



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport

Lágy Anyagok
Laboratóriuma

TERMODINAMIKA

az egyensúlyok és folyamatok tudománya

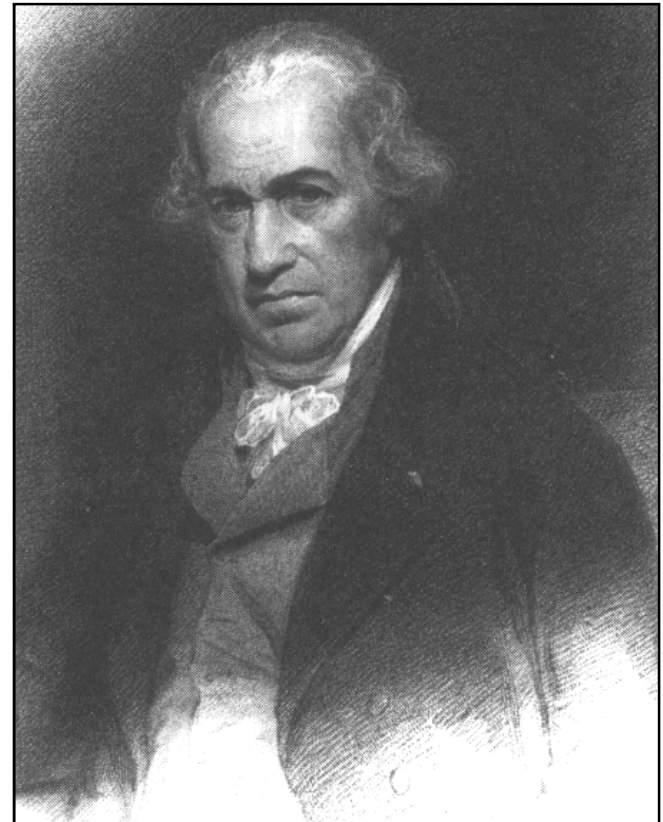
Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA levelező tagja

mikloszrinyi@gmail.com



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



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

James Watt (1736-1819) skót feltaláló

fenomenologikus- és statisztikus termodinamika

tapasztalat

elmélet

Fő feladata: a kölcsönhatások folytán fellépő változások és átalakulások

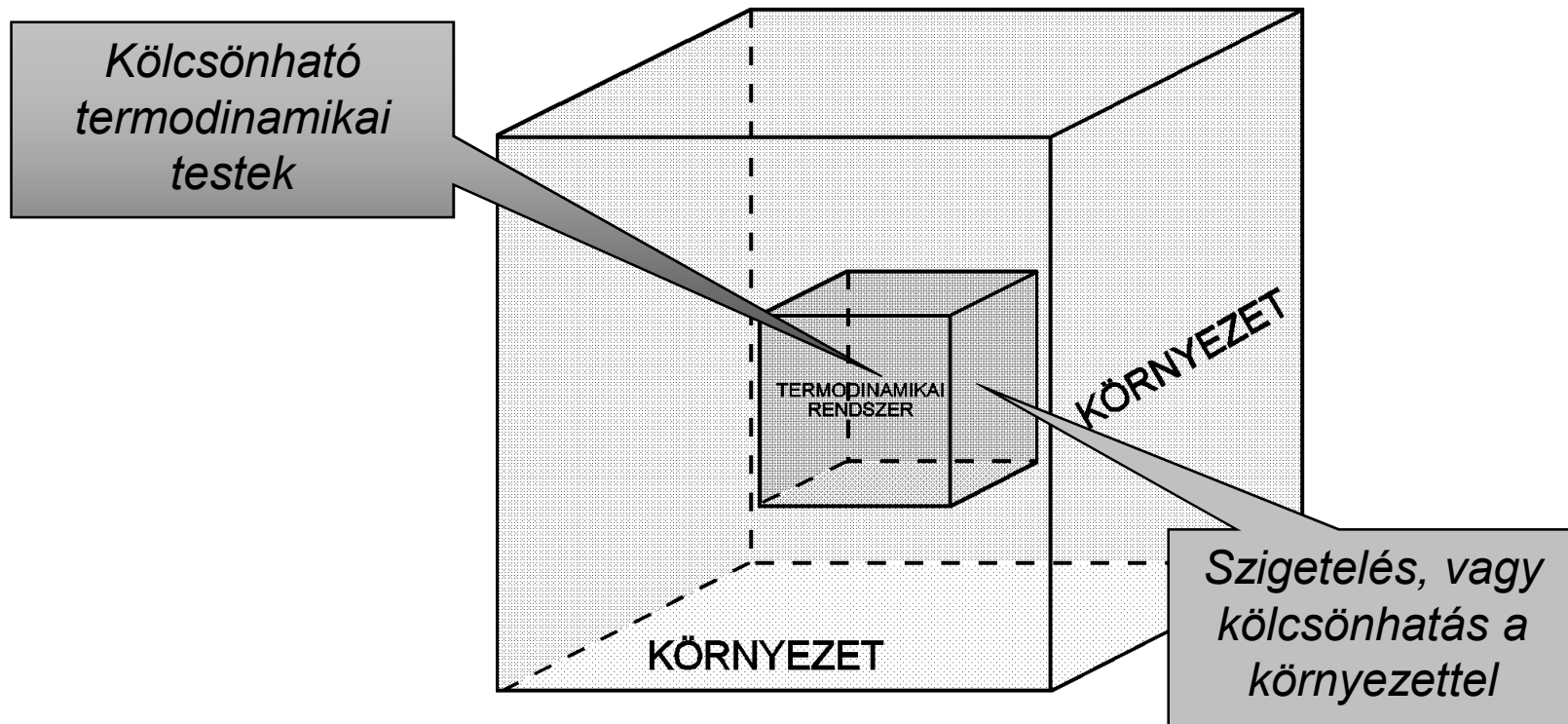
**irányának,
mozgató erőinek, és
befolyásoló tényezőinek**

felderítése.

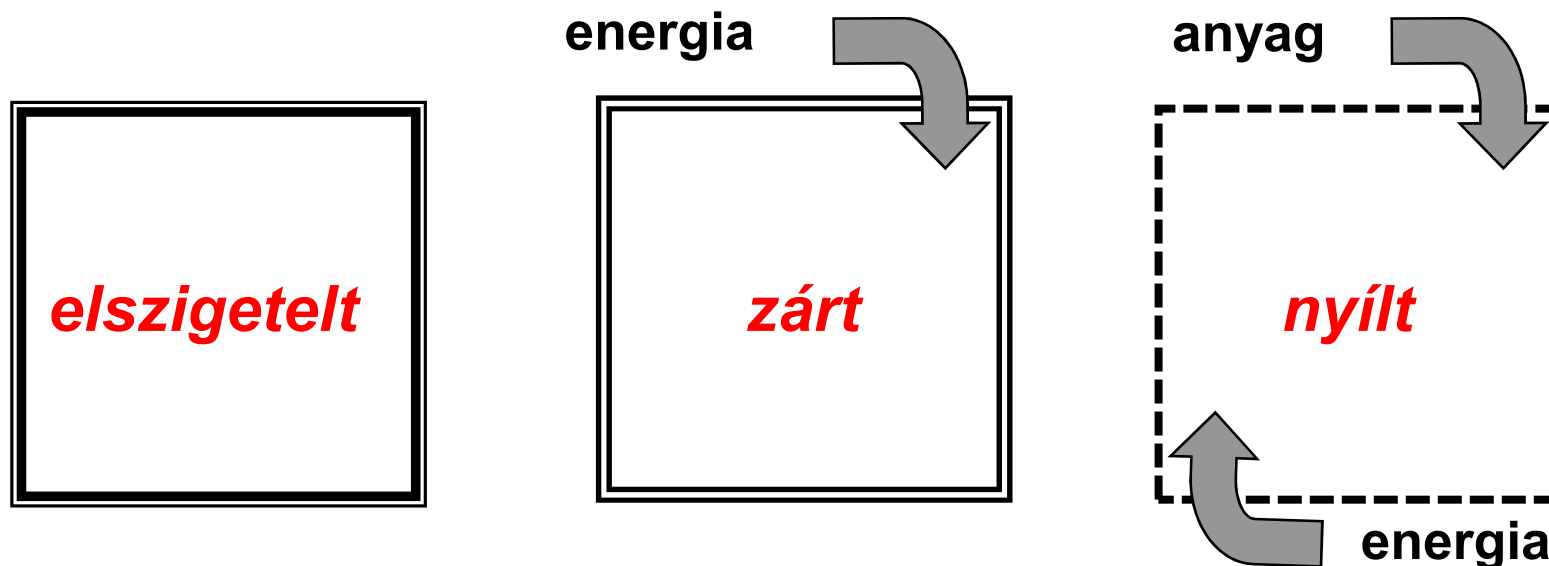
Törvényei általánosíthatók

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

A TERMODINAMIKAI RENDSZER



Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján



izoterm
T=állandó



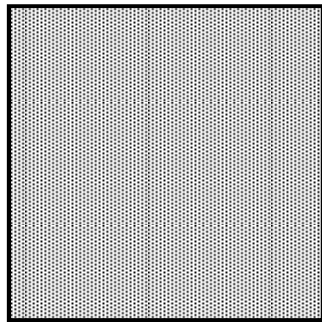
izobár
p=állandó



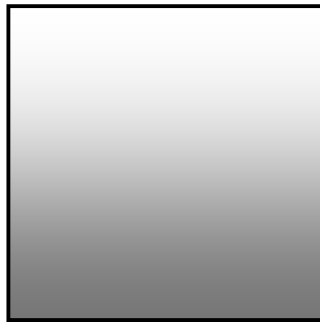
adiabatikus
 $\Delta Q = 0$



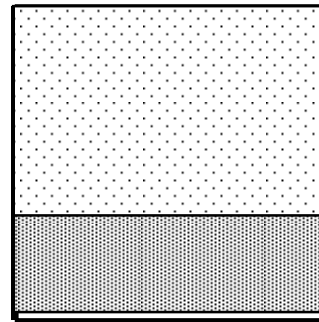
Termodinamikai rendszerek típusai az anyag eloszlása alapján



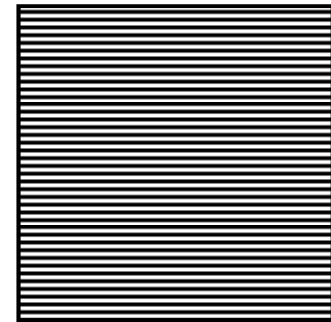
homogén



inhomogén



heterogén



anizotróp

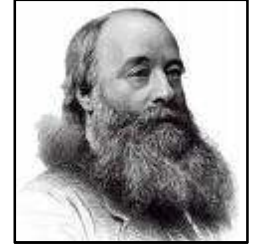
Jellemző mennyiségek:

Az **extenzív** mennyiségek függenek a rendszer méretétől és additívak (m , V , E , Q ...).

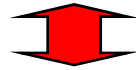
Az **intenzív** mennyiségek nem függenek a rendszer méretétől és nem additívak (T , p , ρ , c ...).



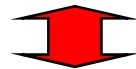
Az energiamegmaradás tétele



Leibniz (1676-1689) megfigyelte, hogy sok mechanikai rendszerben a mozgási energia (*élőerő*) megmarad.



Newton és **Descartes** megfogalmazzák az impulzusmegmaradás törvényét.

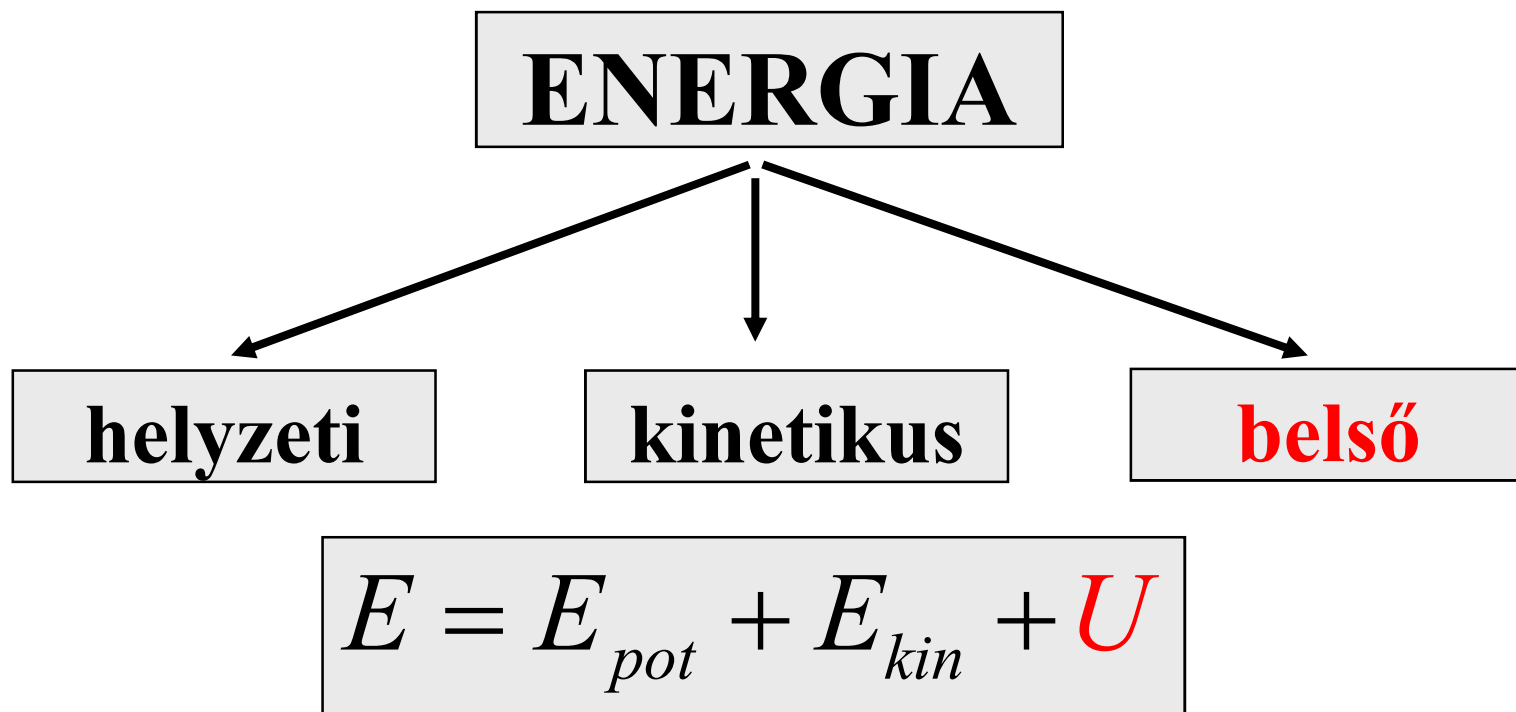


Rumford 1798-ban megfigyelte, hogy az ágyúcsövek fúrása hőkeltéssel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

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

Joule 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

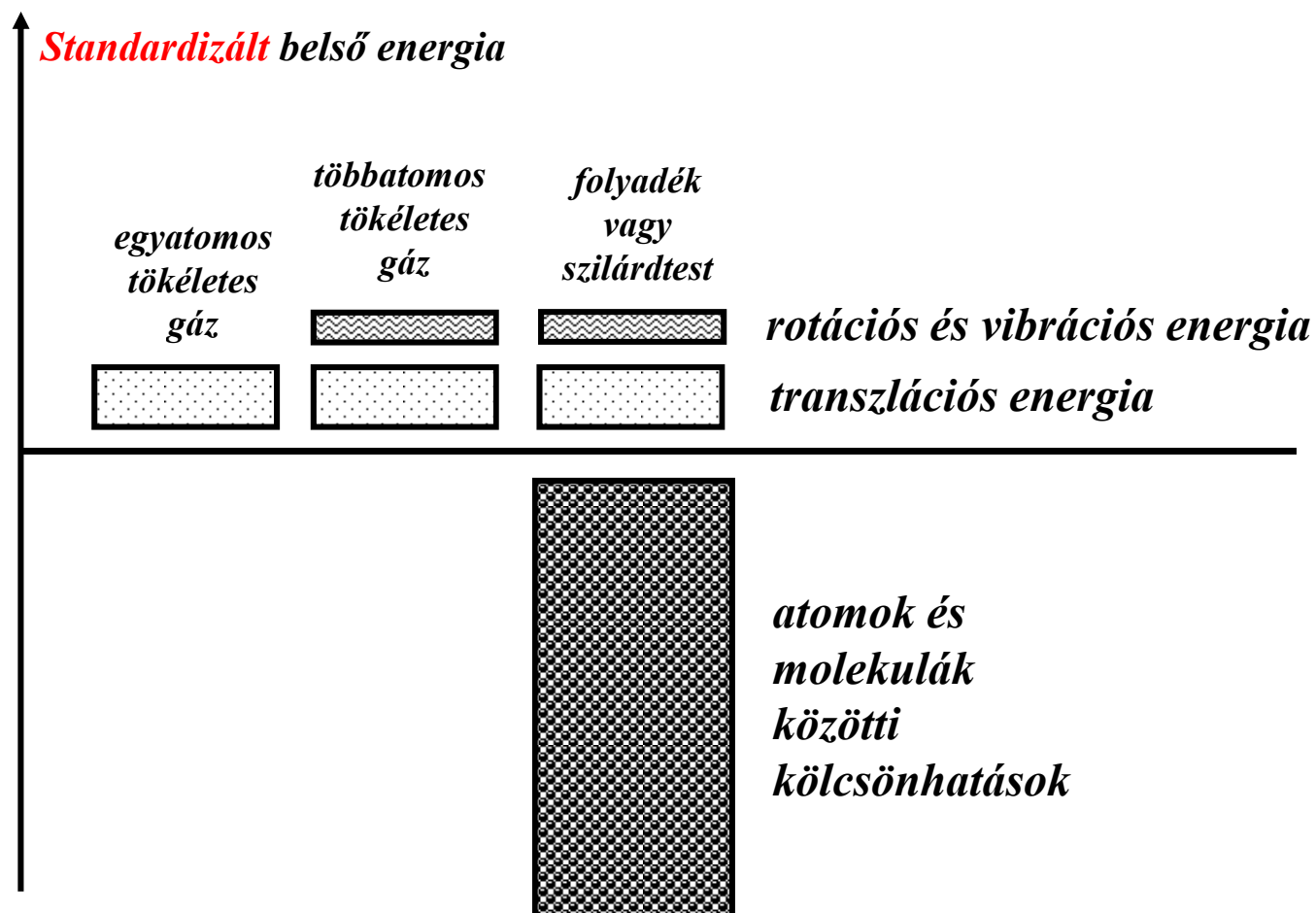
Helmholtz 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét



A **belső energia** kémiai szerkezettől függő molekuláris kinetikus és kölcsönhatási energiákból tevődik össze. Magában foglalja a molekulák haladó, forgó és rezgési mozgásának kinetikus energiáját, az elektrongerjesztési energiákat, a molekuláris kölcsönhatások energiáját, valamint az zéruspont energiát:

$$U = U_0 + U_{trans} + U_{rot} + U_{vibr} + U_{gerj} + U_{kölcs}$$

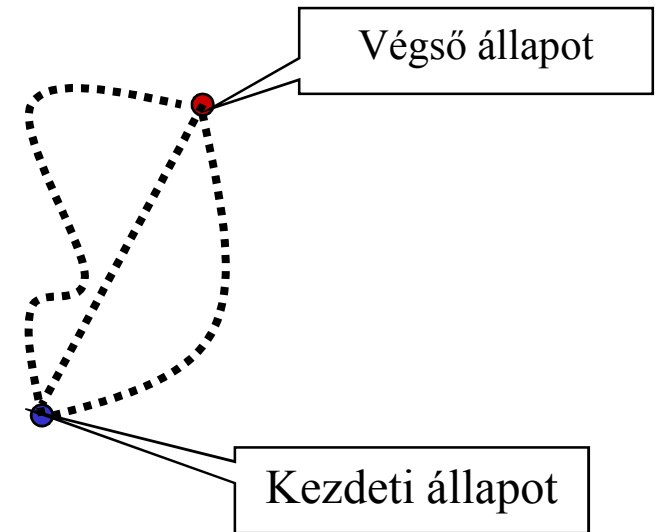
A belső energia járulékai (**molekuláris kinetikus energiák**) azonos hőmérsékleten összehasonlítva



A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

A belső energia **értékét nem ismerjük**.



A belső energia megváltozik,

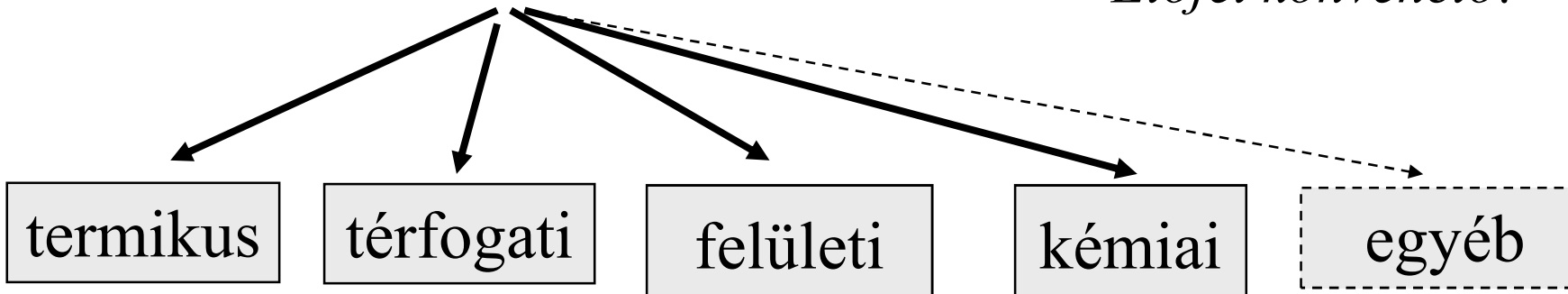
- amikor változik a hőmérséklet,
- amikor változik a molekuláris vagy halmaz szerkezet,
- amikor változik az intermolekuláris kölcsönhatásokból származó energia, valamint
- amikor valamelyik elektronpálya gerjesztett állapotba kerül.

Belső energia megváltozása

Elemi energiaközlési típusok



Előjel konvenció!

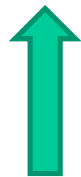


A belső energia változása annyi tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban a részt vesz a vizsgált test vagy rendszer.

$$\Delta U = \Delta Q + \sum_i \Delta W_i$$

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

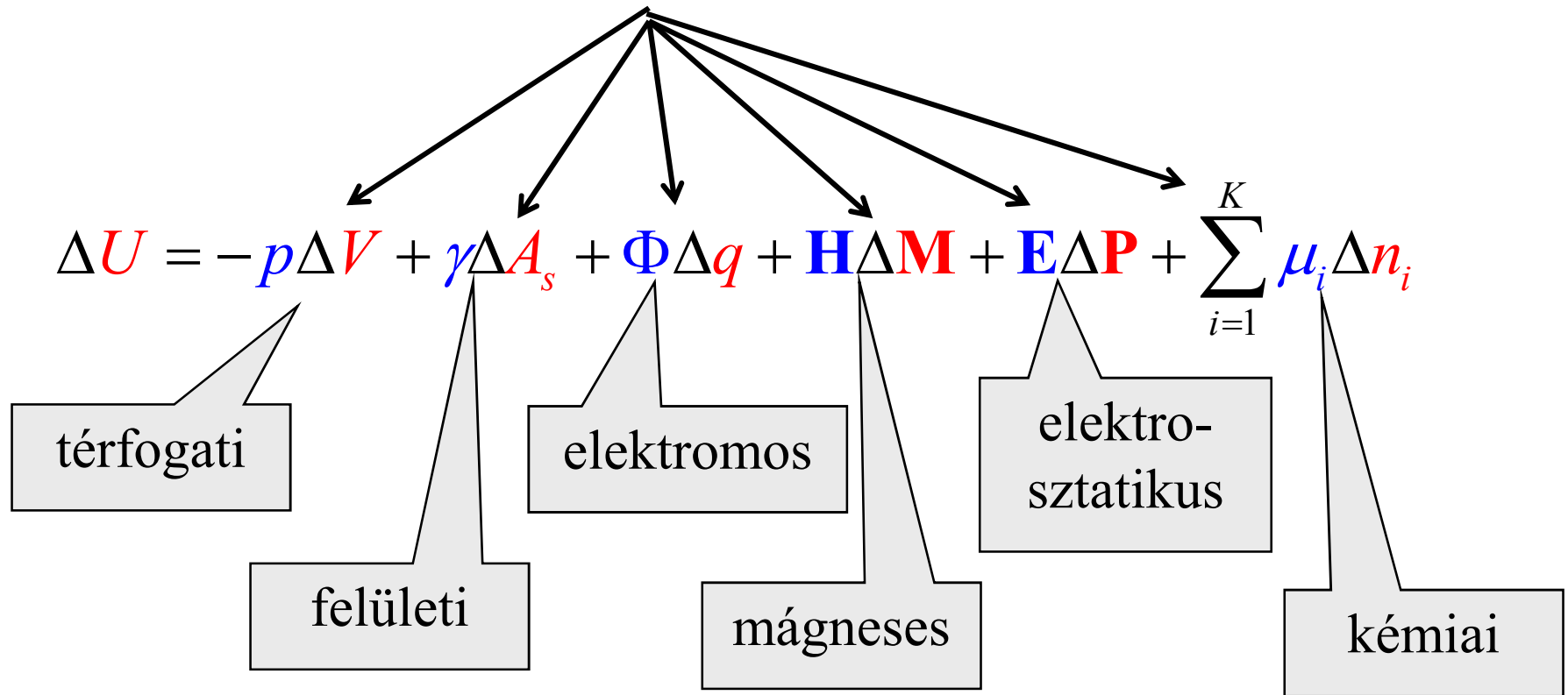
$$\Delta W_i = y_i \cdot \Delta x_i$$



elemi energiacsere

$$\Delta U = \sum_i \Delta W_i = \sum_i y_i \cdot \Delta x_i$$

y : intenzív mennyiség
 x : extenzív mennyiség



És hol van a hőhatás ???

$y = T$ $x = ?$

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

$$\Delta Q = T \Delta S$$

$$\Delta U = -p\Delta V + T\Delta S + \sum_{i=1}^K \mu_i \Delta n_i + \dots +$$

$$\mu_i = \mu_{o,i} + RT \ln c_i$$

kémiai potenciál

entrópia

A termodinamika I. főtétele

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \sum_{i=1}^K \mu_i \Delta n_i + \dots +$$



Az energiamegmaradás törvényének legáltalánosabb megfogalmazása.



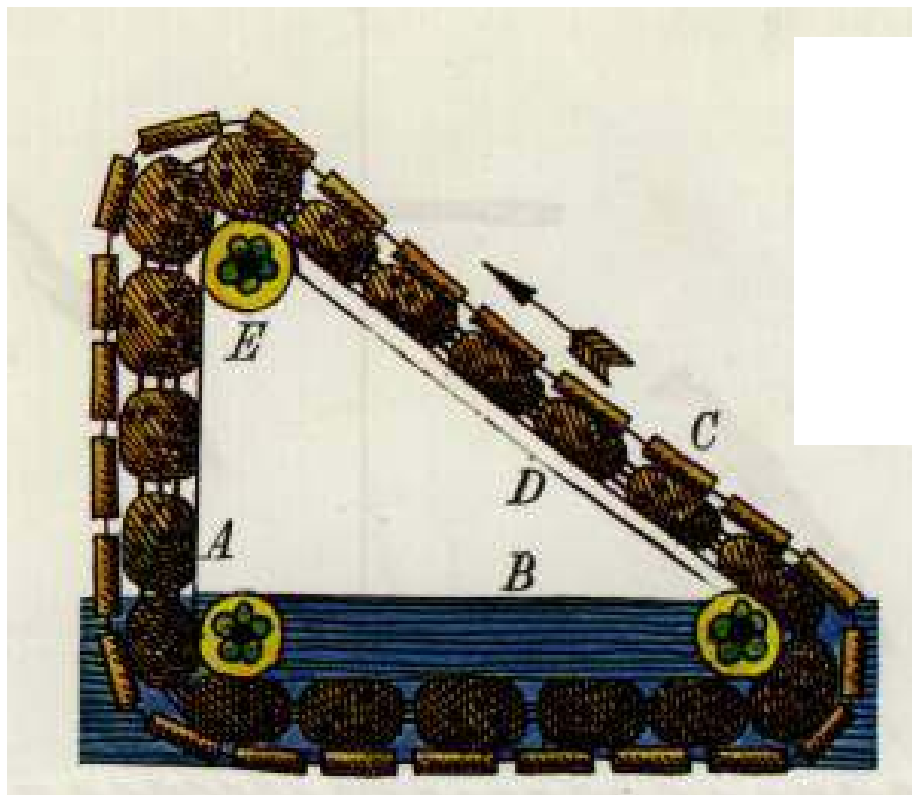
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{mech} + \Delta W_{kém} + \dots + \Delta W_i$$

$$\Delta W_{mech} = \Delta U - \Delta Q - \sum_i \Delta W_i$$

Egy termodinamikai rendszer akkor képes munkavégzésre ($\Delta W_{mech} < 0$), ha a belső energiáját csökkenti ($\Delta U < 0$), vagy ha környezetéből hőt von el ($\Delta Q > 0$), vagy más formában energiát ($\Delta W_i > 0$) vesz fel.

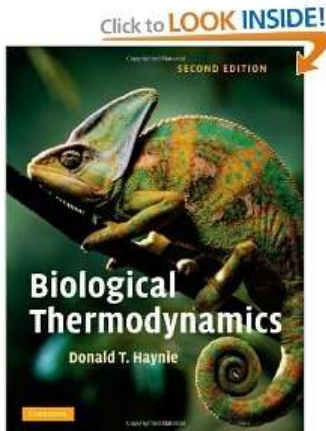
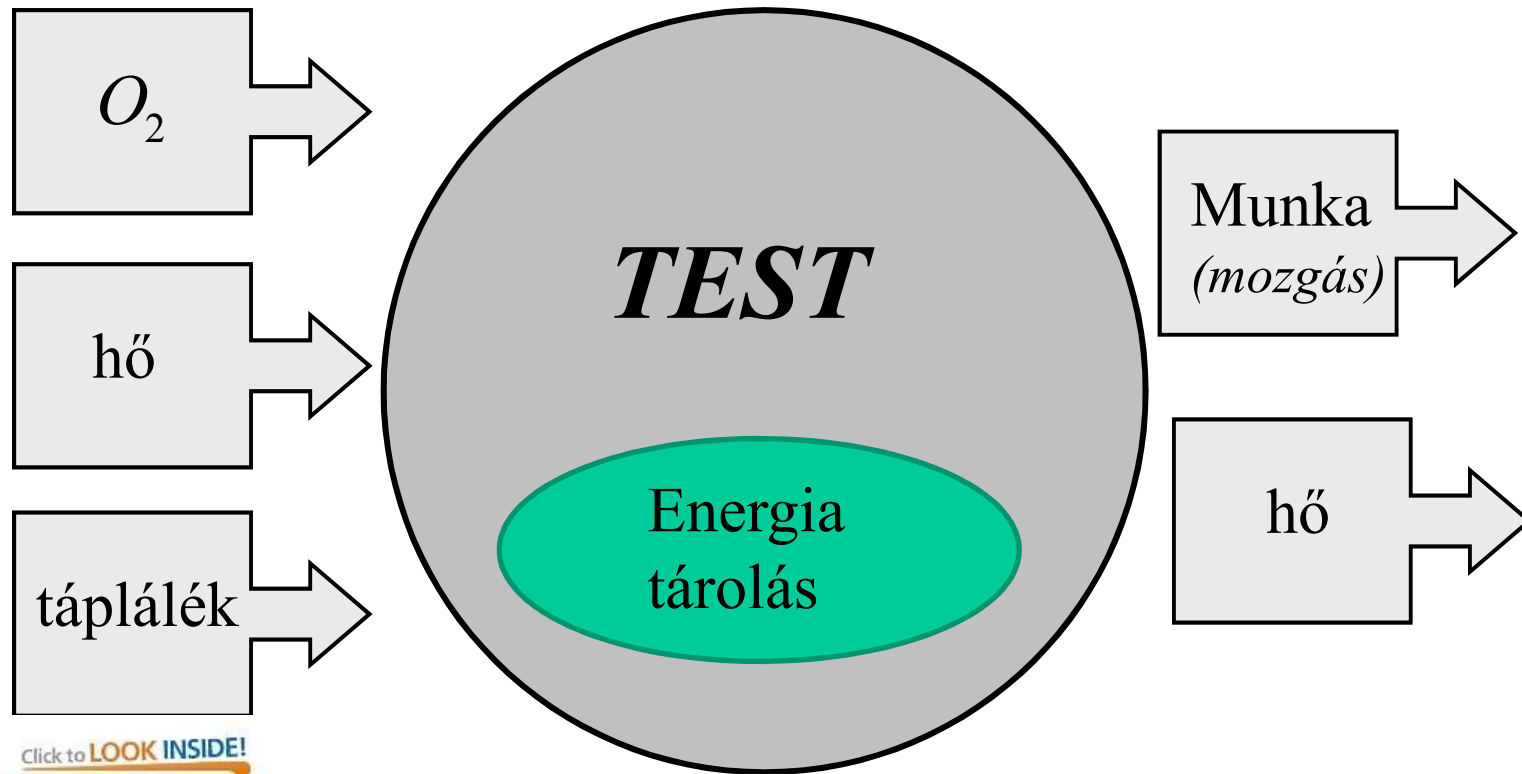
Az olyan gépeket, amelyek mechanikai munkát végeznének anélkül, hogy külső forrásból energiát fogyasztanának, **első fajú perpetuum mobile-nek**, vagy más néven **örökmozgónak** nevezzük. A termodinamika első főtételeből következik, hogy első fajú perpetuum mobile nem működhet.

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



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

BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER



A hőnek kitüntetett szerepe van !

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

Biológiai energia forgalom

Direkt kalorimetria

Indirekt kalorimetria

$$\Delta Q = Q_{\text{metabolizmus}} + Q_{\text{veszteség}}$$

Oxigén fogyasztás és/vagy
CO₂ termelés arányos a
hőtermeléssel

$$Q_{\text{veszteség}} = Q_{\text{sugárzó}} + Q_{\text{konvektív}} + Q_{\text{konduktív}} + Q_{\text{párolgási}} + Q_{\text{légzés}}$$

kötési energia

- hő
- munka
- (vég)termék

54-60 %

25 %

7 %

14 %

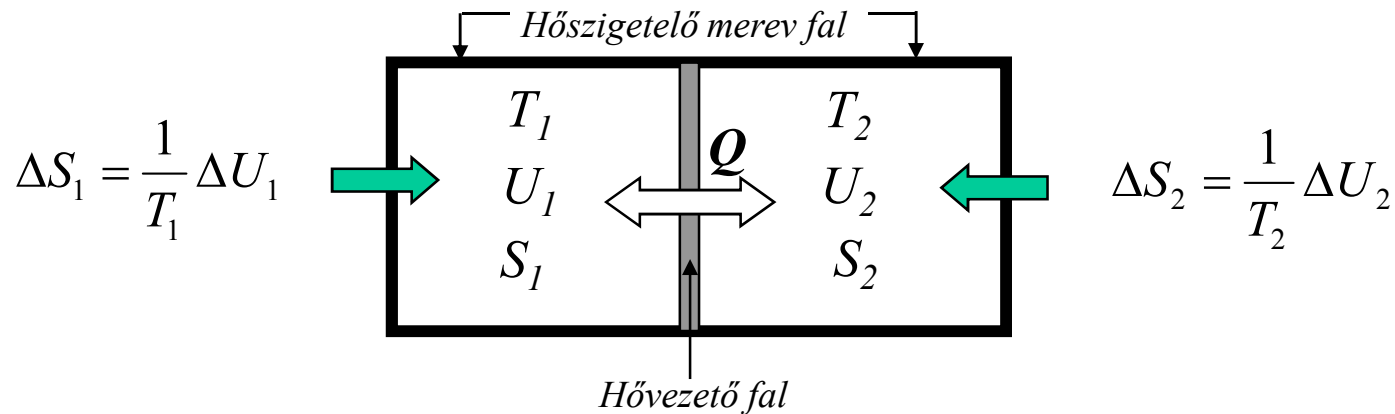
Termikus kölcsönhatások jellemzői: a hőmérséklet és az entrópia

- A *hőmérséklet* fogalom a hideg-, ill. melegérzetből fejlődött ki.
- Alapvető felismerés: *a hő és a hőmérséklet nem azonos*. (**Joseph Black** skót kémikus)
- Az első hőmérséklet-mérő készüléket **Galileo Galilei** alkotta meg.
- **Jean Rey** francia orvos megalkotta az első lázmérőt 1631-ben
- A mai hőmérsékletskálát **Anders Celsius**nak köszönhetjük (1742). A víz forráspontját 0 foknak vette, az olvadáspontját pedig 100 foknak.
- A 100 fokos hőmérsékleti skálát **Carl von Linne** fordította meg, úgy ahogy napjainkban is használjuk.

Az entrópia *nem megmaradó* extenzív mennyiség

Elszigetelt rendszer

Az energia megmaradó mennyiség



$U = U_1 + U_2 = \text{állandó}$ $\Delta U = 0$ → $\Delta U_1 = -\Delta U_2$

$S = S_1 + S_2 = ?$ $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = ?$ $\Delta S = \frac{1}{T_1} \Delta U_1 + \frac{1}{T_2} \Delta U_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \cdot \Delta U_1 \neq 0$

ha $T_2 > T_1$ akkor $\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} > 0$ és $\Delta U_1 > 0$ → $\Delta S > 0$

ha $T_2 < T_1$ akkor $\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} < 0$ és $\Delta U_1 < 0$ → $\Delta S > 0$

ha $T_2 = T_1$ akkor $\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} = 0$ és $\Delta U_1 = 0$ → $\Delta S = 0$

A hőcsere következtében a rendszer teljes entrópiája növekszik!

Megadhatjuk tetszőleges termodinamikai kölcsönhatásban álló elszigetelt rendszer entrópia változását.

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \sum_{i=1}^K \mu_i \Delta n_i + \dots +$$

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} + \frac{p}{T} \Delta V - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} \Delta n_i + \dots +$$

~~$$\Delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \Delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \Delta n_1$$~~

Izoterm nyomás kiegyenlítődési folyamatnál :

ha $p_1 > p_2$ akkor $\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} > 0$ és $\Delta V_1 > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$

ha $p_1 < p_2$ akkor $\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} < 0$ és $\Delta V_1 < 0 \Rightarrow \Delta S > 0$

ha $p_1 = p_2$ akkor $\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} = 0$ és $\Delta V_1 > 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

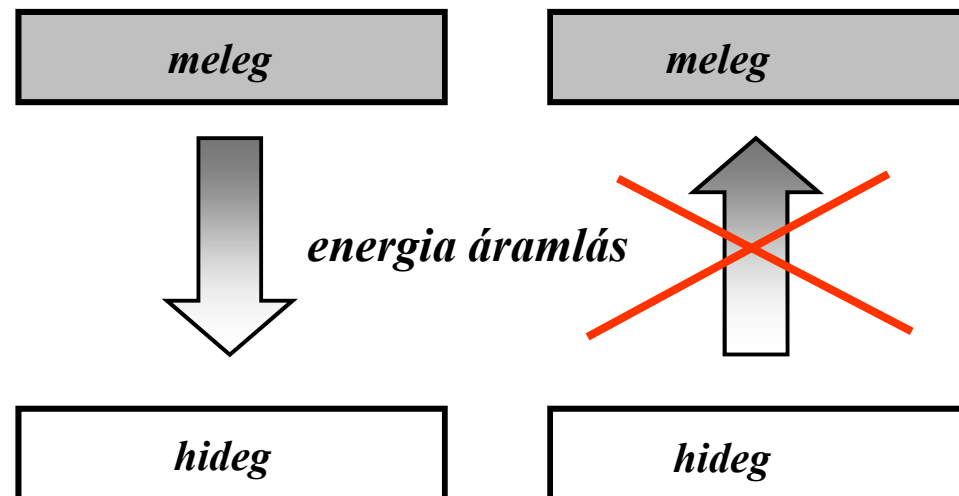
Elszigetelt rendszerben a hőmérséklet és a nyomás kiegyenlítődési folyamatok során az entrópia növekszik, egyensúlyban eléri a maximális értékét.

A termodinamika II. főtétele

Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó (kiegyenlítődési) folyamatok során az entrópia növekszik.

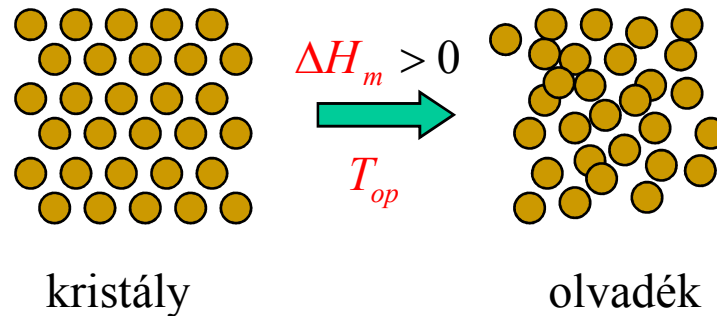
Lehetetlen olyan periodikusan működő gépet szerkeszteni, amely egyetlen hőtartályból hőt von el, és azt teljes egészében munkává alakítja.

Másodfajú perpetuum mobile működése nem ellenkezne az első főtételel, de megvalósítását a termodinamika második főtétele kizárja.



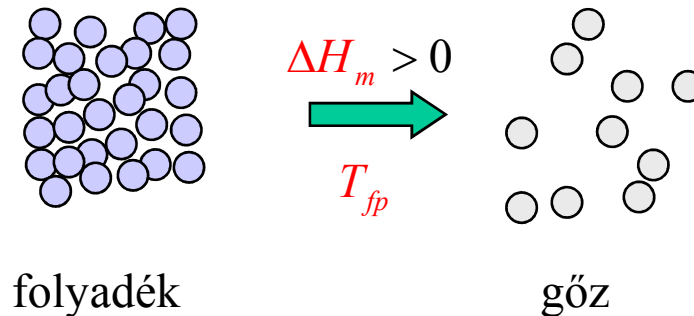
Az entrópia, mint a molekuláris rendezetlenség mértéke

Olvasás:



$$\Delta S_m(T_{op}) = \frac{\Delta Q}{T_{op}} > 0$$

Forrás:



$$\Delta S_m(T_{fp}) = \frac{\Delta Q}{T_{fp}} > 0$$

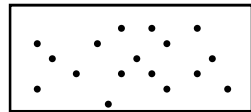
Az állandó hőmérsékleten lejátszódó (fázis)átalakulás során az **entrópia a rendezetlenség növekedésével együtt nő.**

entrópia \rightarrow **termikus** entrópia (a hőmérséklet változik)
 \rightarrow **konfigurációs** entrópia (a hőmérséklet **nem** változik)

$$S = S_{term} + S_{konf}$$

Gáz adiabatikus expanziója

Adiabatikus esetben a rendszer a környezetétől termikusan elszigetelt: $S = \text{állandó}$



gáz adiabatikus kitágulása során: $\Delta S = 0$

A rendezetlenség növekszik $dS_{konf} > 0$

Mivel $\Delta S = \Delta S_{konf} + \Delta S_{term} = 0 \Rightarrow$

$$\Delta S_{konf} = -\Delta S_{term}$$

$$\Delta S_{term} < 0$$

$$\Delta S_{term} = \frac{C_V}{T} \Delta T < 0 \Rightarrow$$

$$\Delta T < 0$$

A gáz lehül !

Entropia növekedéssel járó folyamatok

Boltzmann összefüggés:

$$S = k_B \ln W$$

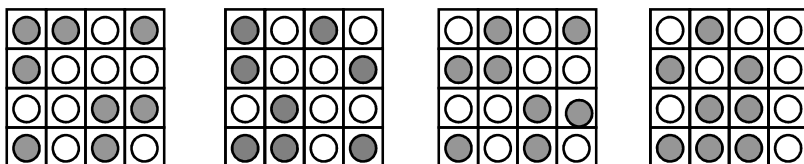


$$k_B = \frac{R}{N_{Av}}$$

A **W termodinamikai valószínűség** megadja adott **makroállapothoz** tartozó **mikroállapotok** számát.

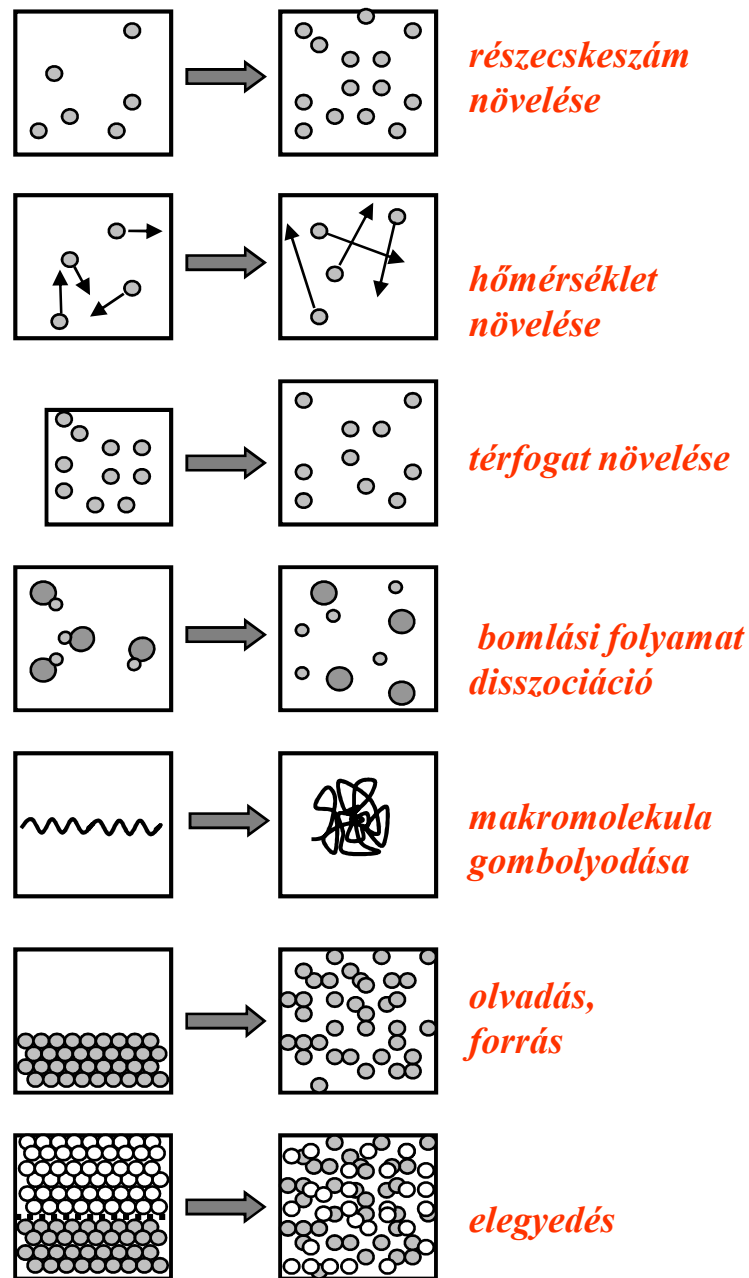
makroállapot: *koncentráció*

mikroállapot: *molekulák eloszlása*



Négy mikroállapot a lehetséges 11880 számából

$$W = \frac{12!}{8!} = 11880$$



A termodinamika III. főtétele

Tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton:

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

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

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

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT + \Delta S_{\text{konfig}}$$

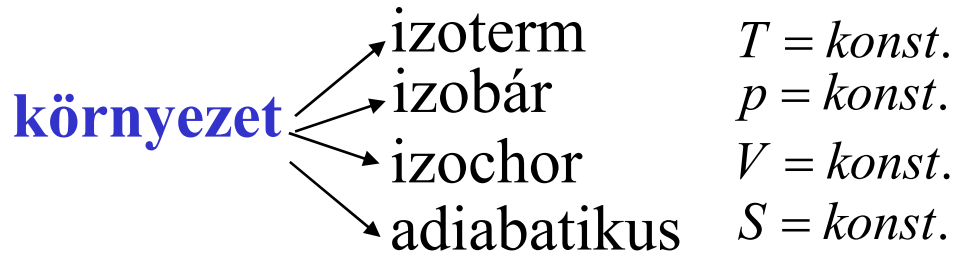


$$S(T) = S^0(T^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_P}{T} dT + \Delta S_{\text{konfig}}$$

Standard entrópia

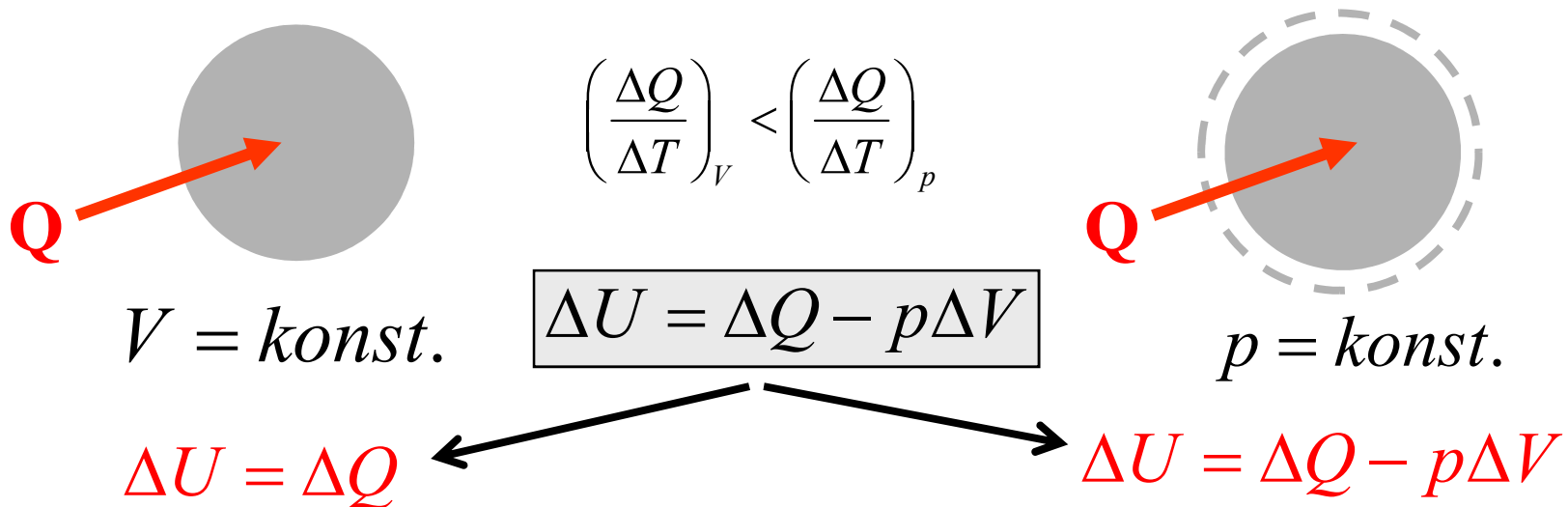
Minél bonyolultabb szerkezetű egy molekula, annál nagyobb a standard entrópiája.

Környezeti hatások



A belső energia egy része a környezet állandóságának biztosítására fordítódik!

Hasznosítható energia \neq Belső energia változása



A belső energia adott körülmények között hasznosítható része:

Izobár eset:

H entalpia

$$H = U + pV$$

Izoterm eset:

F szabadenergia

$$F = U - TS$$

Izoterm-izobár eset:

G szabadentalpia

$$G = H - TS$$

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



$$\Delta H = T\Delta S - p\Delta V + p\Delta V = T\Delta S = Q$$

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

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



$$\Delta A = T\Delta S - p\Delta V - T\Delta S = -p\Delta V = W_{mech}$$

Az F szabadenergia az U belső energiának izoterm munkavégzéssel hasznosítható része.

A belső energia adott körülmények között hasznosítható része:

Izobár eset:

H entalpia

$$H = U + pV$$

Izoterm eset:

F szabadenergia

$$F = U - TS$$

Izoterm-izobár eset:

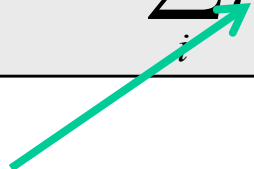
G szabadentalpia

$$G = H - TS$$

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



$$\Delta G = T\Delta S - T\Delta S + \sum_i \mu_i \Delta n_i == W_{kém}$$



kémiai potenciál



moláris szabadentalpia

Az **G** szabadentalpia az **U** belső energiának kémiai átalakítással hasznosítható része.

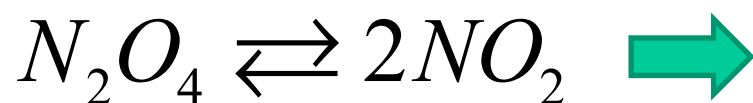
A termodinamikai egyensúly feltétele

Intenzív mennyiségek homogén eloszlása!

S , F , G változásának határozott iránya van!

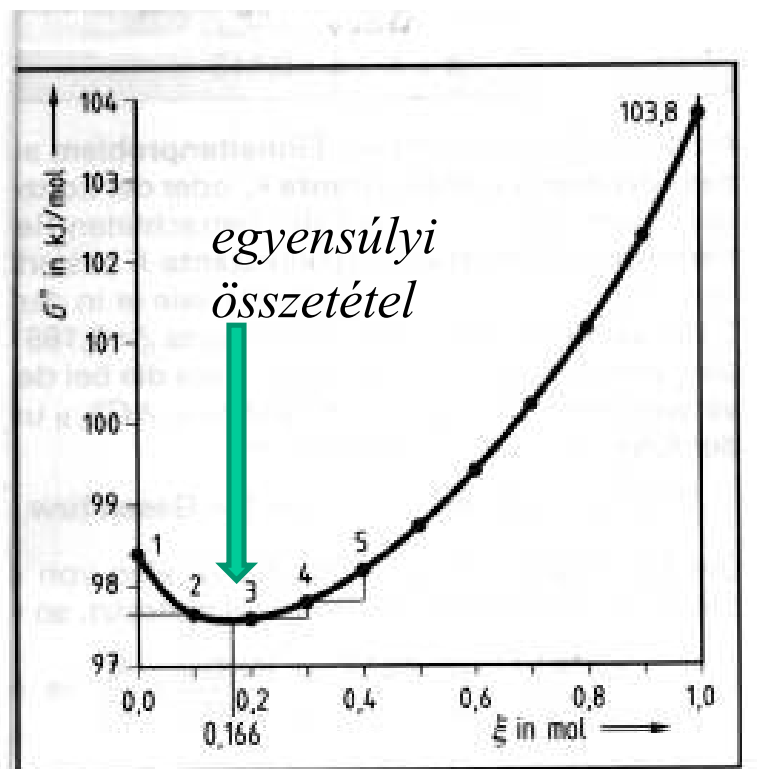
<i>karakterisztikus függvény</i>	<i>környezeti kölsönhatás</i>	<i>"szigetelés"</i>	<i>az egyensúlyhoz tartozó szélsőérték</i>	<i>önként lejátszódó folyamat során</i>
$S(U, V, n)$	elszigetelt	U, V, n	maximum	$\Delta S > 0$
$U(S, V, n)$	-	S, V, n	minimum	$\Delta U < 0$
$H(S, p, n)$	mechanikai	$S, -, n$	minimum	$\Delta H < 0$
$F(T, V, n)$	termikus	$-, V, n$	minimum	$\Delta F < 0$
$G(T, p, n)$	Mechanikai és termikus	$-, -, n$	minimum	$\Delta G < 0$

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



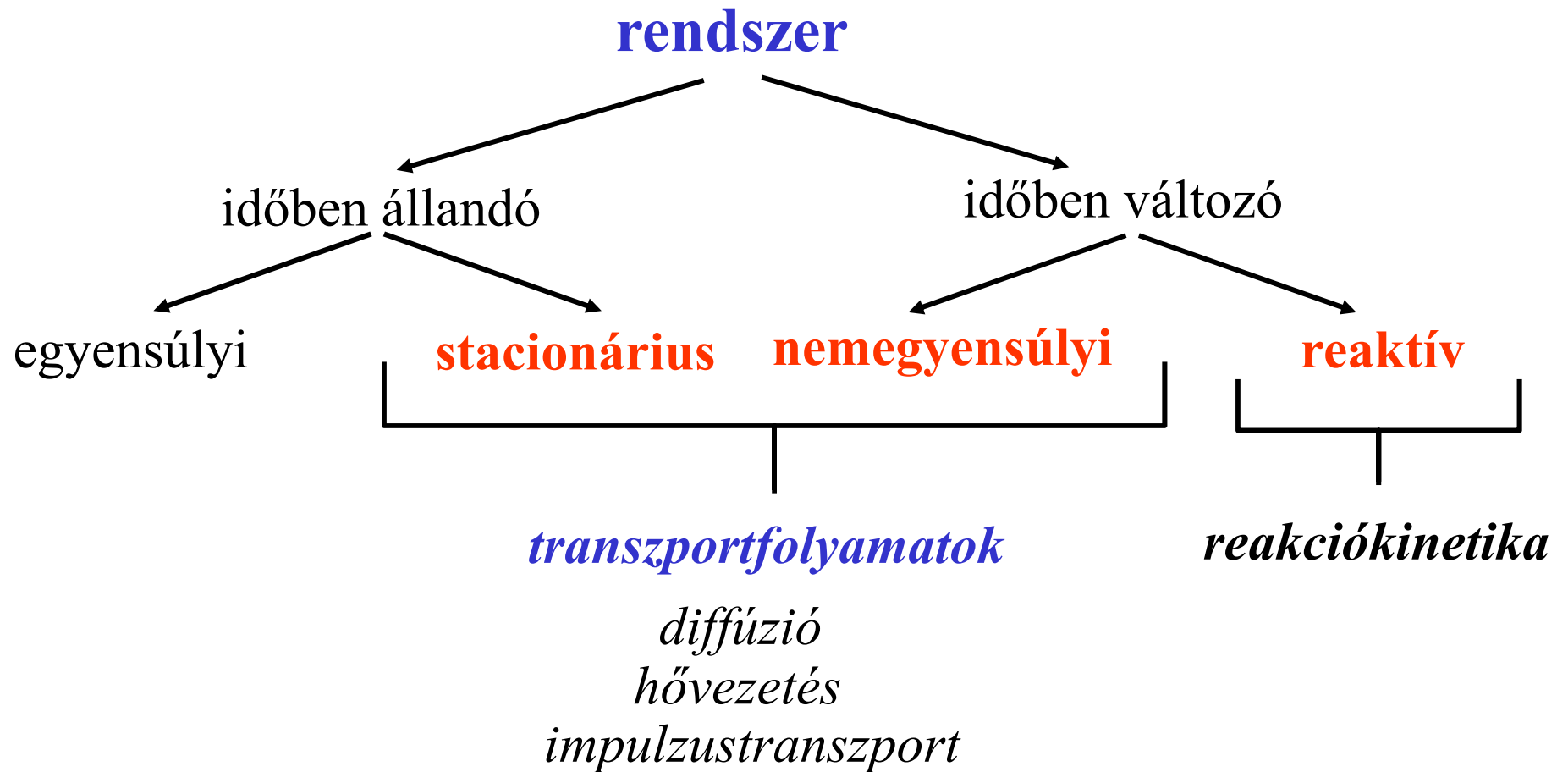
$$\Delta G < 0$$

megvalósítható folyamatoknál



$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$	reakció-irány
exoterm (-)	pozitív	negatív	termék irányú
endoterm (+)	negatív	pozitív	reaktáns irányú
exoterm (-)	negatív	pozitív, 0 és negatív	T-től függő
endoterm (+)	pozitív	pozitív, 0 és negatív	T-től függő

RENDSZER TIPUSOK



TRANSPORTFOLYAMATOK



Sir Isac Newton
(1642-1727)



Jean-Babtiste-Joseph Fourier
(1768-1830)



Adolf Eugen Fick
(1829-1901)

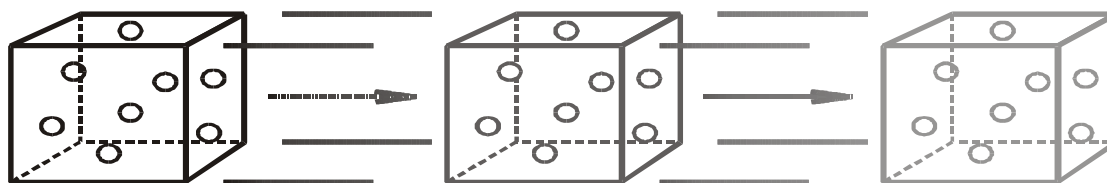


Lars Onsager)
(1903-1976)

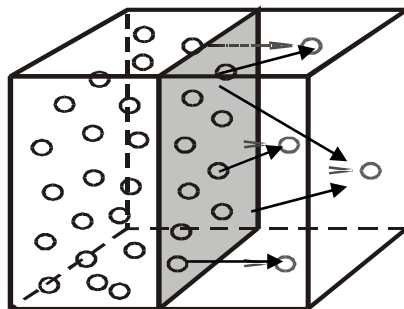
Azokat a folyamatokat, amelyek során **energia, anyag, töltés** vagy valamilyen **más extenzív jellegű mennyiség** egyik helyről egy másik helyre jut el, **transzportfolyamatoknak** nevezzük.

Hordozók:

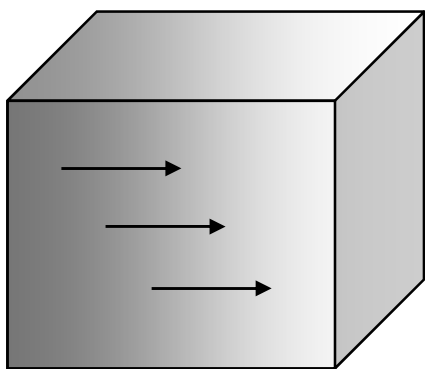
- **részecskék** (atomok, molekulák és ionok), amelyek **anyagot, energiát, impulzust és töltést** hordozhatnak,
- **elektronok**, amelyek **energiát, impulzust és töltést** hordozhatnak,
- **fotonok**, amelyek **energiát** hordozhatnak.



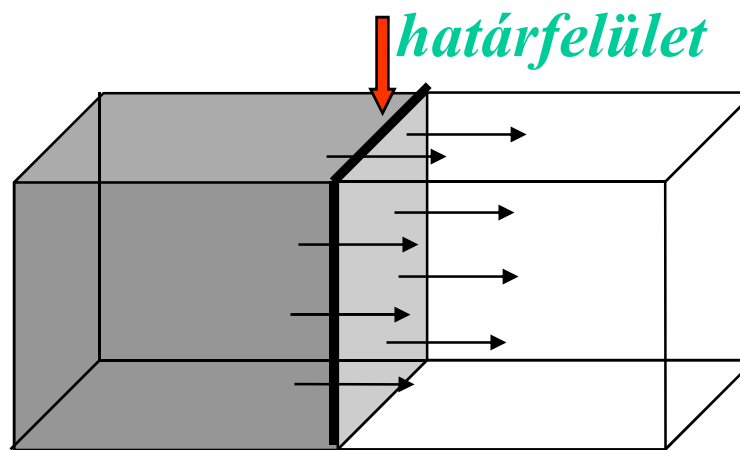
konvektív anyagtranszport: molekulahalmaz együttes elmozdulása



konduktív anyagtranszport: molekulák elmozdulása “nyugvó közegben”



vezetési transzport



átadási transzport

TRANSPORTFOLYAMATOK : kiegyenlítődési folyamatok

Hajtóerő: egyensúlyra való törekvés

Alapvető mennyiségek: $\begin{cases} \text{az extenzív mennyiség: } \textbf{áram} \\ \text{intenzív mennyiség: } \textbf{hajtóerő} \end{cases}$



komponensáram sűrűség: $\mathbf{j}_n \left[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \right]$

energiaáram sűrűség: $\mathbf{j}_U \left[\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1} \right]$

impulzusáram sűrűség: $\mathbf{j}_i \left[\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2} \right]$

töltésáram sűrűség: $\mathbf{j}_Q \left[\text{Coulomb} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \right]$

Anyagi állandó

$$\mathbf{j} = L \cdot X$$

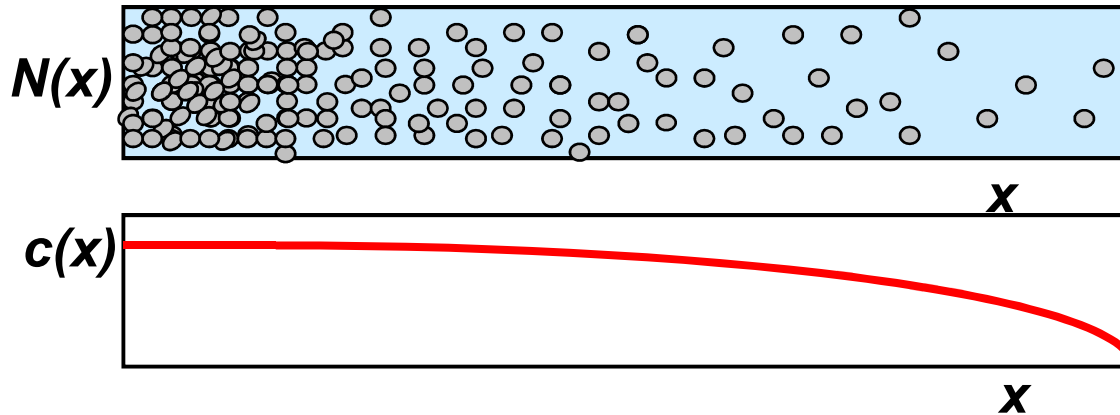
← Térbeli inhomogenitás mértéke

áram	hajtóerő (Δy)	áramsűrűség	törvény
komponens	kémiai potenciál koncentráció	$j_n = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$	Fick
hő	hőmérséklet	$j_u = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$	Fourier
térfogat	nyomás	$I_V = -\frac{\pi R_o^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta x}$	Hagen-Poiseuille
töltés	elektromos potenciál	$j_Q = -\frac{1}{\rho} \frac{\Delta \varphi}{\Delta x}$	Ohm
impulzus	áramlási sebesség	$j_i = -\eta \frac{\Delta v_y}{\Delta x}$	Newton

$$\tau = \eta \frac{\Delta v_y}{\Delta x}$$

A diffúzió elmélete: Fick törvények

A diffúziós folyamatok mikroszkopikus leírása az N részecskeszámmal és a makroszkopikus leíráshoz használt $c(x)$ lokális koncentráció-eloszlással.



megoldás:

$$c(x, t)$$
$$c(\mathbf{r}, t)$$

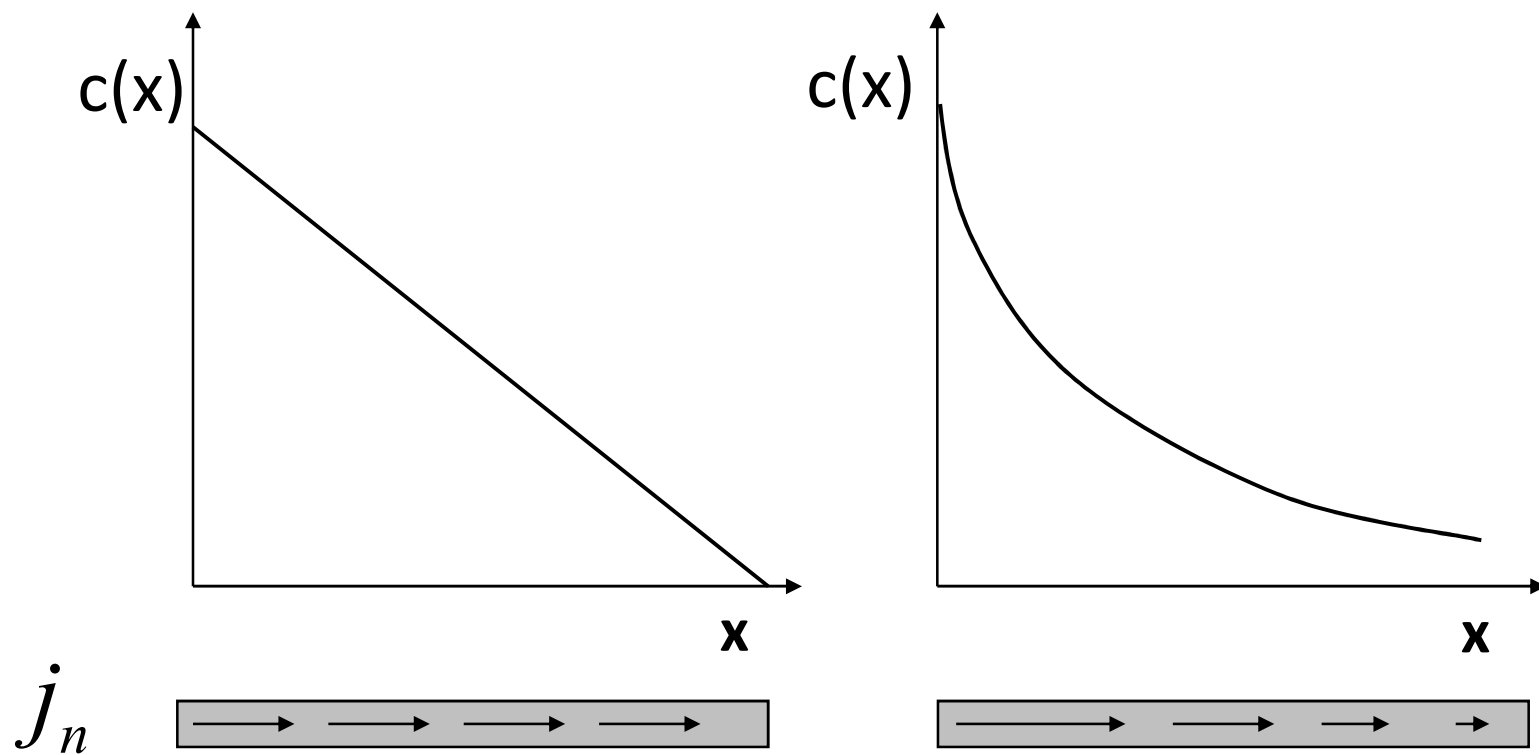
Fick I. törvénye:

$$\mathbf{j}_A = -D \cdot \frac{\Delta c_A}{\Delta x}$$

- a diffúzió anyagáram a koncentráció térbeli változásának a meredekségével arányos,
- a diffúziós áram a csökkenő koncentráció irányába folyik,
- $D > 0$

Csak óvatosan, mert nem $\frac{\Delta c_A}{\Delta x}$ az igazi hajtóerő !

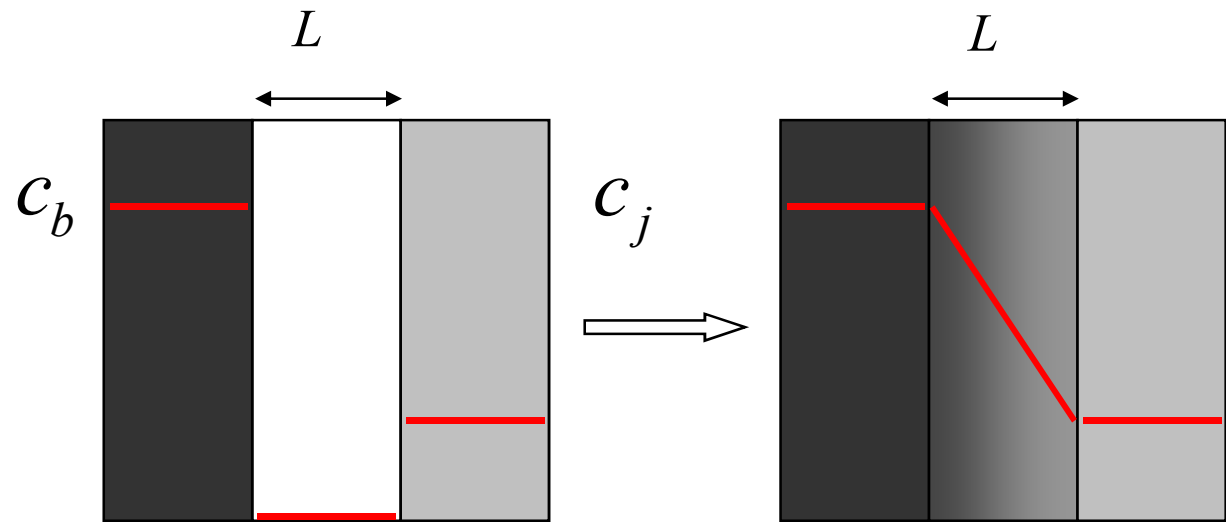
$$j_A = -D \cdot \frac{\Delta c_A}{\Delta x}$$



stacionárius (időben
állandó) **diffúzió**

Stacionárius diffúzió

$$\mathbf{j}_A = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x}$$



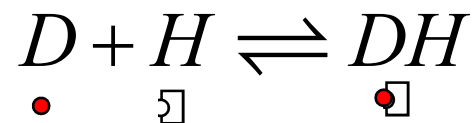
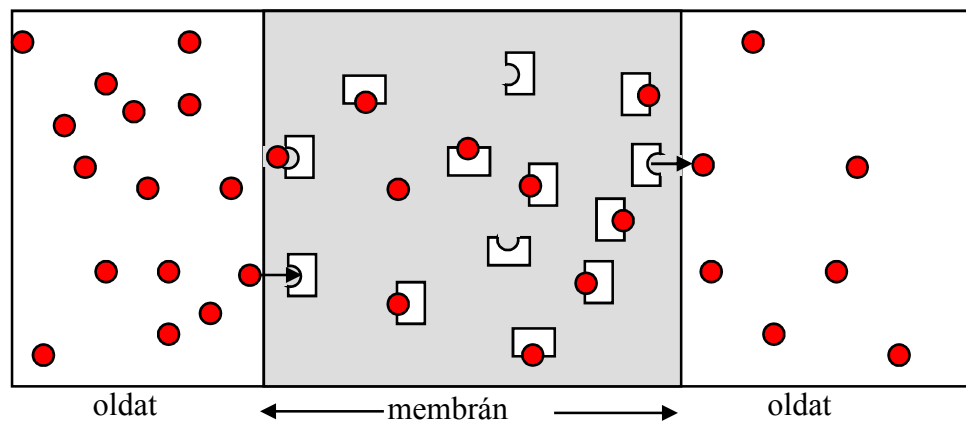
$$c(x) = -\frac{c_b - c_j}{L} x + c_b$$

$$P_{erm} = \frac{j_n}{\Delta c} = \frac{D}{L}$$

permeabilitási állandó

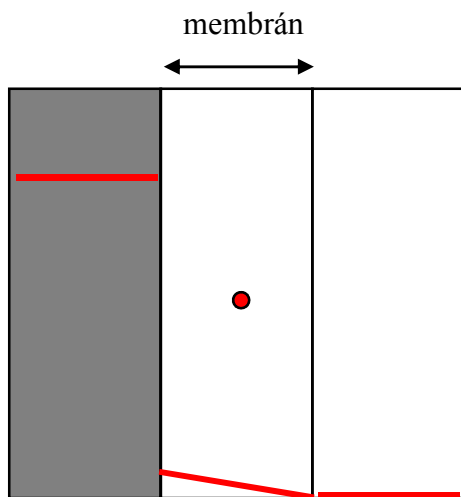
Közvetített diffúzió

• diffundáló molekula □ komplexképző ◻ molekulakomplex

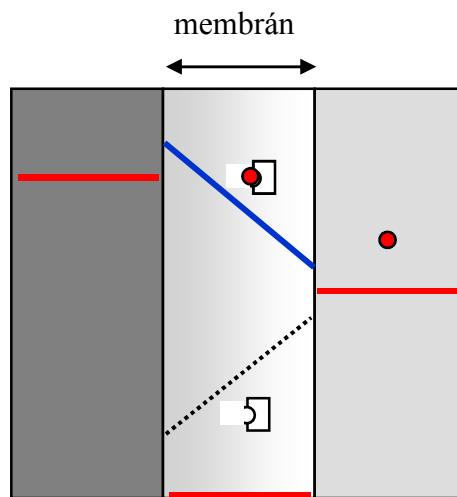


$$K_k = \frac{[DH]}{[D][H]}$$

$$c_{dh}(x=0) = K_k \cdot c_d(x=0) \cdot c_h(x=0)$$



A



B

A diffúzió makroszkopikus elmélete: Fick törvények

Fick II. törvénye = anyag megmaradás+ Fick I. törvénye
a koncentráció időbeli változását adja meg

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = D \cdot c(x) \text{függvény görbülete}$$

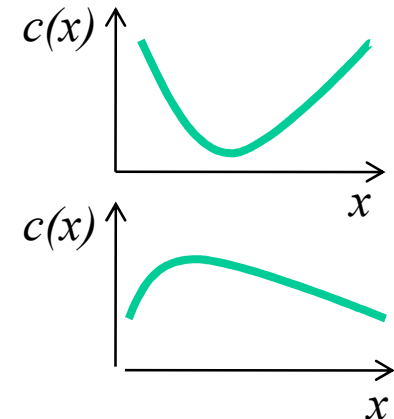
$$\left(\frac{d^2 c}{dx^2} \right)$$



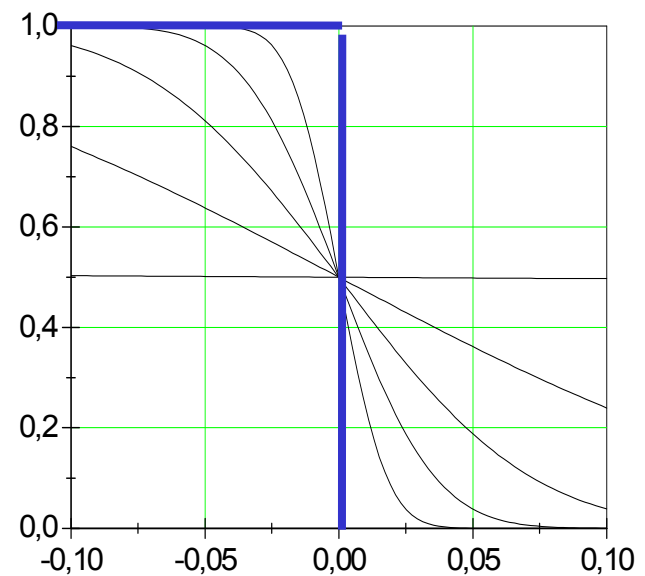
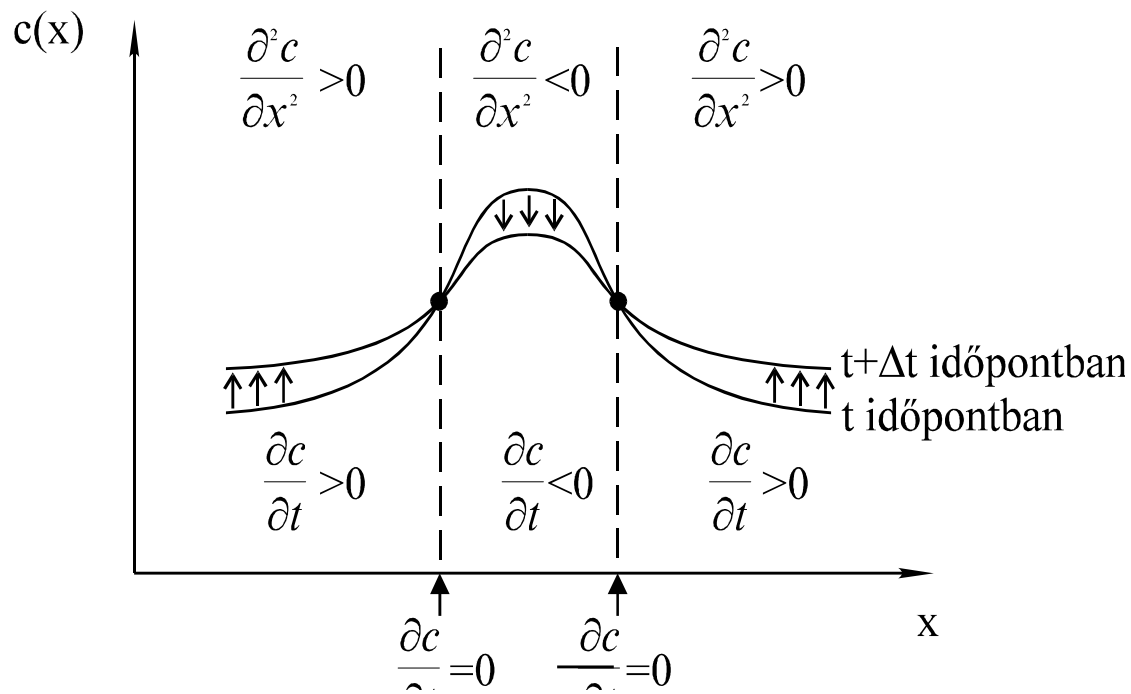
görbület

Konvex (+)

Konkáv (-)



$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = D \cdot c(x) \text{ függvény görbülete}$$



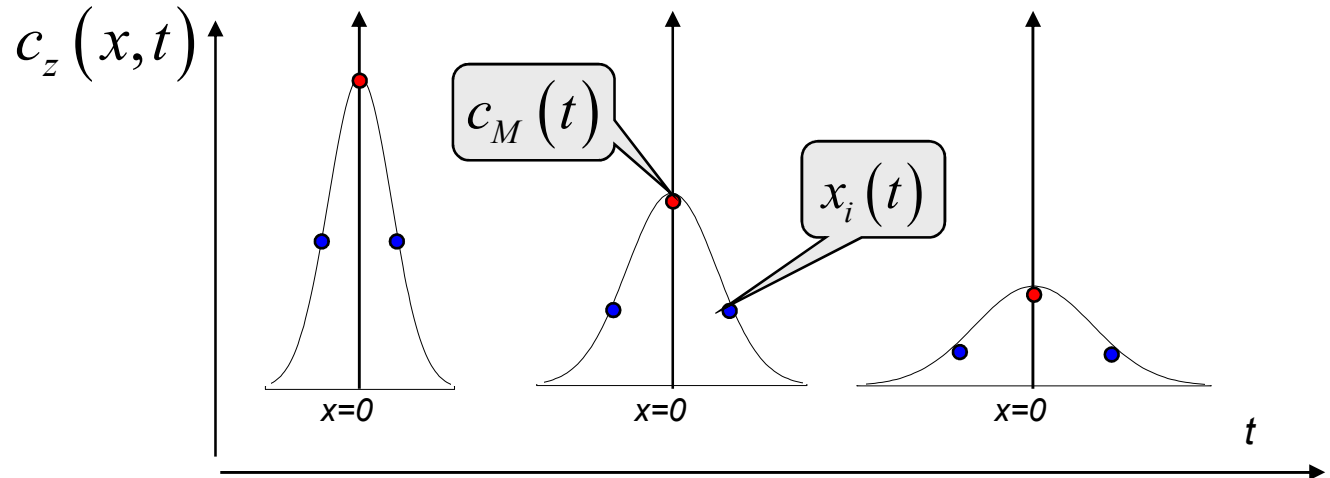
A diffúzió nem kedvez a mintázatok kialakulásának!

Koncentráció-zóna egydimenziós szabad diffúziója

$$c_M(t) = \frac{c_o \delta_x}{(4\pi D)^{1/2}} \cdot t^{-1/2}$$

$$x_i(t) = \sqrt{2D} \cdot t^{1/2}$$

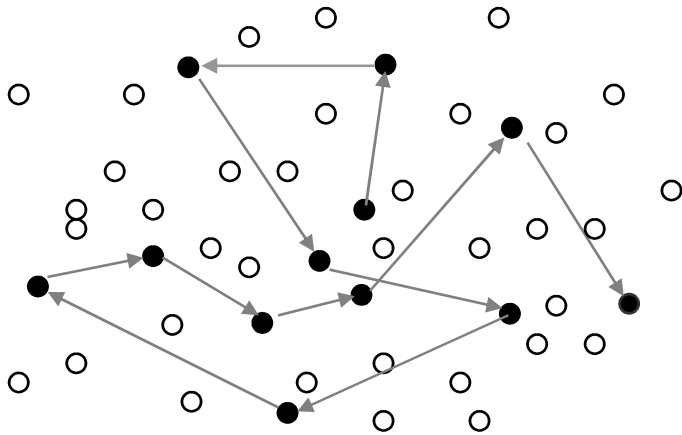
$$c_i(t) = c_M(t) \cdot \frac{1}{\sqrt{e}}$$



$$c_z(x, t) = \frac{n}{A_s (4\pi Dt)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) = \frac{c_o \delta_x}{(4\pi Dt)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Tisztán diffúziós jelenségeknél a karakterisztikus távolságok az idő négyzetgyökével arányosan változnak!

A diffúzió molekuláris elmélete

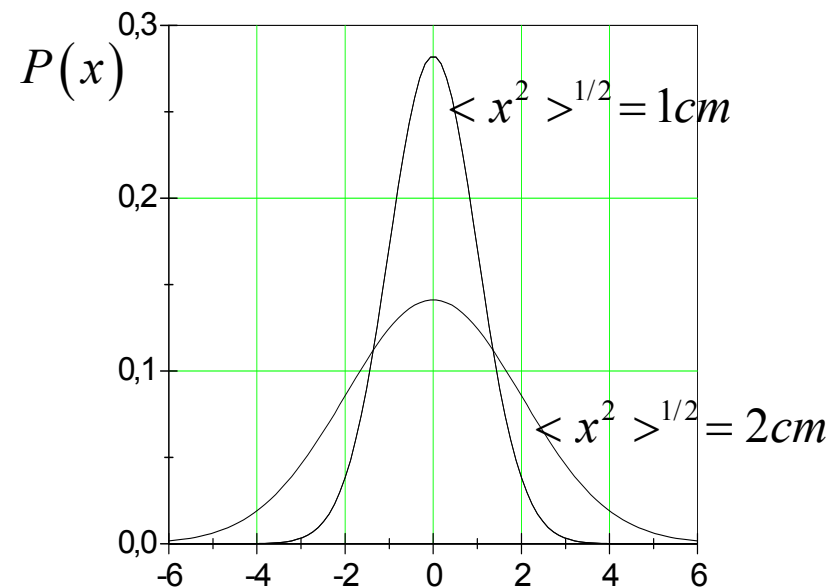


<i>egyirányú</i>	$\langle x^2 \rangle = 2Dt$
<i>laterális</i>	$\langle \sigma^2 \rangle = 4Dt$
<i>radiális</i>	$\langle r^2 \rangle = 6Dt$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_r} \quad \text{Stokes-Einstein összefüggés}$$

Brown mozgás, bolyongás

$$P(x) = \frac{1}{(2\pi\langle x^2 \rangle)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}\right)$$

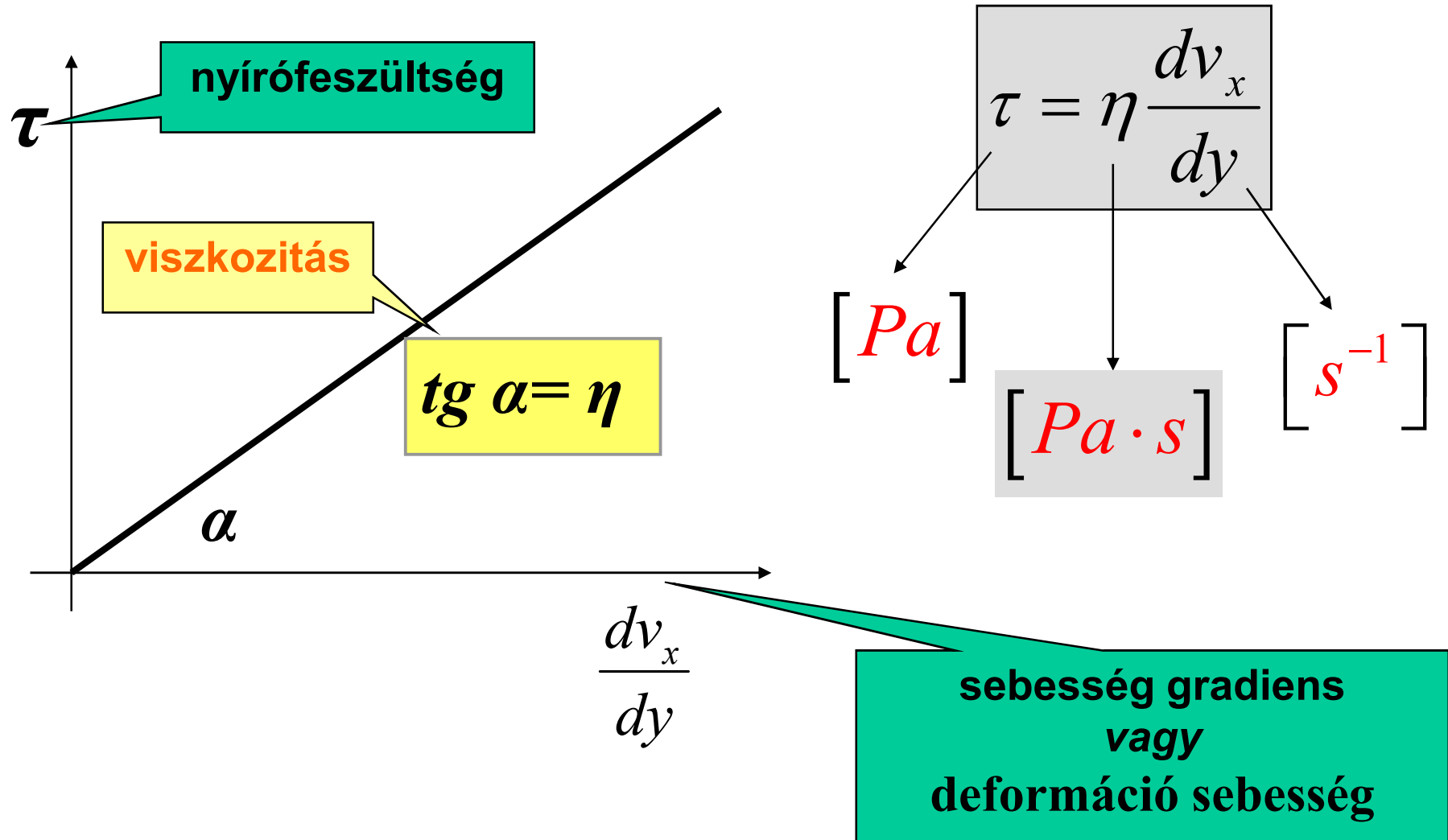


Rotációs viszkoziméter

$$\tau = \eta \frac{dv_x}{dy}$$



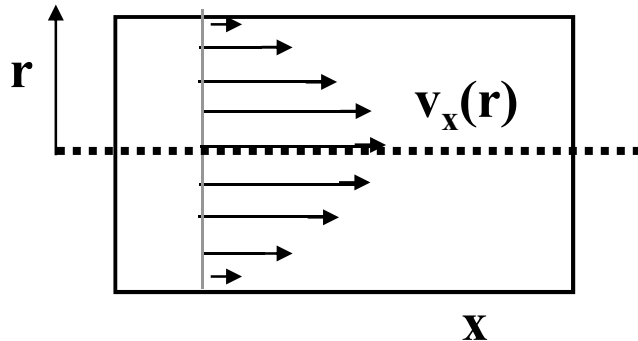
Newtoni folyadék **folyásgörbéje**



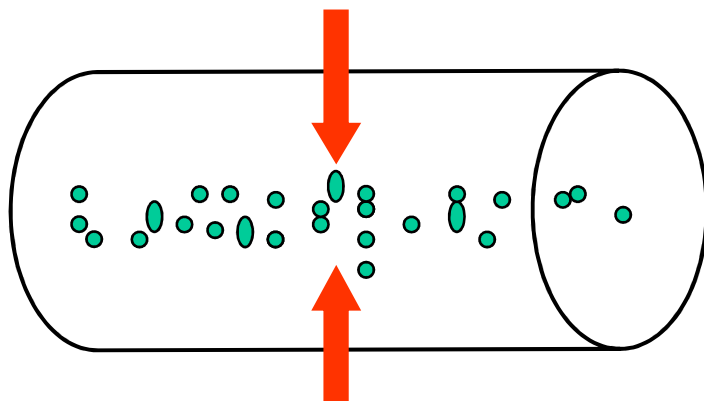
Newtoni folyadék lamináris áramlása

$$j_i = -\eta \frac{\Delta v_y}{\Delta x} \rightarrow \tau = \eta \frac{\Delta v_y}{\Delta x}$$

Parabolikus sebesség profil



$$v_z(r) = \frac{\Delta P R_0^2}{4L\eta} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right)$$



Hagen-Poiseuille törvény

$$I_V = \frac{\pi \cdot R_o^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L}$$

$$p + \frac{1}{2} \rho v_x^2 + \rho gh = \text{const} \quad \text{Bernoulli törvény}$$

