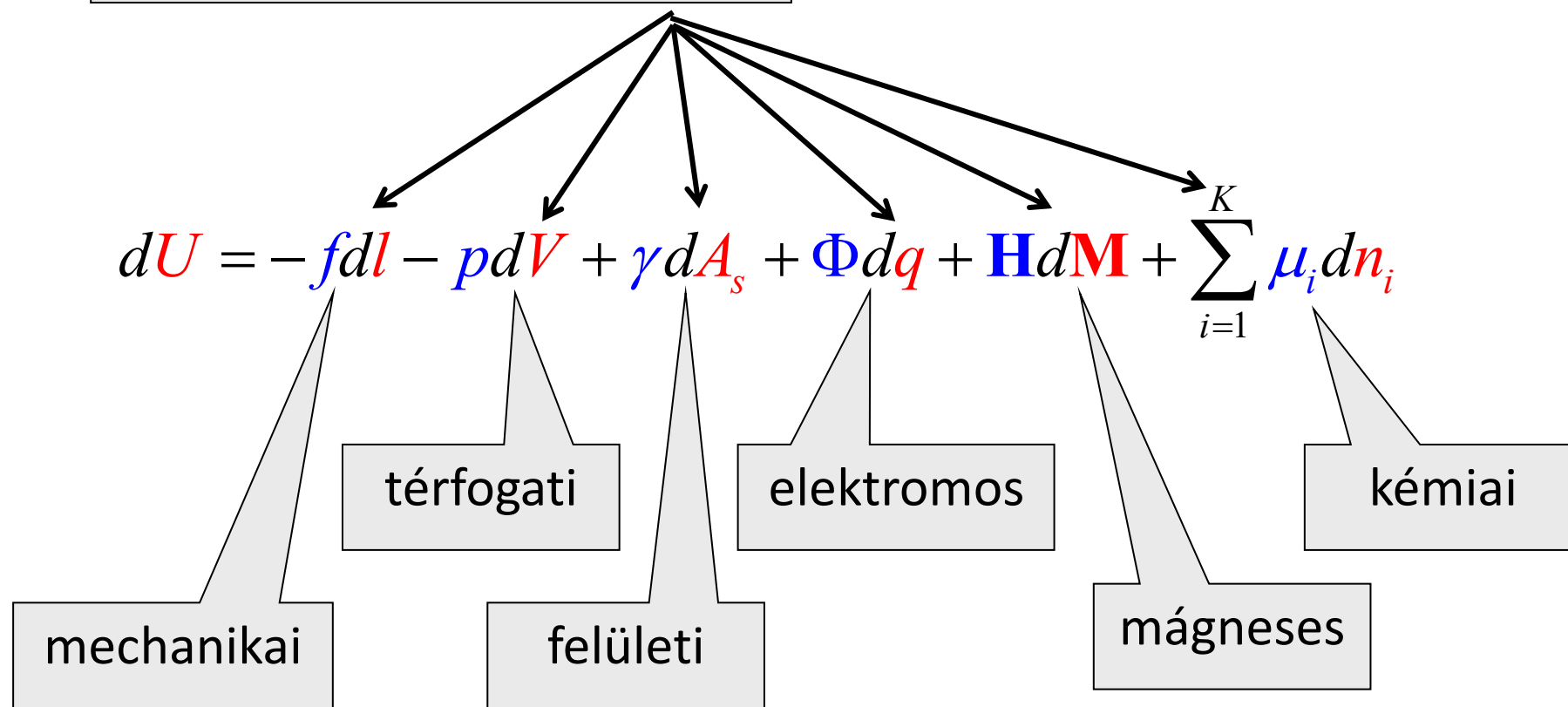
intenzív mennyiség

extenzív mennyiség

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

y : intenzív mennyiség

x : extenzív mennyiség



És hol van a hőhatás ???

$y = T$ $x = ?$

AZ ENTRÓPIA

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* $dU_Q = dQ = TdS$

Két csoportra oszlik:

Termikus entrópia: hőközlés hatására az anyag hőmérséklete változik → hőkapacitás

$$dS_{term} = \frac{c(T)}{T} \cdot m \cdot dT$$

$$\Delta S_{term} = m \cdot \int \frac{c(T)}{T} dT$$

AZ ENTRÓPIA

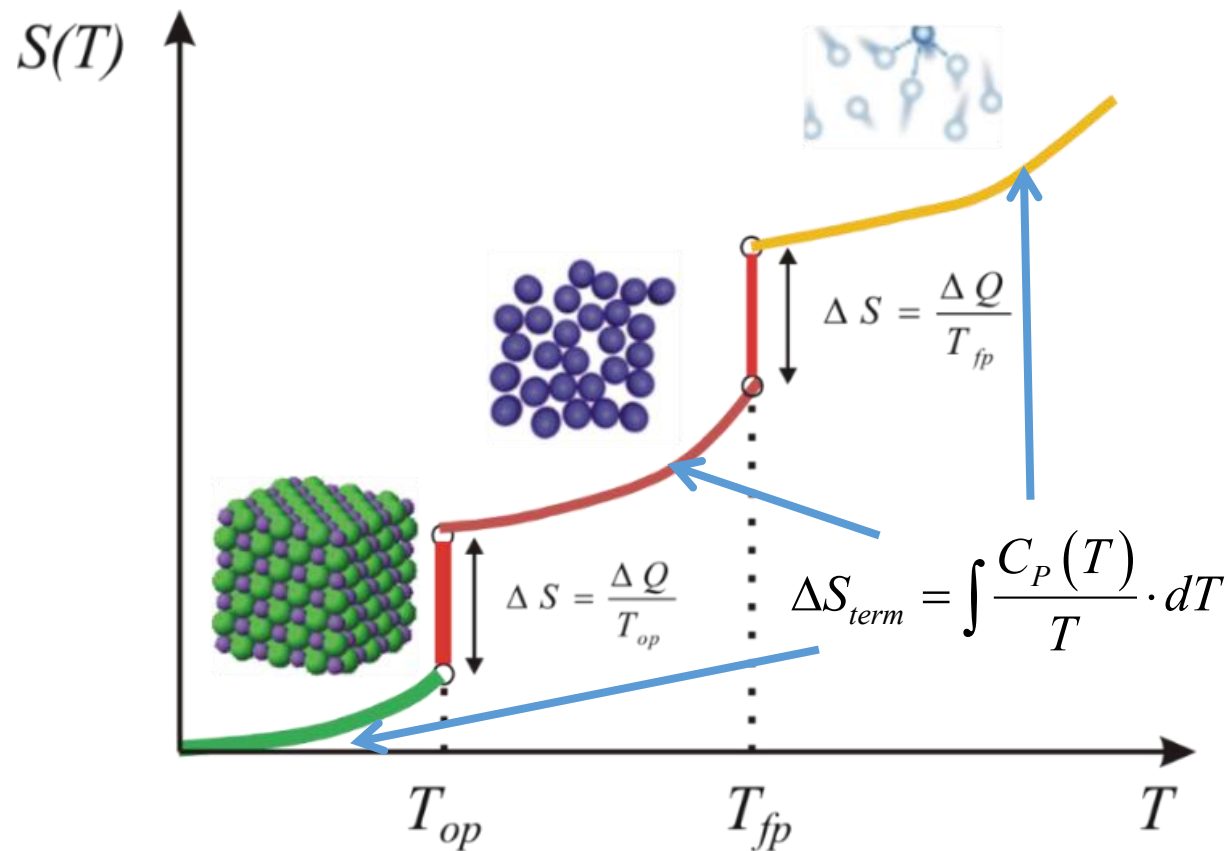
Konfigurációs entrópia: hőközlés hatására az anyag hőmérséklete NEM változik → fázisátalakulás például olvadás, forrás.

$$dS_{config} = \frac{dQ}{T_o} \quad \Delta S_{config} = \frac{Q}{T_o}$$

A fázisátalakulás során felvett vagy leadott hő látenshőnek nevezzük.

A teljes entrópia változás a termikus és a konfigurációs entrópiák változásainak összege:

$$\Delta S = \Delta S_{config} + \Delta S_{term}$$



A TERMODINAMIKA ELSŐ FŐTÉTELE

A leggyakrabban használt mai forma:

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

A történeti hűség kedvéért:

$$\Delta U = Q + W$$

*Az **energiamegmaradás** törvényének legáltalánosabb megfogalmazása.*

$$dU = dQ + dW_{\text{mech}} + dW_{\text{kém}} + \dots + dW_i \quad (dW_{\text{mech}} < 0)$$

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

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 TERMODINAMIKA ELSŐ FŐTÉTELE

Kölcsönhatás	Intenzív m.	Extenzív m.	Elemi energiacsere
Kémiai	kémiai potenciál (μ)	anyagmennyiség (n)	$dW = \sum \mu_i \cdot dn_i$
Mechanikai	Erő (f)	Elmozdulás (l)	$dW = -f \cdot dl$
Térfogati	nyomás ($-p$)	térfogat (V)	$dW = -p \cdot dV$
Határfelületi	felületi feszültség (γ)	felület (A_s)	$dW = \gamma \cdot dA$
Elektromos	potenciál (Φ)	töltés (q)	$dW = \Phi \cdot dq$
Mágneses	térerősség (H)	mágnesezettség (M)	$dW = H \cdot dM$
Elektromos	térerősség (E)	polarizáció (P)	$dW = E \cdot dP$
Termikus	hőmérséklet (T)	entrópia (S)	$dQ = T \cdot dS$

A TERMODINAMIKA ELSŐ FŐTÉTELE

Elszigetelt rendszerben a belső energia nem változik:

$$dU = dU_1 + dU_2 + dU_3 + \dots + dU_i = 0$$

Elszigetelt rendszerben a belső energia nem ad támpontot a spontán lejátszódó folyamatok irányára.

Pl.: 100 °C-os víz 300 °C-os vaslapon. Tudjuk, hogy a víz nem fagyhat meg miközben a vaslap 400 °C-ra melegszik pedig a rendszer össz belső energiája nem változik.



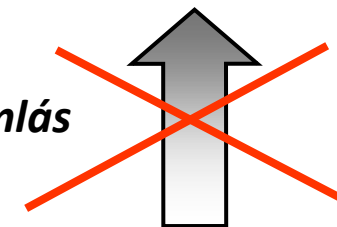
$$dQ=0$$
$$dn=0$$

meleg

meleg



energia áramlás

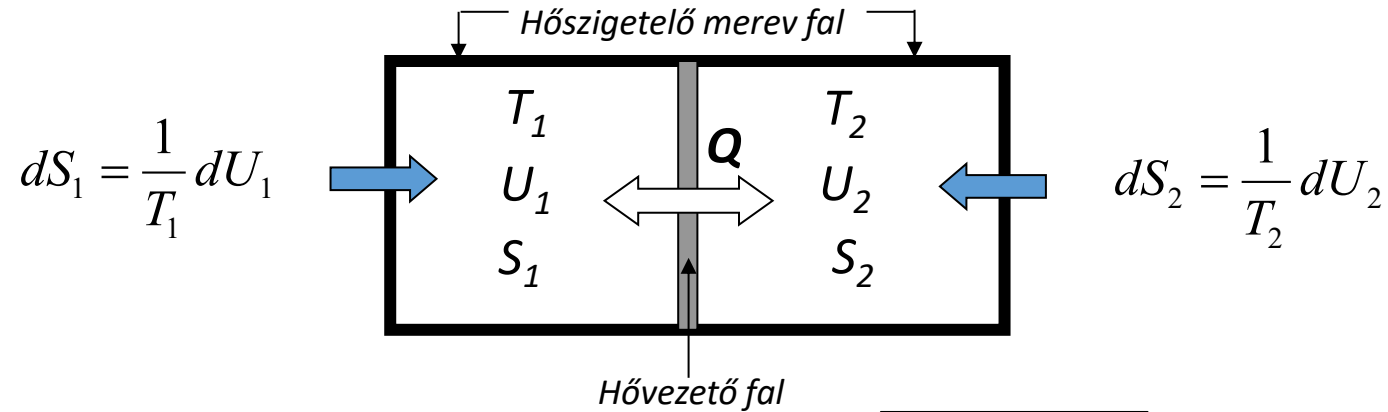


hideg

hideg

TERMODINAMIKAI MÁSODIK FŐTÉTELE

Elszigetelt rendszer
Csak hőcsere



$$U = U_1 + U_2 = \text{állandó} \quad dU = 0 \quad \longrightarrow \quad dU_1 = -dU_2$$

$$S = S_1 + S_2 = ? \quad dS = dS_1 + dS_2 = ? \quad dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \cdot dU_1 \neq 0 \quad \longrightarrow \quad dS_{\Sigma} = 0 \quad \text{ha} \quad T_1 = T_2$$

$$\text{ha } T_2 > T_1 \quad \text{akkor} \quad \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} > 0 \quad \text{és} \quad dU_1 > 0 \quad \longrightarrow \quad dS > 0$$

$$\text{ha } T_2 < T_1 \quad \text{akkor} \quad \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} < 0 \quad \text{és} \quad dU_1 < 0 \quad \longrightarrow \quad dS > 0$$

$$\text{ha } T_2 = T_1 \quad \text{akkor} \quad \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} = 0 \quad \text{és} \quad dU_1 = 0 \quad \longrightarrow \quad dS = 0$$

**Az entrópia nem
megmaradó mennyiség.**

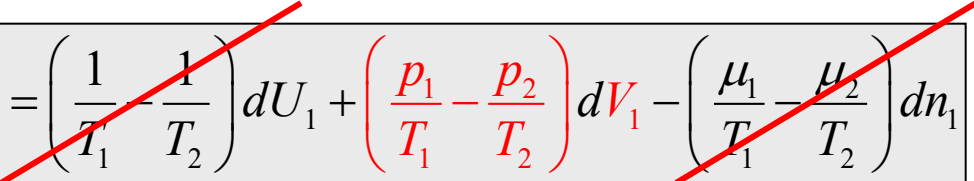
**A hőcsere következtében
a rendszer teljes
entrópiája növekszik!**

Megadhatjuk tetszőleges termodinamikai kölcsönhatásban álló elszigetelt rendszer entrópia változását.

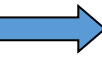

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \dots +$$

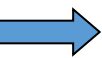


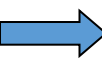
$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} dn_i + \dots +$$


$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dn_1$$

Izoterm nyomás kiegyenlítődési folyamatnál :

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

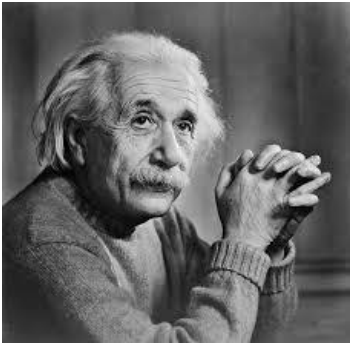
ha $p_1 < p_2$ akkor $\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} < 0$ és $dV_1 < 0$  $dS > 0$

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

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

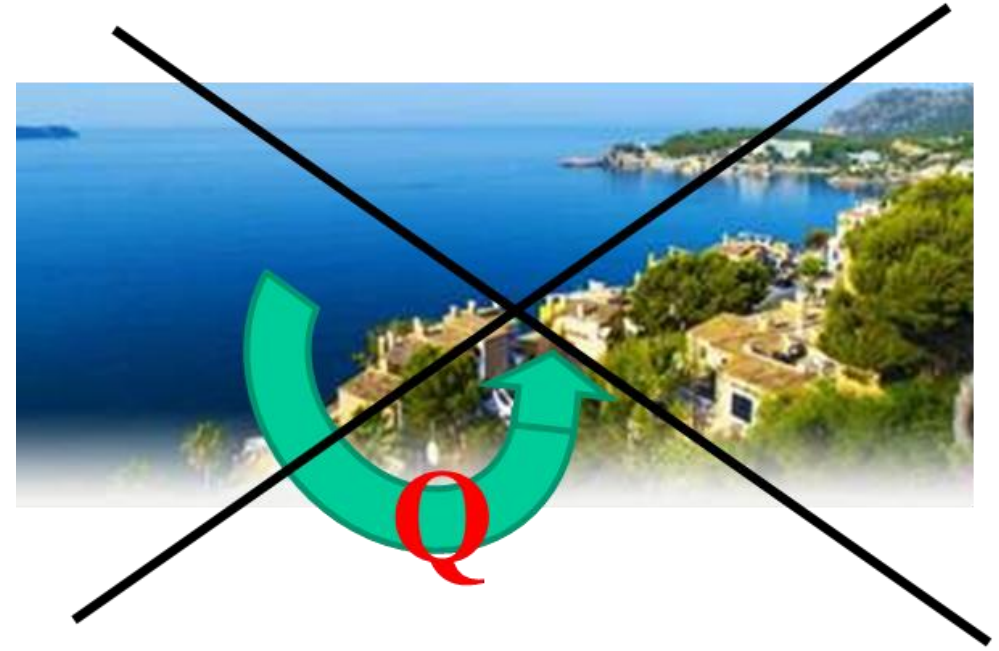
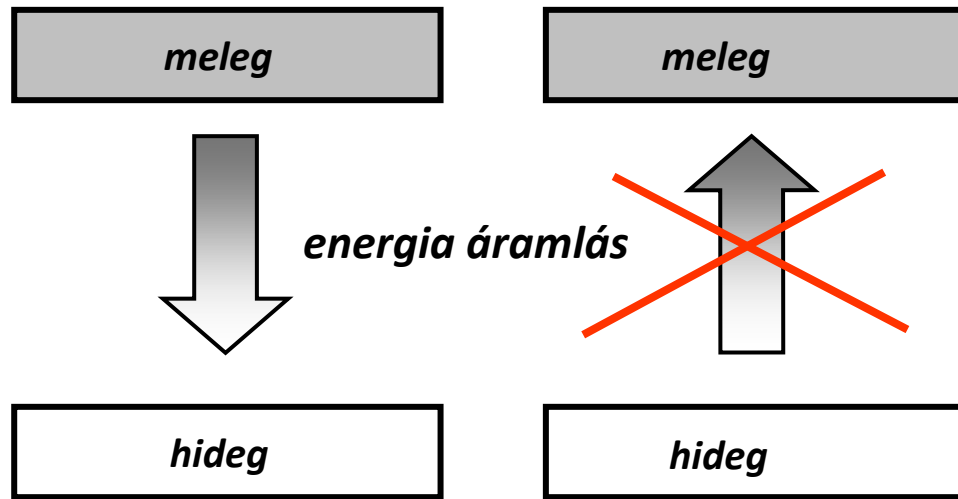
TERMODINAMIKAI MÁSODIK FŐTÉTELE

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



„az összes tudomány első törvénye”.

Meghatározza a folyamatok irányát



TERMODINAMIKAI HARMADIK FŐTÉTELE

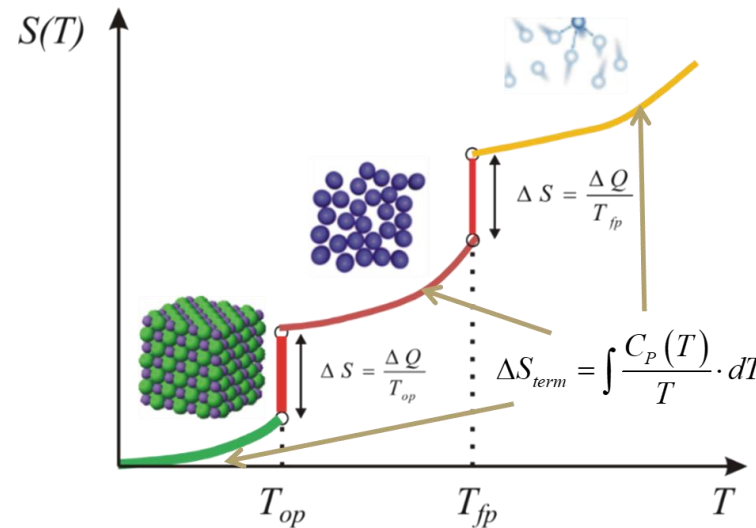
Tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton:

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

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



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



Standard entrópia (298 K)

H₂O foly. 69,9 J/molK

H₂O gáz 188,8 J/molK

Gyémánt 2,4 J/molK

Grafit 5,7 J/molK

AZ ENTRÓPIA STATISZTIKUS ÉRTELMEZÉSE

Vizsgáljuk a belső energiát az egyedi részecskék mozgási energiája szempontjából.

Adott időpillanatban minden részecske hely és impulzus (sebesség) adataira szükség van.

Az energiaváltozás követése 10^{23} db nagyságrendű egyenlet megoldását igényli.

Ludwig Boltzmann: vizsgáljuk azt, hogy egy adott energia állapot milyen valószínűséggel valósul meg.

Bevezette a termodinamikai valószínűséget Ω ami egy adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok száma.

Például egy adott koncentrációjú oldat (makroállapot) hány féle térbeli eloszlással valósítható meg (mikroállapot), vagy egy gázzal töltött edény nyomásához és térfogatához (makroállapot) a gázmolekulák hányféle térbeli elhelyezkedése és impulzusa tartozhat, hajlékonyláncú makromolekula láncvégtávolsága és valós térbeli elrendeződése.

AZ ENTRÓPIA STATISZTIKUS ÉRTELMEZÉSE

Események iránya → mikroállapotok számának növekedése.

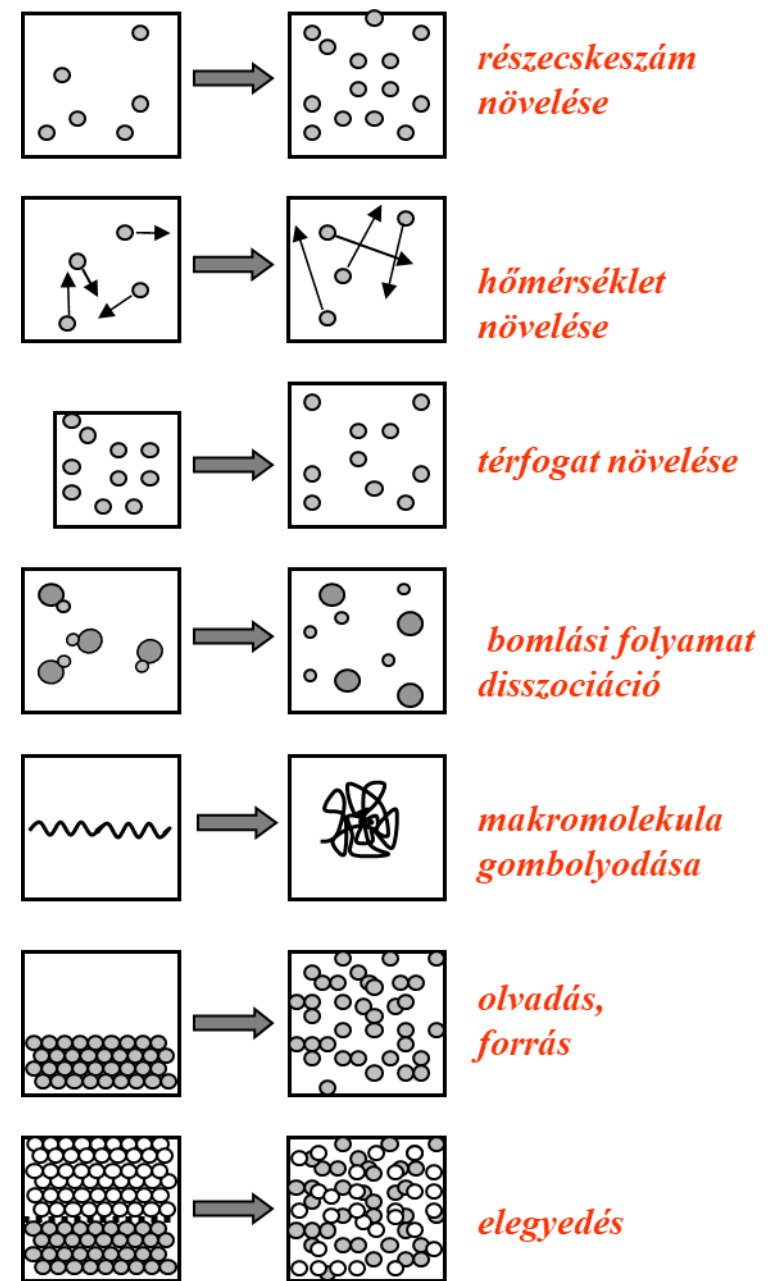
Egyensúlyban → az összes mikroállapot közül a legvalószínűbb valósul meg.

ENTRÓPIA A RENDEZETLENSÉG MÉRTÉKE!



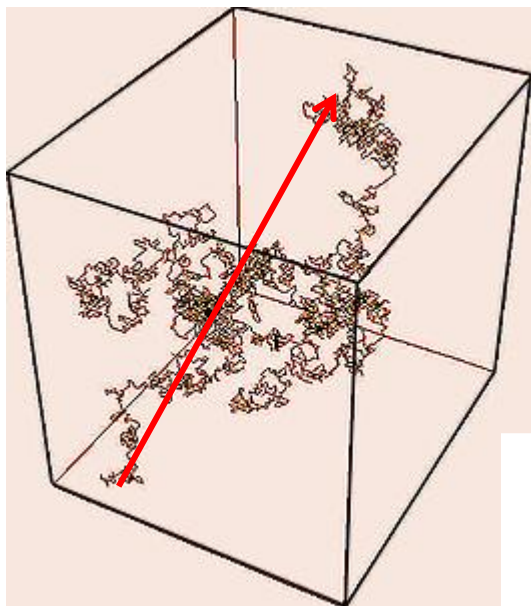
$$S = k_B \ln \Omega$$

$$k_B = R / N_{Av} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$



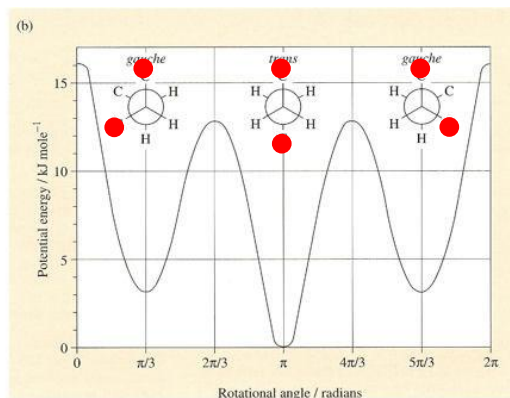
Az Ω termodinamikai valószínűség megadja az adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok számát.

példa: makroállapot: láncvégtávolság
mikroállapot: lehetséges konformációk száma



gombolyag, g

$$S = k_B \ln \Omega$$

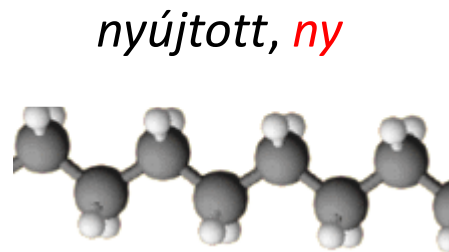


$$N_{C-C} = 10^4$$

$$\Omega_g = 3^{10000}$$

$$S_g = k_B T \ln(3^{10000})$$

$$S_g = 10^4 k_B T \ln 3$$

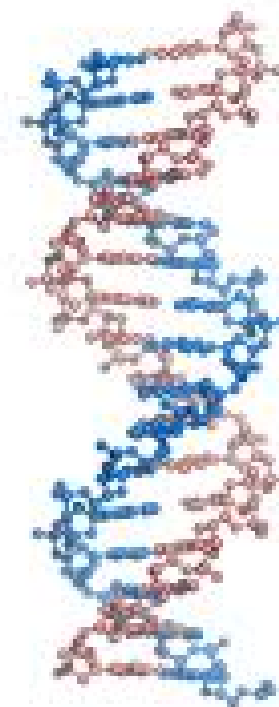


$$N_{C-C} = 10^4$$

$$\Omega_{ny} = 1$$

$$S_{ny} = k_B T \ln 1$$

$$S_{ny} = 0$$



TERMODINAMIKAI MÁSODIK FŐTÉTELE

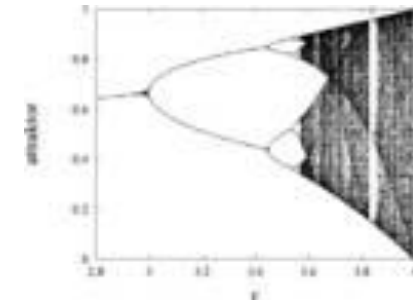
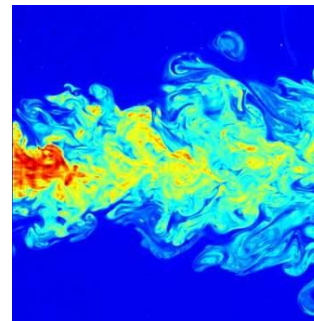
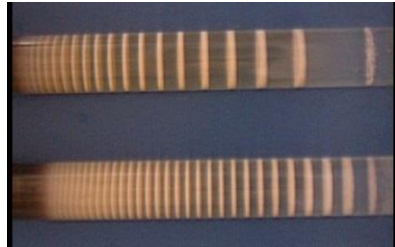
Entrópia a rendezetlenség mértéke.



evolúció
morfogenézis



hőhalál, káosz
termodinamika II. főtétele



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

TERMODINAMIKAI MÁSODIK FŐTÉTELE

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.

TERMODINAMIKA ÖSSZEFOGLALÓ

ENERGIA

megmaradó
csak a változása ismert
TD I. főtétele

ENTRÓPIA

nem megmaradó
absz. értéke ismert
TD II. főtétele
TD III. főtétele

entrópia

termikus entrópia

(a hőmérséklet változik)

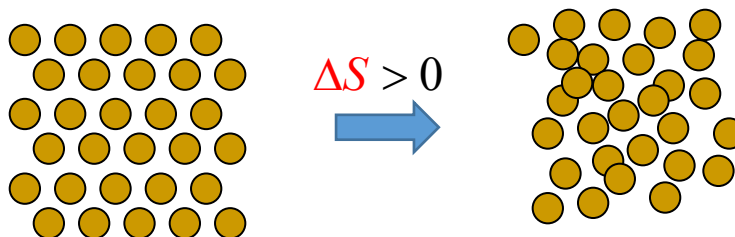
$$dS_{term} = \frac{c(T)}{T} \cdot m \cdot dT$$

konfigurációs entrópia

(a molekuláris rend változik)

$$dS_{config} = \frac{dQ}{T_o}$$

Az entrópia a molekuláris rendezetlenség mértéke



Az entrópia a rendezetlenség növekedésével együtt növekszik!

KÖRNYEZETI HATÁSOK

Az anyag és a környezete közötti kölcsönhatások (nyílt rendszer),
hatással vannak a belső energia hasznosítható részére.

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

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

izoterm

T=állandó



izobár

p=állandó



adiabatikus

ΔQ = 0



IZOBÁR KÖRÜLMÉNYEK - ENTALPIA

A belső energia izobár körülmények között hasznosítható része.

Pl.: kémiai reakciók a laborban

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

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

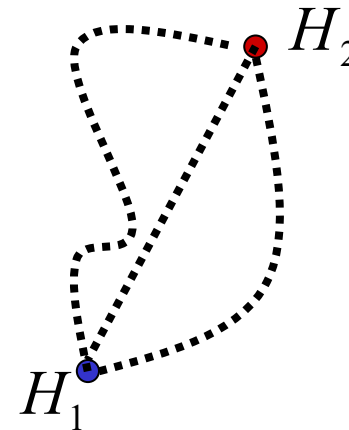
$$d(U + pV) = TdS$$

$$d(H) = TdS$$

$$H = U + pV$$

Az entalpia **extenzív** mennyiség.

Az entalpia **állapotfüggvény**.



$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Hess tétel!

A termokémia főtétele.

HOGYAN HASZNOSÍTJUK? → HŐ FORMÁJÁBAN

ENTALPIA HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉSE ÉS A HŐKAPCITÁSOK

Hő és hőmérséklet kapcsolata → hőkapacitás

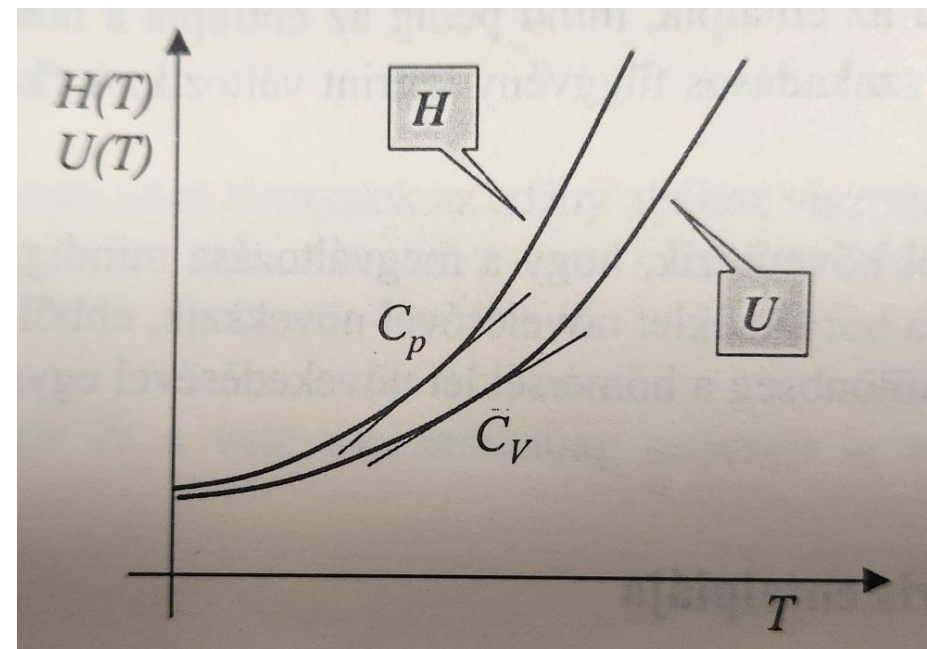
Csak termikus és mechanikai kcsh.-t feltételezve:

$$dU = dQ - pdV$$

Az egyenletből adódik, hogy állandó V vagy p esetén a hőkapacitások nem egyeznek meg (állandó p esetén a hő egy része a térfogati munkára megy el).

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_p > C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$$

DE! A hőkapacitás is függ a hőmérséklettől.



ENTALPIA HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉSE ÉS A HŐKAPCITÁSOK

Anyag	Halmazállapot	Fajhő (c) (kJ/(kg·K))	Megjegyzés
Víz	folyadék	4,18	25 °C-on
Napraforgóolaj	folyadék	~1,9–2,0	Összetételtől függ
Etanol	folyadék	2,44	25 °C-on
Glicerín (glicerín, glycerol)	folyadék	2,43	25 °C-on
Vas	szilárd	0,45	Tiszta vas
Alumínium	szilárd	0,90	Viszonylag magas fajhő
Arany	szilárd	0,129	Alacsony fajhő
Fa	szilárd	~1,7–2,1	Fajtától és nedvességtartalomtól függ

ENTALPIA JELENTŐSÉGE

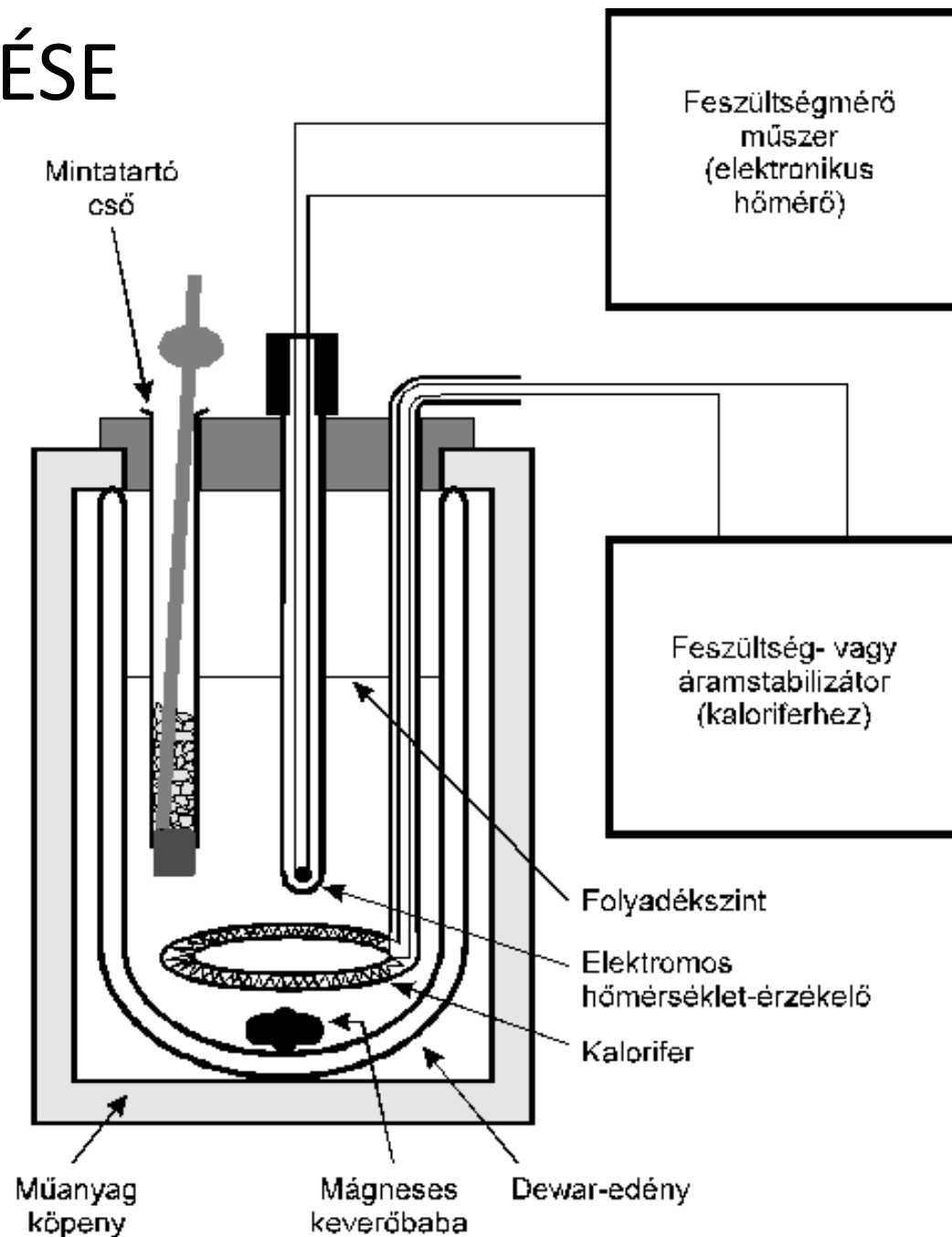
Fázisátalakulások és kémiai reakciók hőhatása állandó nyomáson:

- Standard reakció entalpia (moláris reakció hő)
- Standard képződési entalpia (moláris képződéshő)
- Olvadási standard entalpia
- Párolgási standard entalpia
- Ionizációs standard entalpia
- Stb.

ENTALPIA MÉRÉSE

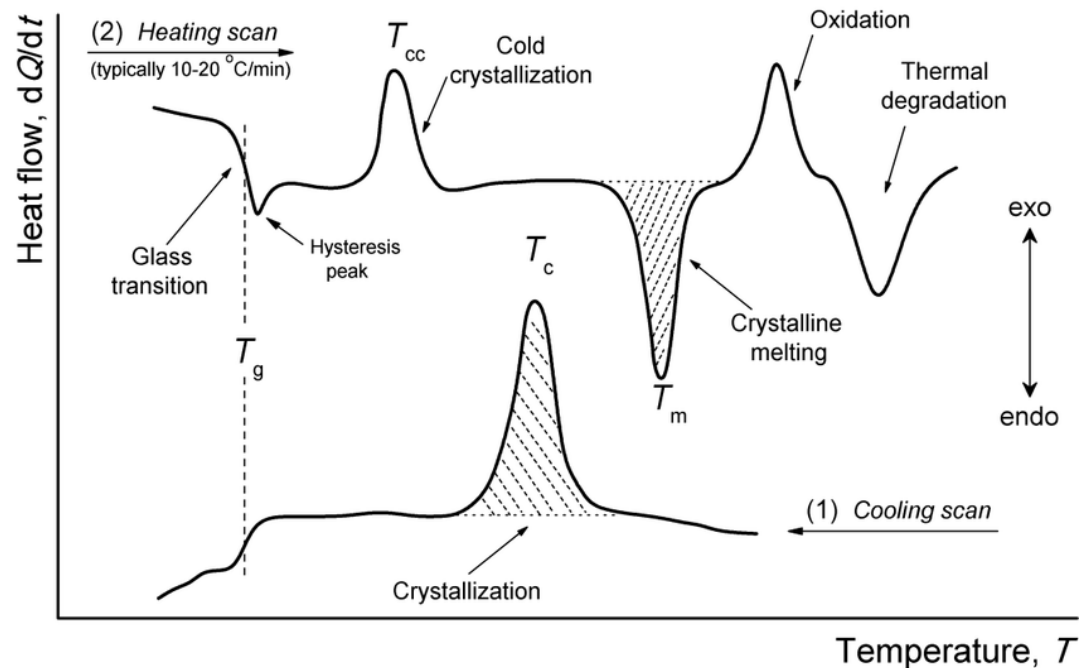
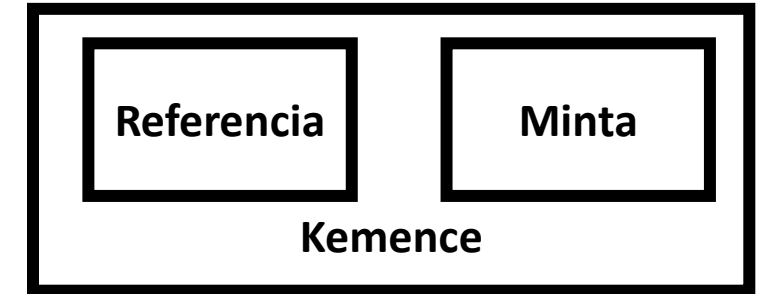
- Elemek standard entalpiája 25 °C-on 0 kJ/mol.
- Vegyületek standard entalpiája 25 °C-on egyenlő a képződéshőjükkel.
- Mérése kalorimetriával.

Képlet	Név	H (kJ/mol)
C(grafit)	szilárd	0
C(gyémánt)	szilárd	+1,8
H ₂	gáz	0
CH ₄	gáz	-74,87
HCl	gáz	-92,31
HCl	1 M oldat	-167,2



ENTALPIA MÉRÉSE

- Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)
 - Mintát és referenciát egyszerre fűtjük és mérjük a hőt és minta és referencia hőmérsékletét
 - Reakció, fázisátalakulás, stb. esetén hőmérséklet eltérés mérhető → hő azaz az entalpia meghatározható.



LOW-TEMPERATURE HEAT CAPACITIES AND STANDARD MOLAR ENTHALPY OF FORMATION OF ASPIRIN

F. Xu¹, L.-X. Sun^{1*}, Z.-C. Tan¹, J.-G. Liang², Y.-Y. Di¹, Q.-F. Tian¹ and T. Zhang¹

¹Material Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, P.R. China

²Hunan Institute of Drug Detection, Changsha 410001, P.R. China

Abstract

Molar heat capacities ($C_{p,m}$) of aspirin were precisely measured with a small sample precision automated adiabatic calorimeter over the temperature range from 78 to 383 K. No phase transition was observed in this temperature region. The polynomial function of $C_{p,m}$ vs. T was established in the light of the low-temperature heat capacity measurements and least square fitting method. The corresponding function is as follows: for 78 K $\leq T \leq 383$ K, $C_{p,m}/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 19.086X^4 + 15.951X^3 - 5.2548X^2 + 90.192X + 176.65$, [$X = (T - 230.50/152.5)$]. The thermodynamic functions on the base of the reference temperature of 298.15 K, $\{\Delta H_T - \Delta H_{298.15}\}$ and $\{S_T - S_{298.15}\}$, were derived.

Combustion energy of aspirin ($\Delta_c U_m$) was determined by static bomb combustion calorimeter. Enthalpy of combustion ($\Delta_c H_m^0$) and enthalpy of formation ($\Delta_f H_m^0$) were derived through $\Delta_c U_m$ as $-(3945.26 \pm 2.63) \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-(736.41 \pm 1.30) \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively.

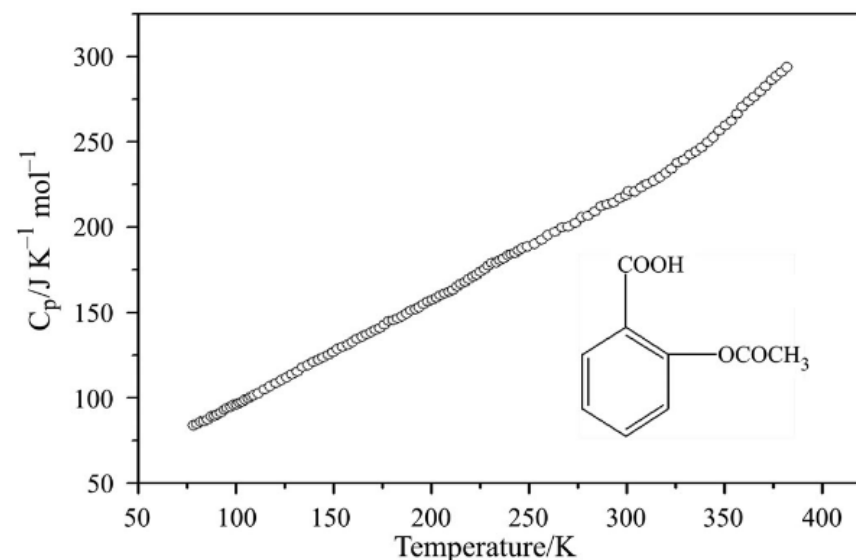


Fig. 1 Experimental molar heat capacities of aspirin as a function of temperature

IZOTERM KÖRÜLMÉNYEK - SZABADENERGIA

A belső energia izoterm körülmények között hasznosítható része.

Pl.: fázisátalakulások

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

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

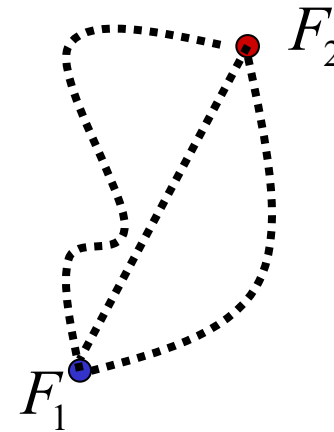
$$d(\textcolor{red}{U} - \textcolor{red}{TS}) = -pdV$$

$$d(\textcolor{red}{A}) = -pdV$$

$$\textcolor{red}{A} = \textcolor{red}{U} - \textcolor{red}{TS}$$

A szabadenergia **extenzív** mennyiség.

A szabadenergia **állapotfüggvény**.



$$\Delta F = F_2 - F_1$$

HOGYAN HASZNOSÍTJUK? → MUNKA

IZOTERM ÉS IZOBÁR KÖRÜLMÉNYEK - SZABADENTALPIA

A belső energia izoterm és izobár körülmények között hasznosítható része.

Pl.: nyílt rendszerekben fázisegyensúlyok, kémiai és biológiai reakciók

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dU = d(TS) - d(pV) + \sum \mu_i dn_i$$

$$dU + d(pV) - d(TS) = \sum \mu_i dn_i$$

$$d(U + pV - TS) = \sum \mu_i dn_i$$

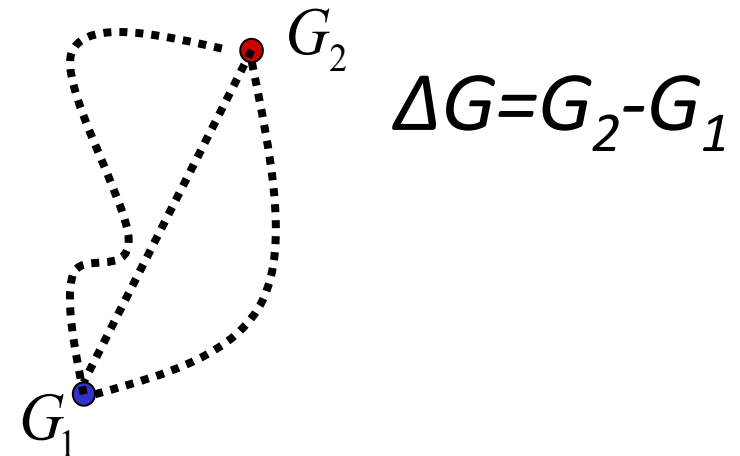
$$d(H - TS) = \sum \mu_i dn_i$$

$$d(G) = \sum \mu_i dn_i$$

$$dW_{chem} = \sum \mu_i \cdot dn_i$$

A szabadentalpia **extenzív** mennyiség.

A szabadentalpia **állapotfüggvény**.



A KÉMIAI POTENCIÁL

A kémiai kölcsönhatás intenzív mennyisége: a μ_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

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

Parciális moláris szabadentalpia

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

Mivel a kémiai potenciál energia tagot is tartalmaz, ezért abszolút értékét nem ismerjük. **Az energiához hasonlóan csak a változását adjuk meg:**

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

a kémiai potenciált egy nemzetközileg elfogadott konvenció szerint a standard állapothoz viszonyítjuk és így μ_i^0 -t **standard kémiai potenciálnak** nevezzük.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \rightarrow \begin{array}{l} \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \leftarrow \text{Moláris mennyiségek} \\ \downarrow \\ \Delta\mu_i = \Delta h_i - T\Delta s_i \quad \leftarrow \text{Parciális moláris mennyiségek} \end{array}$$

Egykomponensű rendszernél a kémiai potenciál megegyezik a moláris szabadentalpiával:

$$\mu_i^o = G_{m,i}$$

Többkomponensű rendszernél a kémiai potenciál függ az összetétektől!

$$\mu_i = \mu_i^o + f(x_1, x_2, \dots)$$

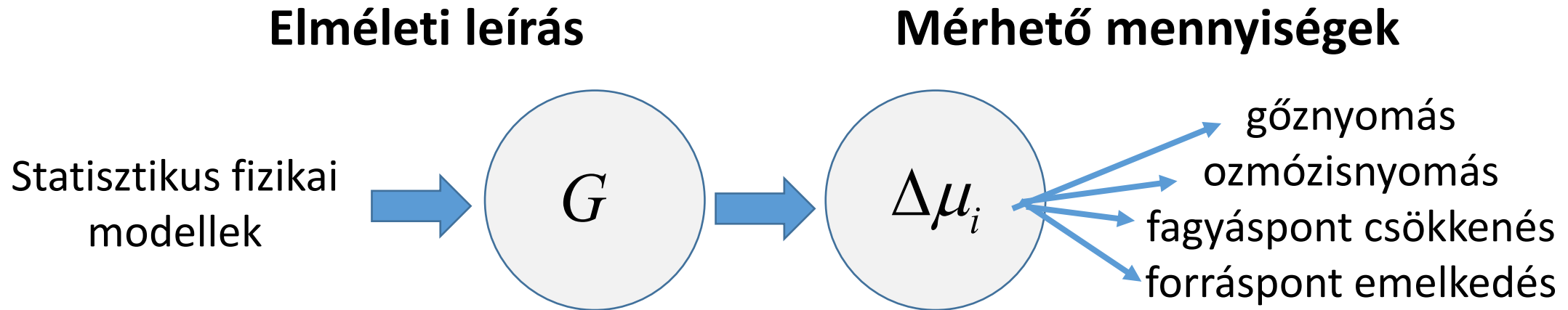
$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad \leftarrow \text{móltört}$$

A KÉMIAI POTENCIÁL FONTOSSÁGA

A kémiai potenciál intenzív mennyiség. Ugyanaz a szerepe, mint a többi intenzív mennyiségnek.

➔

$T_2 > T_1$	$U_2 \rightarrow U_1$
$\mu_{i,2} > \mu_{i,1}$	$n_{i,2} \rightarrow n_{i,1}$



A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY MATEMATIKAI SAJÁTSÁGAI

$$G = H - TS$$

$$dG = d(U + PV) - d(TS)$$

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

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

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

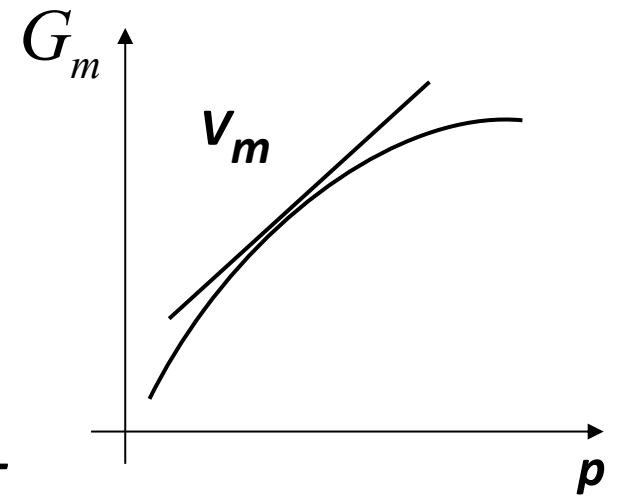
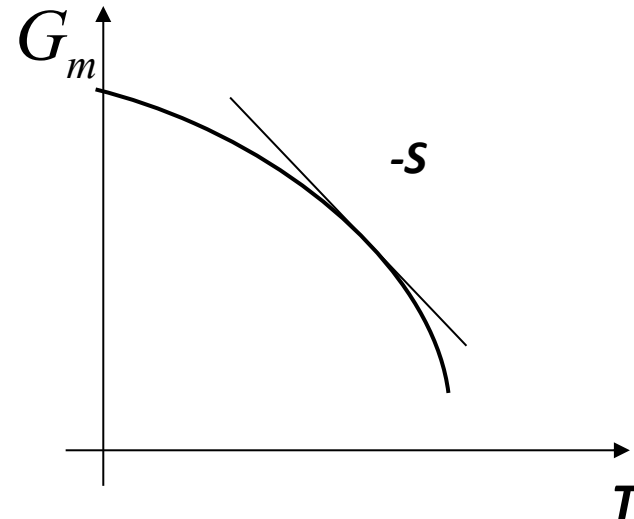
$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = dW_{kém}$$

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

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

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

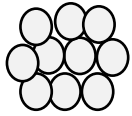
Gibbs-Helmholtz egyenlet



A SZABADENTALPIA –T FÜGGVÉNY EGYKOMPONENSŰ RENDSZERNÉL

$$G = H - TS$$

SZILÁRD



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

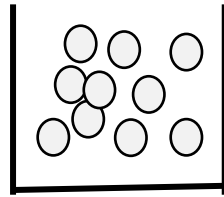
$$\begin{aligned} H_S &< H_L < H_V \\ S_S &< S_L \ll S_V \\ G_S &> G_L > G_V \end{aligned}$$

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



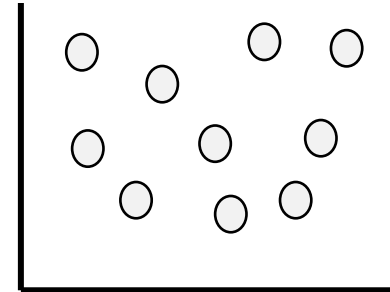
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

FOLYADÉK

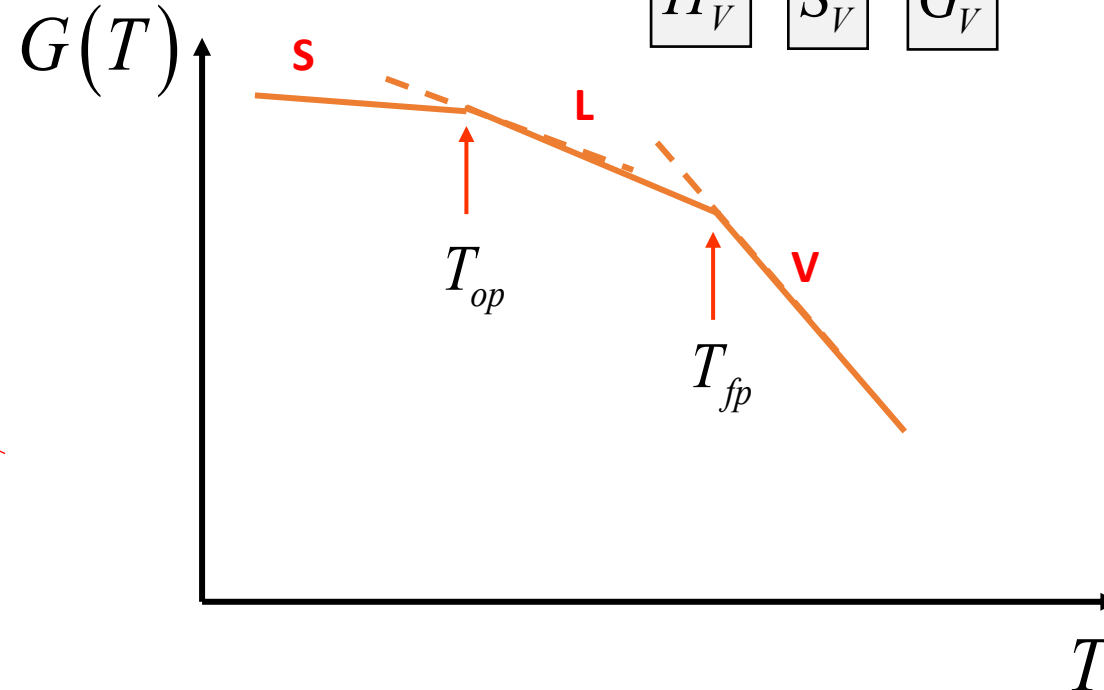


$$\begin{matrix} H_L & S_L & G_L \end{matrix}$$

LÉGNEMŰ



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



ÖNKÉNT LEJÁTSZÓDÓ FOLYAMATOK HAJTÓEREJE

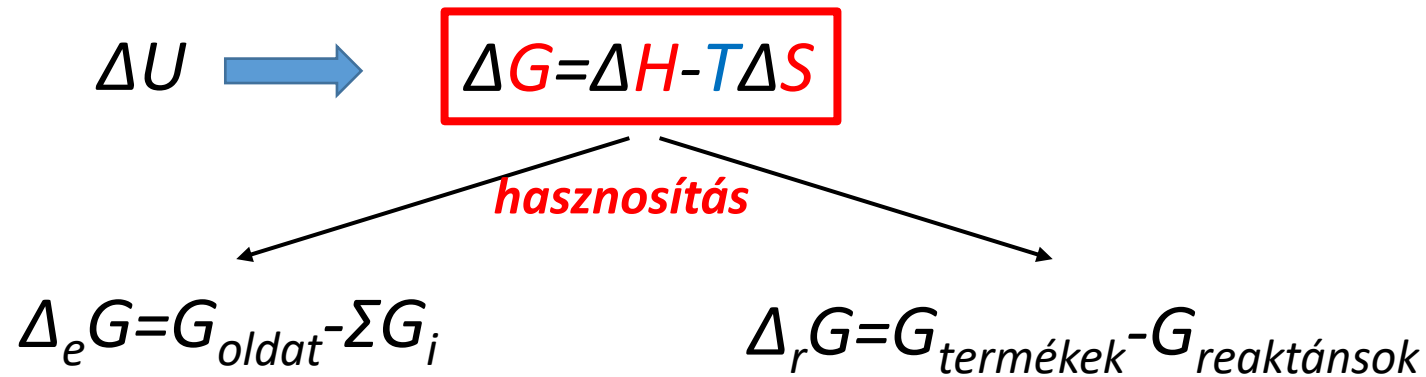
Környezet	Karakteriz- tikus függvény	Hasznosítható energia	Definíció $n = 1$	Differenciális forma $n > 1$
zárt	$U(S, V, n)$	belső energia	$U = TS - pV$	$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$
izobár	$H(S, p, n)$	entalpia	$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$
izoterm	$A(T, V, n)$	szabadenergia	$A = U - TS$	$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$
izoterm- izobár	$G(T, p, n)$	szabadentalpia	$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$

Gibbs-Duhem egyenlet

$$0 = SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i$$

FOLYAMATOK HAJTÓEREJE NYÍLT RENDSZERBEN

Laboratóriumi (*izoterm-izobár*) körülmények között dolgozók számára a legfontosabb termodinamikai mennyiség: a **szabadentalpia**



Elegyedés feltétele

$$\Delta_e G < 0$$

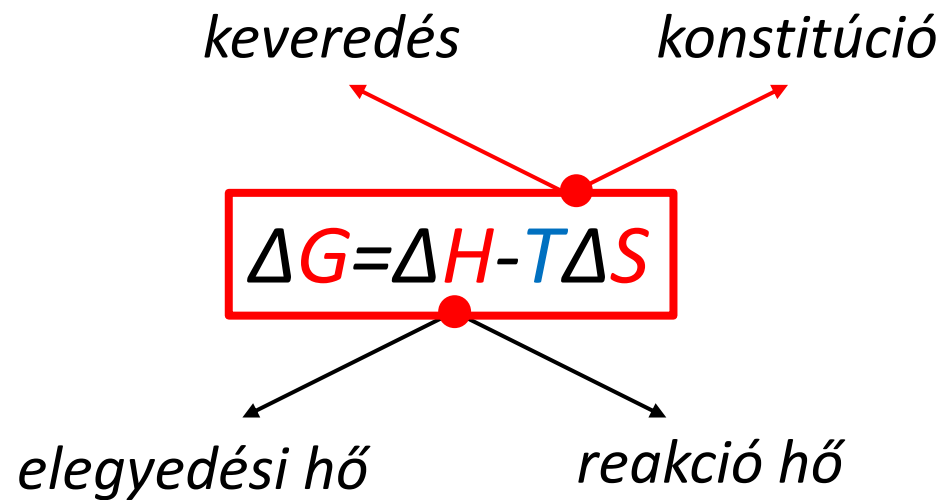
oldatok, elegyek, ötvözetek

Kémiai reakció lejátszódásának feltétele:

$$\Delta_r G < 0$$

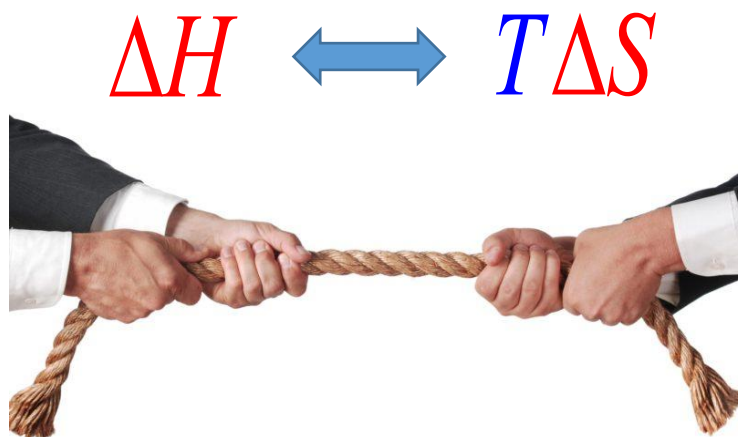
kémiai reakciók





hajtóerő

$\Delta G < 0$



A hőmérséklet az entrópia tag dominanciáját vagy növeli
(*nagy T*), vagy csökkenti (*kis T*)!

előjele *T*-vel megváltoztatható!

TERMODINAMIKAI EGYENSÚLY FELTÉTELE

ZÁRT RENDSZER

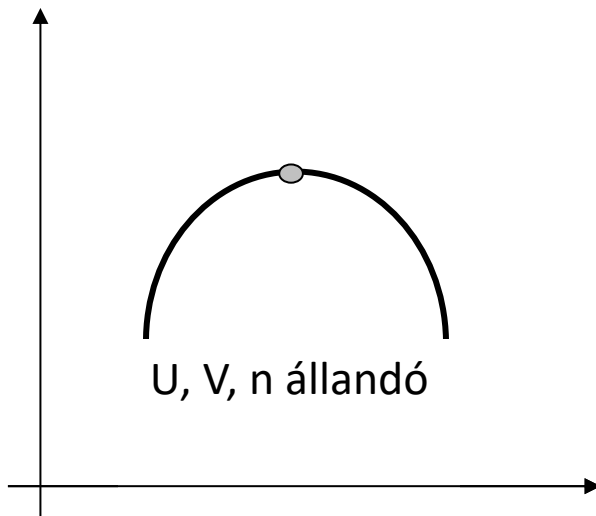
Folyamat iránya

$$\Delta S > 0$$

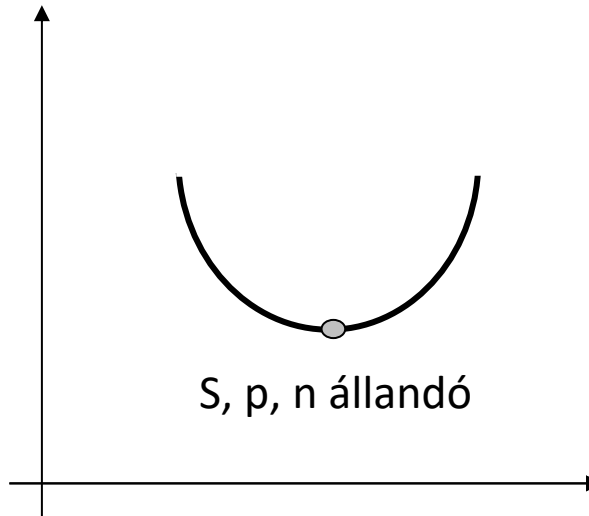
Egyensúlyban

maximum

ENTRÓPIA



ENTALPIA



IZOBAR RENDSZER

Folyamat iránya

$$\Delta H < 0$$

Egyensúlyban

minimum

IZOTERM RENDSZER

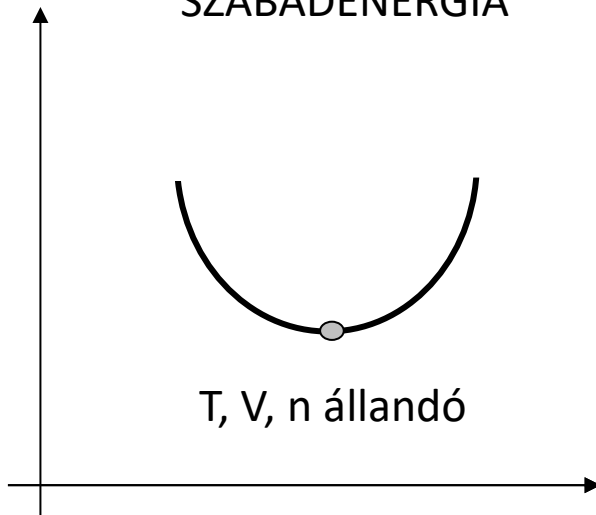
Folyamat iránya

$$\Delta A < 0$$

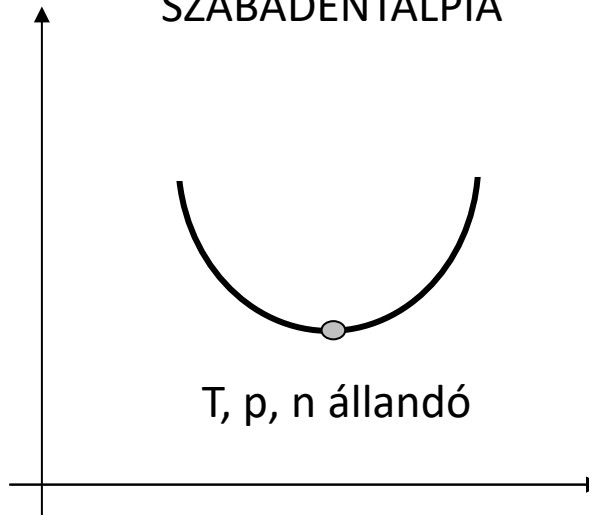
Egyensúlyban

minimum

SZABADENERGIA



SZABADENTALPIA



IZOTERM és IZOBAR RENDSZER

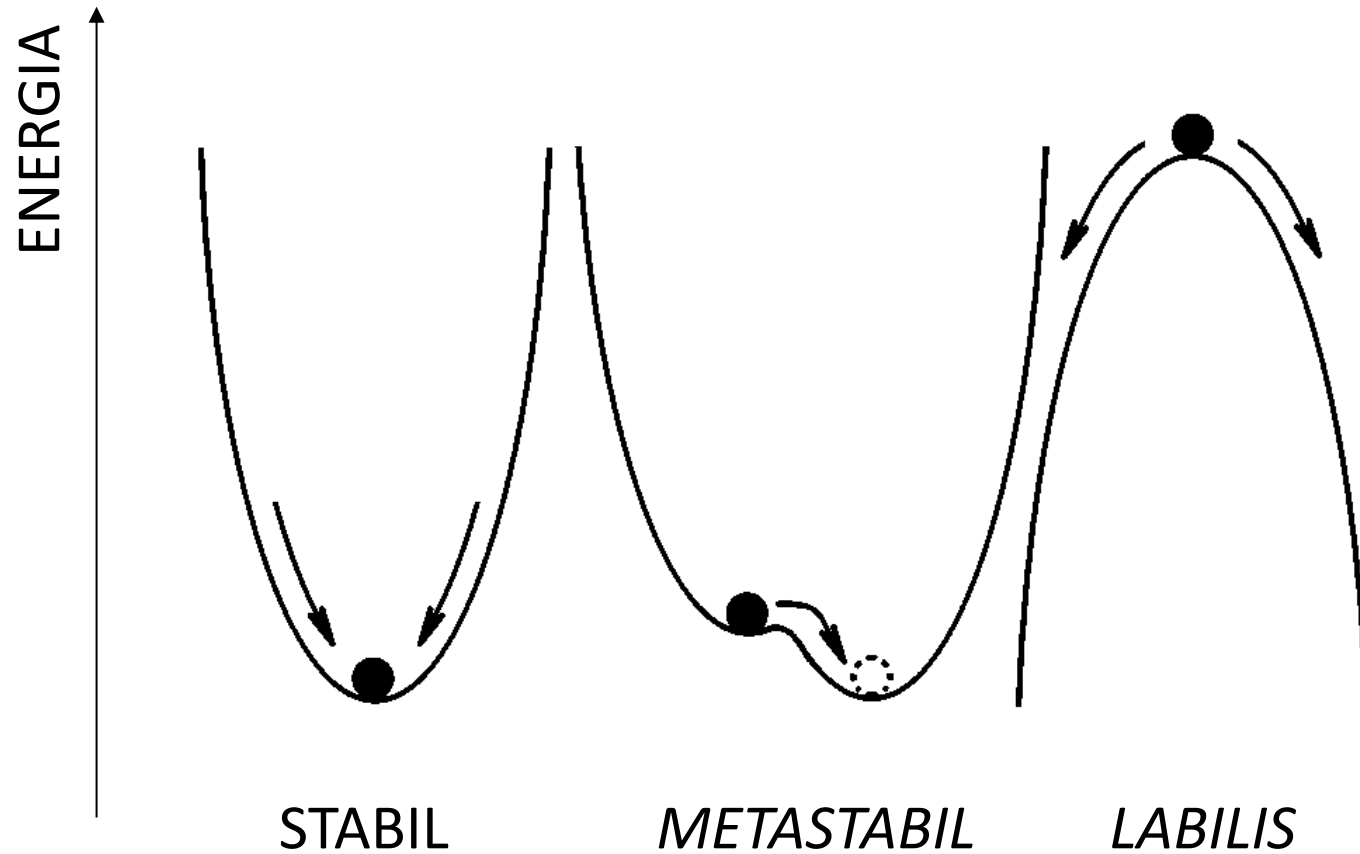
Folyamat iránya

$$\Delta G < 0$$

Egyensúlyban

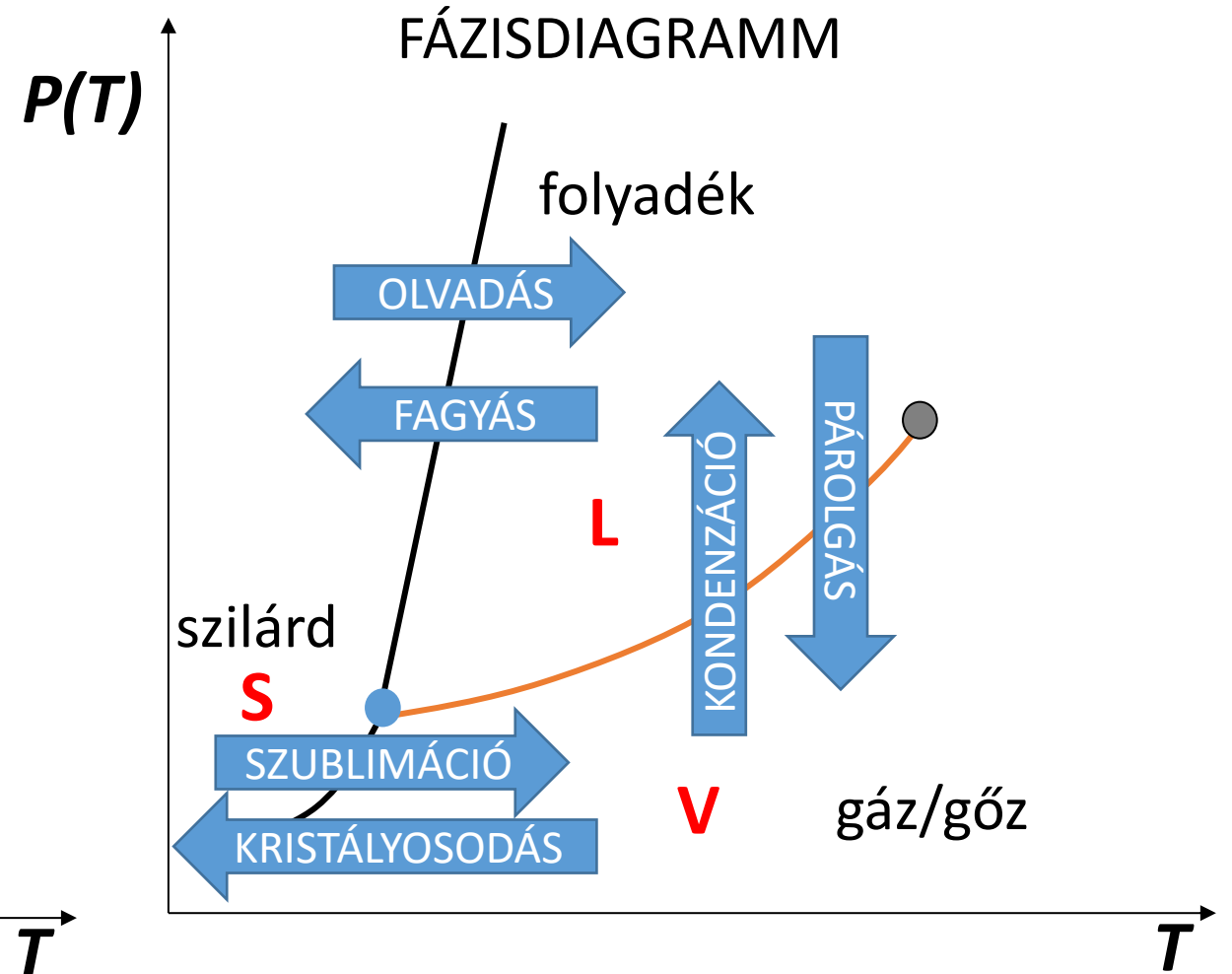
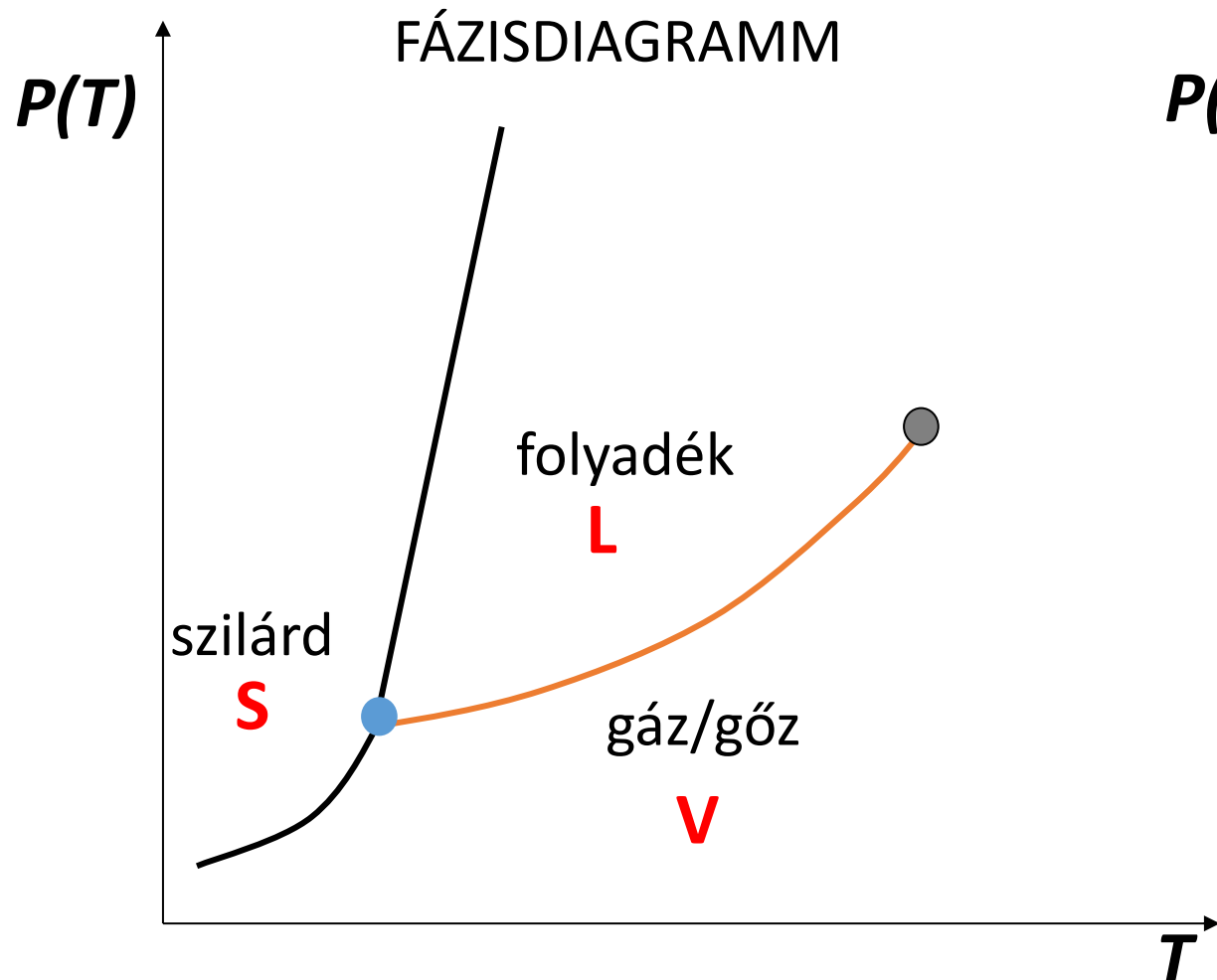
minimum

TERMODINAMIKAI EGYENSÚLY FELTÉTELE



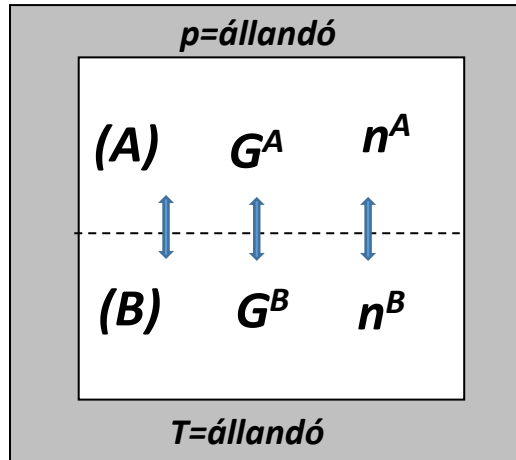
A **labilis** állapotok jellemzője, hogy már kis x változás is teljesen új egyensúlyi állapotba viszi a rendszert. A labilis állapotok megjelenésével és eltűnésével járó átalakulásokat **fázisátmeneteknek** nevezzük.

FÁZISOK ÉS FÁZISÁTMENETEK



A és B fázisok közötti egyensúly feltétele

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



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

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

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

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!

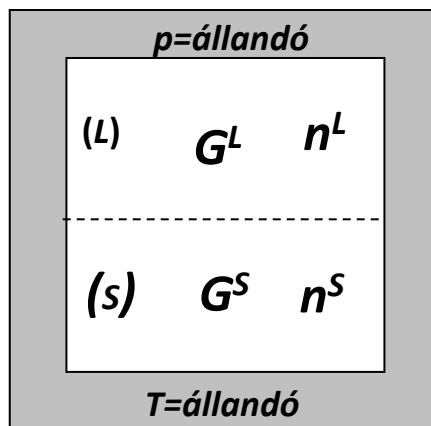
A moláris szabadentalpiák egyenlősége csak úgy állhat fenn, ha teljesül

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

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

A és B fázisok közötti egyensúly feltétele

Többkomponensű rendszer, pl. szilárd anyag egyensúlyban a telített oldatával



Szabadentalpia $G = G^L + G^S$

Szabadentalpia megváltozása

$$dG = dG^L + dG^S = \left(\frac{\partial G^L}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2 - \left(\frac{\partial G^S}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2$$

2 komp.

1 komp.

$$\frac{dG}{dn_2} = \left(\frac{\partial G^L}{\partial n_2} \right)_{n_1} - \left(\frac{\partial G^S}{\partial n_2} \right)_{n_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Egyensúly feltétele} \quad \mu_2^L = \mu_2^S$$

Két fázis (két oldószer) között 1 komponens (oldott anyag) megoszlása

Egyensúly feltétele $\mu_2^A = \mu_2^B$

Gőznyomás, ozmózisnyomás, fagyáspont csökkenés, forráspont emelkedés, stb.

Többkomponensű rendszereket alapvetően két típusra oszthatjuk: elegyekre és keverékekre. Az alapvető különbség a molekuláris szintű keveredés meglétében, vagy ennek hiányában mutatkozik meg.

$$G_{keverek} = n_1 G_{m,1} + n_2 G_{m,2}$$

$$G_{elegy} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

ELEGYEDÉS HAJTÓEREJE

Laboratóriumi (*izoterm-izobár*) körülmények között dolgozók számára a legfontosabb termodinamikai mennyiség: a **szabadentalpia**



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

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

Elegyedés feltétele

$$\Delta_e G < 0$$

oldatok, elegyek, ötvözetek

elegyedési hő keveredés

$$\Delta H \longleftrightarrow T\Delta S$$



A hőmérséklet az entrópia tag dominanciáját vagy növeli (*nagy T*), vagy csökkenti (*kis T*)!



előjele **T**-vel megváltoztatható!

FOLYADÉKOK ELEGYEDÉSE

Az elegyedés feltétele: $\Delta_e G < 0$

$$\Delta_e G = G_{elegy} - \sum_i n_i G_{m,i}$$

Két komponens esetén

$$\Delta_e G = G_{elegy} - (n_1 G_{m,1} + n_2 G_{m,2})$$

$$\Delta_e G_m = \frac{\Delta_e G}{(n_1 + n_2)}$$

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

$$\Delta_e H < 0$$

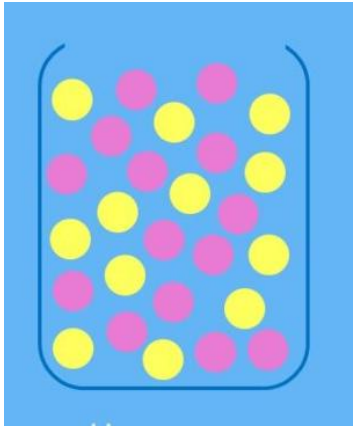
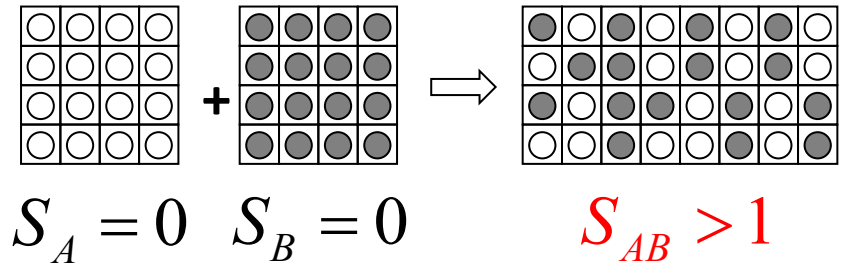
$$\Delta_e H = 0$$

$$\Delta_e H > 0$$

$$\Delta_e S > 0$$

$$\Delta_e G_m = G_{m,elegy} - (x_1 G_{m,1} + x_2 G_{m,2})$$

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

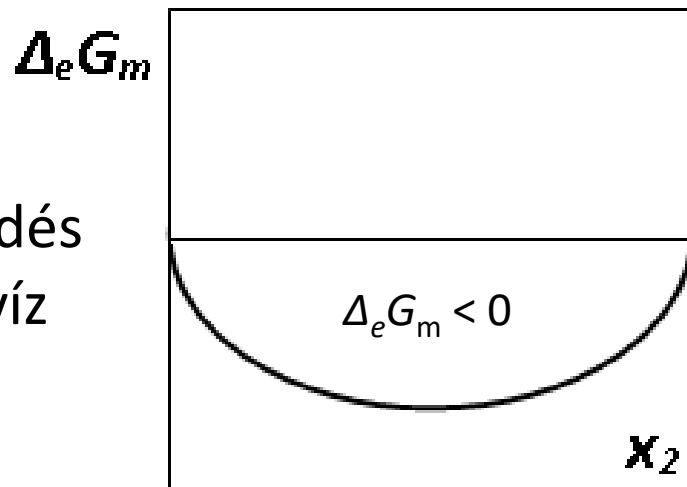


Az elegyedés
feltétele:

$$\Delta_e G_m < 0$$

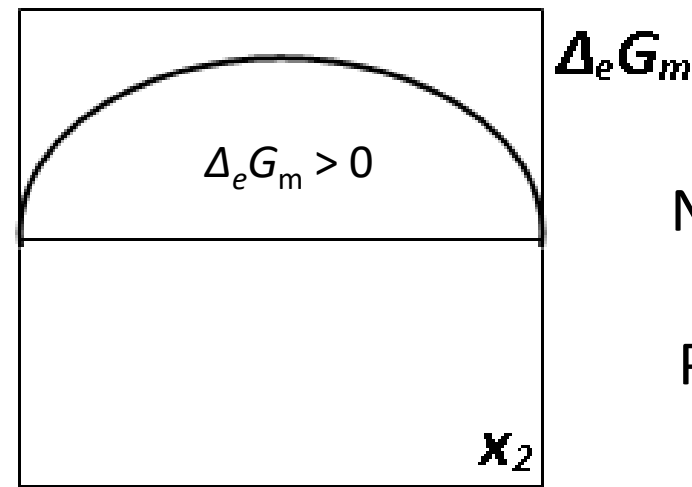
LEHETŐSÉGEK KONCENTRÁCIÓ FÜGGVÉNYÉBEN

Korlátlan elegyedés
Pl.: alkohol és víz



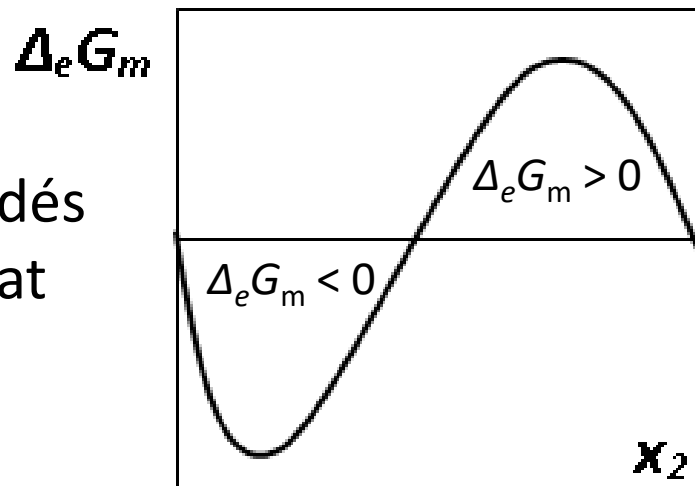
A

Nincs elegyedés
(2 fázis)
Pl.: toluol és víz



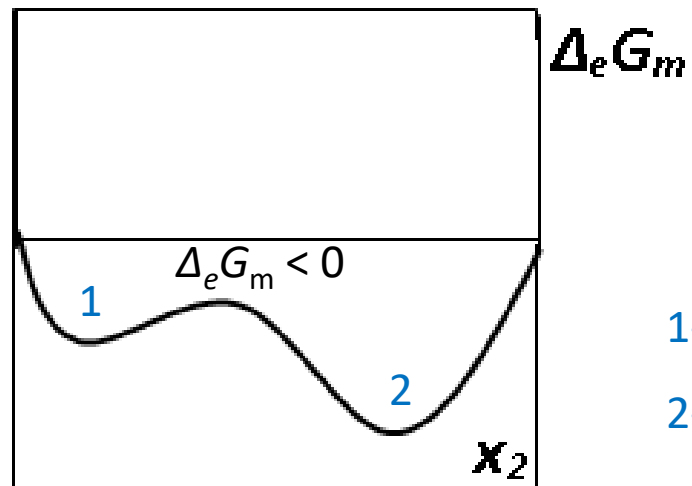
B

Korlátolt elegyedés
Pl.: telített oldat



C

Szételegyedés
(2 lokális minimum)
Pl.: polimer oldat
1-es komponensben gazdag
2-es komponensben gazdag



D

AZ IDEÁLIS ELEGY

Egy elegyet, vagy oldatot akkor nevezzük ideálisnak, ha a keveredő anyagok molekulái közötti kölcsönhatás nem különbözik számottevően az egyes komponensek azonos molekulái közötti kölcsönhatástól, valamint a molekulák mérete közelítőleg azonos.

$$\Delta_e H = 0$$

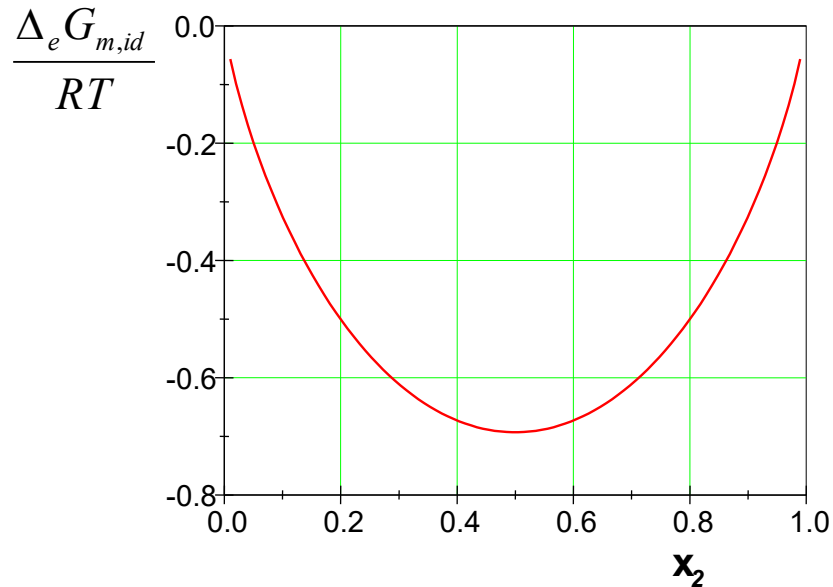
$$\Delta_e V = 0$$

$$\Delta_e S = \Delta_e S_{id}$$

$$\Delta_e G_{id} = -T \Delta_e S_{id}$$

**A moláris elegyedési
szabadentalpia:**

$$\Delta_e S = \Delta_e S_{id} \gg 0$$



A korlátlan elegyedés feltétele

AZ IDEÁLIS ELEGY KOMPONENSEINEK KÉMIAI POTENCIÁLJA

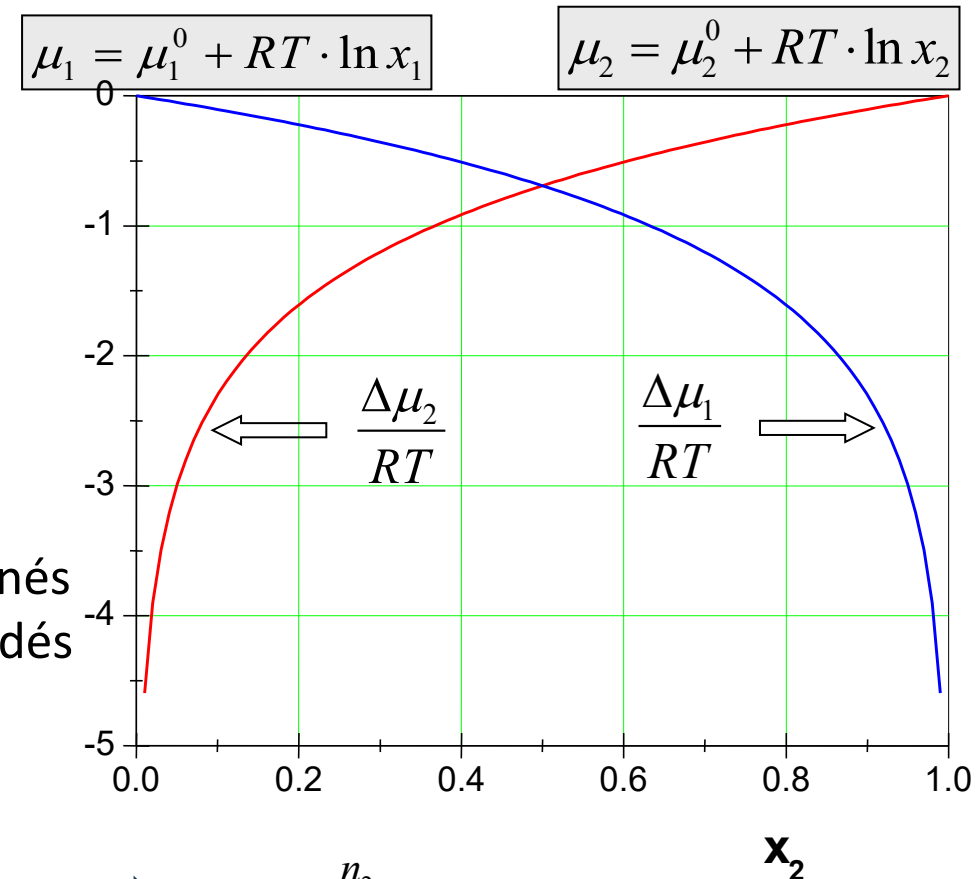
$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 \quad \longrightarrow \quad \Delta\mu_i = \left(\frac{\partial \Delta_e G_{m,id}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad \Delta_e G_{m,id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

A kémiai potenciál kapcsolata mérhető mennyiségekkel

$$\Delta\mu_1(x_2) = -\pi V_1 \quad \text{ozmózis nyomás}$$

$$\Delta\mu_1(x_2) = RT \ln \frac{p_1}{P} \quad \text{gőz nyomás}$$

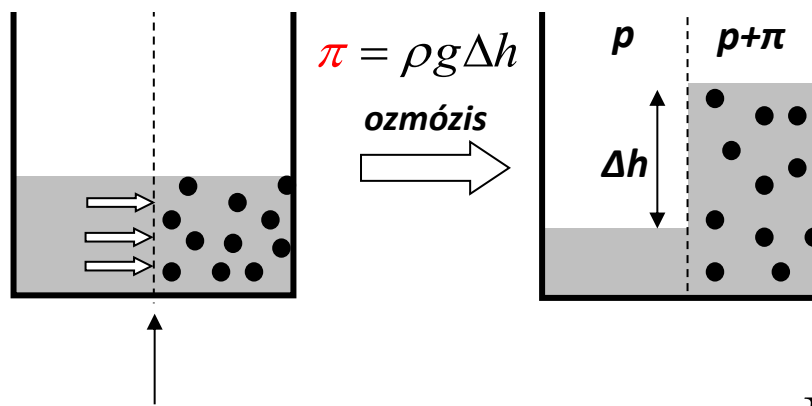
$$\Delta\mu_1(x_2) = \pm \frac{\Delta H_{m,1}}{T^*} \Delta T \quad \text{fagyáspont csökkenés, forráspont emelkedés}$$



Gibbs-Duham egyenlet: $0 = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad \longrightarrow \quad d\mu_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2$

OZMÓZIS NYOMÁS ÉS A KÉMIAI POTENCIÁL

*ozmózis-
nyomás*



szemipermeabilis membrán

$$\pi = \rho g \Delta h$$

ozmózis

Egyensúly feltétele

$$\mu_1^o(p) \equiv \mu_1^s(p + \pi, x_2)$$

$$-\pi V = RT \ln x_1 = RT \ln(1 - x_2)$$

Az ozmózis jelenségéről akkor beszélünk, amikor két eltérő összetételű oldatot olyan **féligáteresztő** hártyával választunk el, amely az oldószer-molekulák számára átjárható, de az oldott anyag molekuláit nem engedi át.

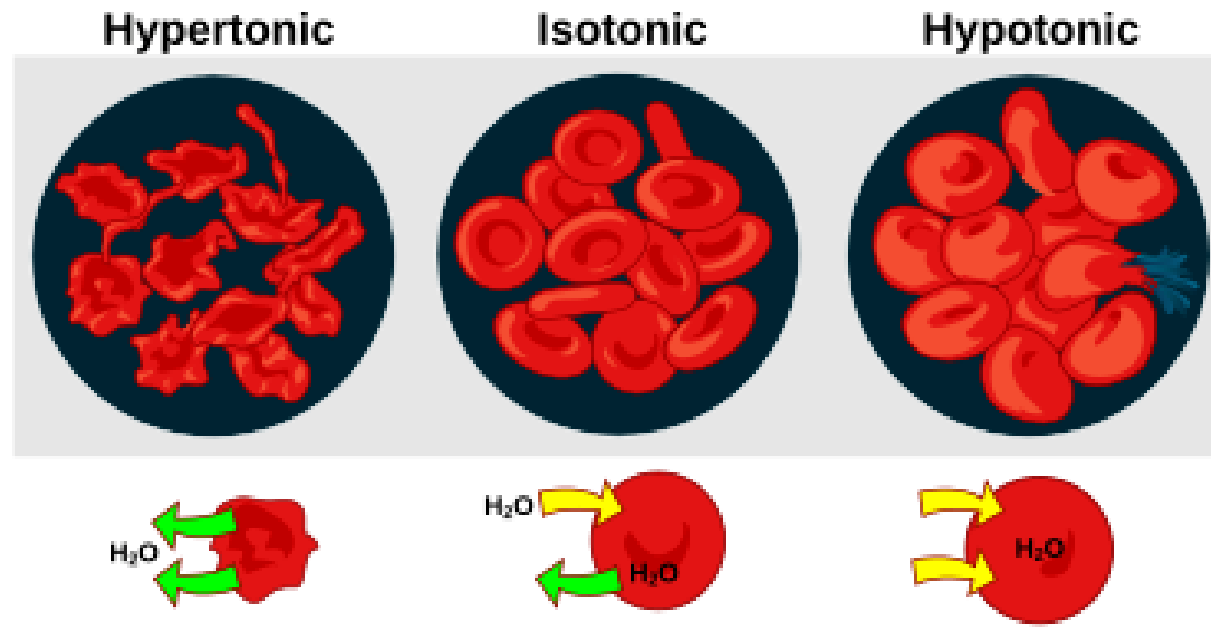
A termodinamikai egyensúly akkor áll be, amikor az oldószer-molekulákat a töményebb oldatfázis irányába terelő **ozmózisnyomás** éppen megegyezik a vele ellentétes irányban ható, a megemelkedett folyadékszint hidrosztatikai nyomásával.

OZMÓZIS JELENTŐSÉGE (RÖVIDEN)

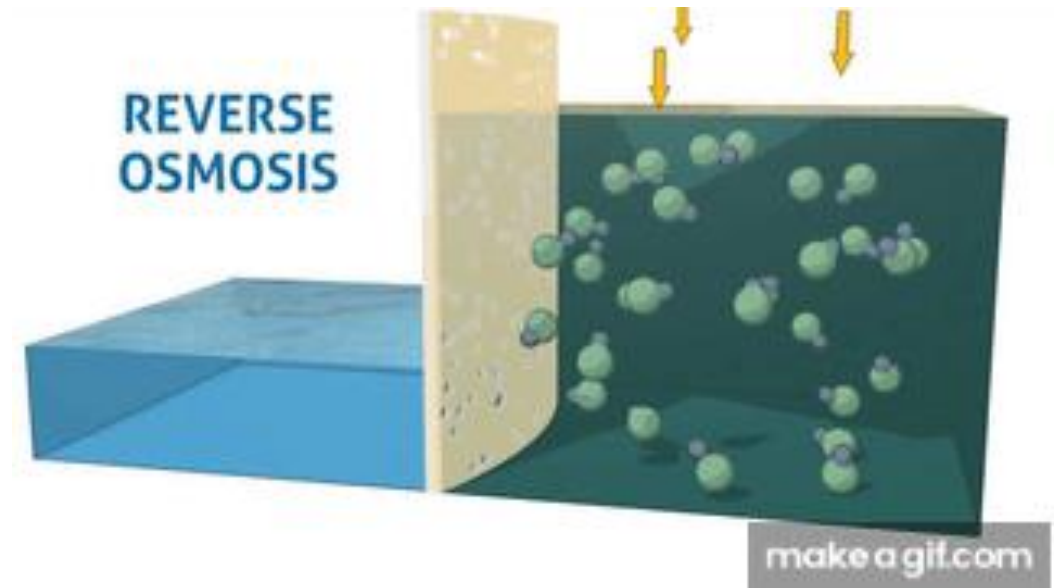
Hipertóniás: sejtek az oldatban zsugorodnak

Izotóniás: a sejtek mérete nem változik az oldatban

Hiopotómiás: a sejtek az oldatban duzzadnak



Reverz ozmózis → tisztítás

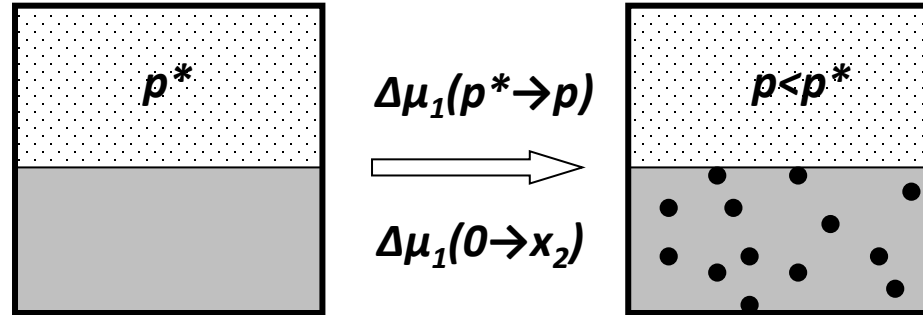


Extra anyagok:

Zheng S, Li Y, Shao Y, Li L, Song F. Osmotic Pressure and Its Biological Implications. Int J Mol Sci. 2024 Mar 14;25(6):3310. doi: 10.3390/ijms25063310. PMID: 38542282; PMCID: PMC10970305.

IDEÁLIS OLDATOK GŐZNYOMÁSA

gőznyomás



Egyensúly feltétele

$$\mu_1^V(p) \equiv \mu_1^L(x_2)$$

$$\Delta\mu_1^V(p) = RT \ln \frac{p}{p^*}$$

← oldat
← oldószer

Kétkomponensű rendszer 1-es jelű illékony oldószerből és 2-es jelű nem illékony oldott anyagból áll.

Ha az oldatfázis fölötti gőztérben csak oldószer-molekulák fordulnak elő.

$$RT \ln x_1 = \Delta\mu_1(x_1) = RT \ln \frac{p}{p^*}$$

$$\frac{p}{p^*} = x_1$$

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^* = p_1^* (1 - x_2)$$

Raoult törvény

Redukált gőznyomás

Az oldatfázis fölötti gőztérben csak oldószer-molekulák fordulnak elő.

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^* = p_1^*(1 - x_2)$$



Az elegy feletti gőznyomás lineáris függvénye a folyadék fázis összetételének.
Ez az ideális viselkedés egyik jellemzője

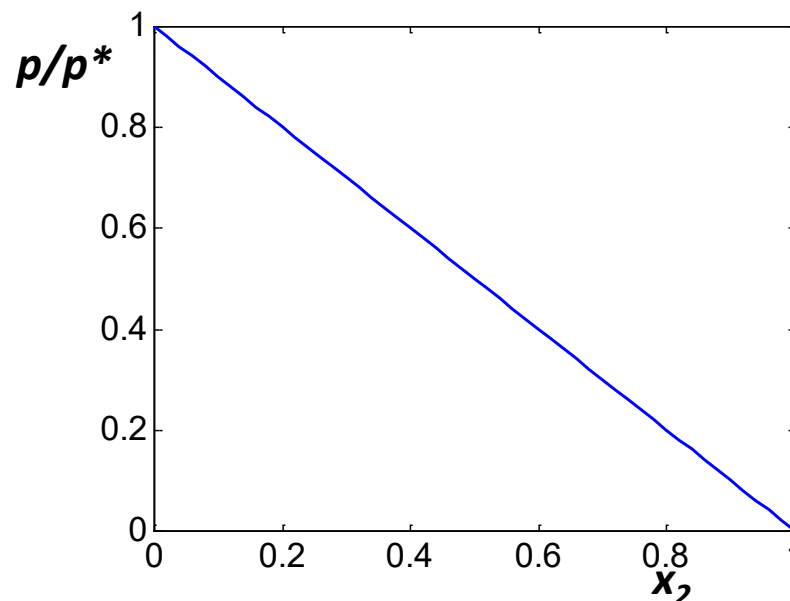


Ha az oldatfázis fölötti gőztérben mindkét komponens előfordul, akkor

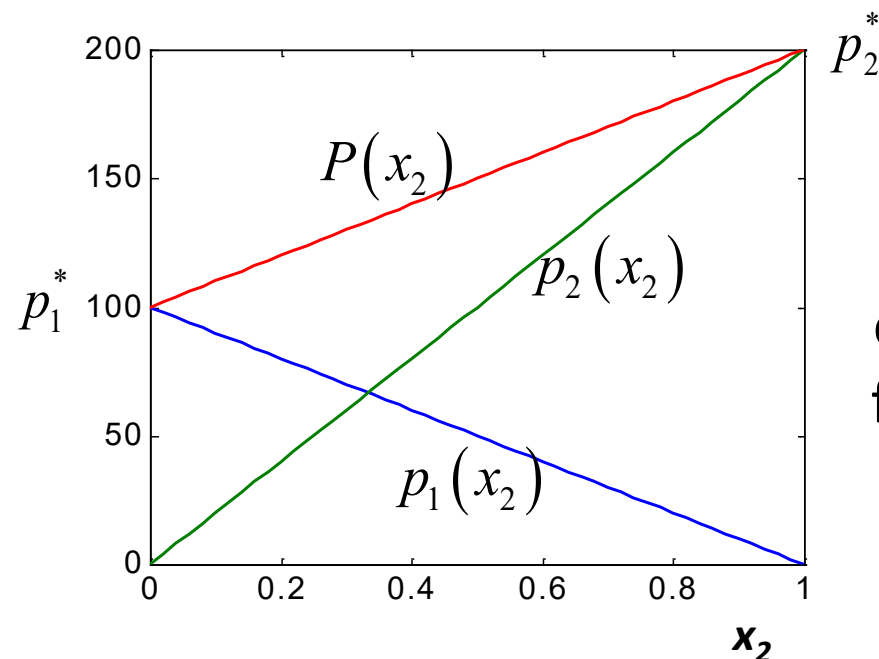
$$p_1 = x_1 \cdot p_1^* \quad p_2 = x_2 p_2^*$$

$$P(x_2) = p_1 + p_2 = x_1 p_1^* + x_2 p_2^*$$

$$P(x_2) = p_1^* - x_2 (p_1^* - p_2^*)$$



Nem illékony anyag oldata.



2 korlátlanul elegyedő ideális folyadék elegye.

ELTÉRÉSEK A RAOULT TÖRVÉNYTŐL

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{p}{p^*} \quad \Rightarrow \quad p = p^* \exp\left[\frac{\Delta\mu_1}{RT}\right]$$

$\Delta\mu_1$ is $\Delta h_1 - T\Delta s_1$

Ideális esetben: $\Delta h_1 = 0$ és $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1,\max} = T\Delta s_{1,id} \Rightarrow p_{Raoult}$

Reális esetben: $\Delta h_1 \neq 0$ és $\Delta\mu_1 < \Delta\mu_{1,\max} \Rightarrow p \neq p_{Raoult}$

$$\frac{p}{p_{Raoult}} = \exp\left[\Delta h_1 + T(\Delta s_{1,id} - \Delta s_1)\right]$$

Exoterm oldáshő esetén: $\Delta h_1 < 0$ és ha $\Delta s_1 = \Delta s_{1,id} \Rightarrow p < p_{Raoult}$

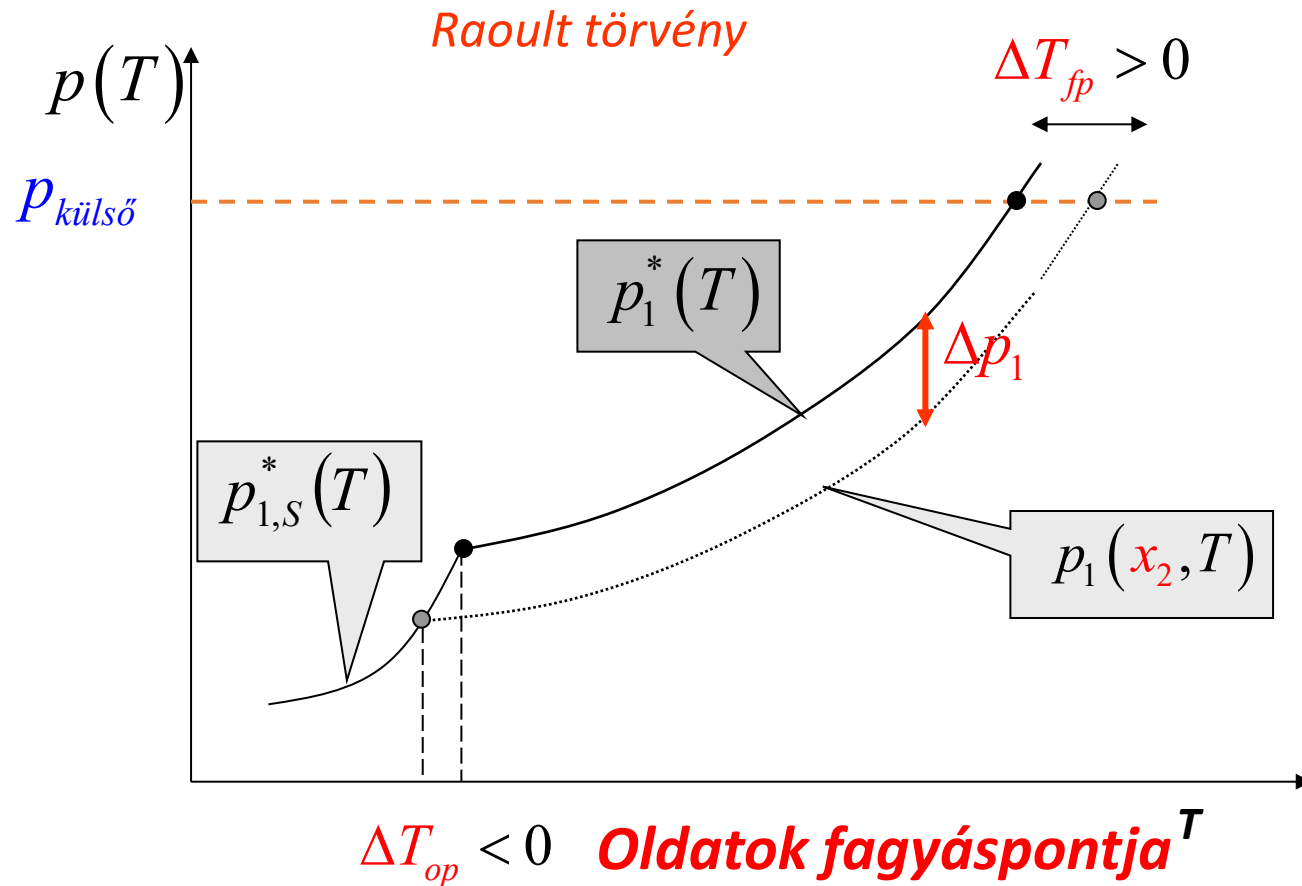
Negatív eltérés a Raoult törvénytől

Molekuláris rendeződésnél: $\Delta s_1 < \Delta s_{1,id} \Rightarrow p > p_{Raoult}$

Pozitív eltérés a Raoult törvénytől

OLDATOK FAGYÁSPONTJA ÉS FORRÁSPONTJA

$$p_1(T) = x_1 \cdot p_1^*(T)$$



A **forráspont** az a hőmérséklet, amelyen a gőznyomás eléri a külső nyomást.

$$\Delta\mu_1(x_2) = \pm \frac{\Delta H_{m,1}}{T^*} \Delta T$$

fagyáspont csökkenés
forráspont emelkedés

Nem illékony anyag oldatának gőznyomása mindig kisebb, mint tiszta oldószerének gőznyomása (*Raoult törvény*).

HŰTŐKÖZEGEK

Kettő (vagy több) fázis keveréke amíg mindkét fázis jelen van egy egyensúlyi hőmérsékletet vesz fel, függetlenül a külön lévő fázisok kiindulási hőmérsékletétől valamint függetlenül a fázisok mennyiségétől, ha azokból kellő mennyiségű van jelen az egyensúly beálltaig és tovább.

Jégkására épülő hűtőközegek

Só/szervez oldószer	Jég:só/szerves oldószer arány	T (°C)
Víz	-	0
Ammónium-klorid	0,3:1	-5
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:2,5	-10
Aceton	1:1	-10
NaCl	1:3	-20
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:0,8	-40



KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!

molnar.kristof1@semmelweis.hu