

**BIOFIZIKAI TERMODINAMIKA**  
**AZ ENERGIA BIOLÓGIAI HASZNOSÍTÁSÁNAK TUDOMÁNYA**

**Oktatási segédanyag**

Zrínyi Miklós  
mikloszrinyi@gmail.com

ÁOK Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet  
Nanokémiai Kutatócsoport

## 1. A BIOFIZIKAI TERMODINAMIKA ALAPJAI

A biológiai anyagok, az egysejtűektől az összetett szervezetekig bonyolult komplex rendszerei a fizikai kölcsönhatásoknak és az összetett kémiai reakcióknak. Ezek rendkívül finom összjátéka felelős az életfolyamatokért: az életműködésért, valamint az élő rendszerek időbeli változásaiért. Az élet a sejtekben és a sejtek között lejátszódó molekuláris szintű fizikai- és kémiai folyamatokkal, időbeli változása pedig a sejtek folytonos megújulásával kapcsolatos. Az egészséges sejtben az életfolyamatok a különféle mechanizmusok kooperációja révén mindig az optimálishoz közeli állapotot tartják fenn. Ez az érzékenyen szabályozott kémiai rendszer a felelős a sejt biológiai funkcióiért. E bonyolultan összehangolt folyamatokban az energia áramlása és hasznosítása kulcsszerepet játszik. A termodinamika adja meg annak a lehetőségét, hogy egy rendszerben az egyidejűleg ható, de alapvetően eltérő (a fizikában és a kémiában önálló diszciplínaként kezelt), végtelenül változatos kölcsönhatásokat és folyamatokat az elemi lépések energiacseréi alapján egységes szempontok alapján tárgyaljuk és értelmezzük.

A termodinamika első találkozásra nehezen érthető, mivel az eddig tanultakhoz nehezen köthető fogalmi apparátusa van. Olyan fogalmakkal, mint pl. az entrópia, szabadenergia, kémiai potenciál a korábbi tanulmányaink során nem találkoztunk. Ezek jelentése és még inkább jelentősége — elvontságuk és szemléltetésük nehézsége miatt — igen gyakran homályban marad. Mindezek ellenére, a biológiai rendszerekben fellépő fizikai-kémiai kölcsönhatásokról tudományos igénnyel beszélni, csak a termodinamika fogalmaival lehet. Ezek között az egyik meghatározó mennyiség az **entrópia**, amelynek ismerete számtalan molekuláris élettani folyamat, a fehérjék és más bio-makromolekulák térszerkezetének megértéséhez, és a biológiai funkciók megjelenéséhez alapvető.

A múlt században a fizika, a kémia, a mérés technika és az informatika olyan nagymérvű fejlődésen ment keresztül, hogy ma már lehetővé vált az életfolyamatok molekuláris szintű vizsgálata, valamint fizikai- és kémiai mechanizmusok alapján történő leírása. Mindezek azt is jelentik, hogy az életfolyamatokkal foglalkozó orvosok és gyógyszerészek eredményes munkájához elengedhetetlenül szükséges a fizika és a kémia speciális fejezeteinek az eddigieknél mélyebb elsajátítása.

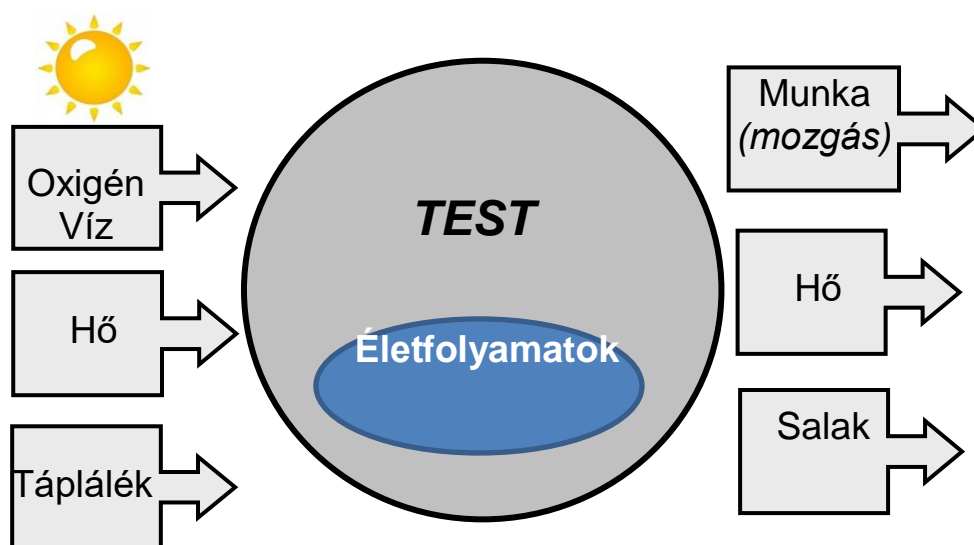
A fizika és kémia az anyag belső felépítésével és az ettől függő molekuláris kölcsönhatásokkal foglalkozik. E két tudományos diszciplína átfedésében található a termodinamika, amely az anyagi rendszerben végbemenő változások befolyásolásának legáltalánosabb törvényszerűségeivel foglalkozik. A termodinamika nem tesz különbséget aszerint, hogy a vizsgált rendszer az élettelen természet, vagy az élővilág része.

A termodinamika megszületésében az energia hasznosítására vonatkozó kezdeti törekvések játszottak alapvető szerepet. A gőzgép megalkotása után ugyanis fontos kérdéssé vált a hő mechanikai munkává történő átalakítása. Már ekkor megjelentek a kor tudományos színvonalán végzett kezdeti törekvések, amelyek a biológiai rendszerek hő termelő képességének megismerését tűzték ki célul. Antoine Lavoisier (francia vegyész) termikusan elszigetelt térben állatok hőtermelését vizsgálta. Megállapította, hogy a keletkezett hő a hidrogén és a szén lassú égésének a be- és kilégzéssel együtt járó folyamata. Lothar Mayer, a német hajóorvos megfigyelte, hogy a tengerészek vére a trópusokon pirosabb, a mint zordabb időjárású helyeken. Ebből arra a következtetésre jutott, hogy kisebb mérvű oxidációs folyamatok helyett, az életműködéshez szükséges hőt a magasabb hőmérsékletű trópusi környezet biztosítja. A vér színének megváltozása jutatta el őt az energiamegmaradás törvényének megfogalmazásához. Max Rubner (német orvos, fiziológus) 1894-ben elsőként állította, hogy a termodinamika törvényei alkalmazhatók élő rendszerekre.

A tudomány fejlődése során a kezdetekben hőjelenségekre vonatkozó, tudományban a nevet adó fogalom a hő (termo), fokozatosan háttérbe szorult. A termodinamika mára az igen változatos fizikai és kémiai kölcsönhatások folytán fellépő egyensúlyok és folyamatok általános tudományává vált. Fő feladata a változások irányának, mozgató erőinek, és befolyásoló tényezőinek a felderítése. Törvényei túlmutatnak a fizika és kémia törvényein, általánosíthatók nem csak a biológiai-, de társadalmi-, gazdasági-, pénzügyi- és egyéb rendszerekre is. Ezeket a feladatokat a klasszikus termodinamika (amit egyensúlyi termodinamikának, vagy termosztatikának is neveznek) az idő, mint változó mellőzésével végzi el. A később kifejlődött nem-egyensúlyi termodinamika (amit irreverzibilis termodinamikának is neveznek) már a folyamatok idő-függését is figyelembe veszi.

A termodinamika eszköztárát eredményesen alkalmazhatjuk biológiai rendszerekre is. Ezt megtehetjük annak ellenére, hogy igen nagy különbség van a technikai anyagok és a biológiai anyagok között. Ha a mindennapi életben használt technikai anyagainkat összehasonlítjuk a kétségkívül sokkal tökéletesebb biológiai anyagokkal, megállapíthatjuk, hogy igen nagy különbség van közöttük. Ipari anyagaink többnyire kemények, merevek és

szárazak, a biológiai anyagok nagy többsége pedig lágy, rugalmas és nedves. Egy másik lényeges különbség, hogy az élő anyag a környezetével aktív kapcsolatban van, annak változásaira gyorsan reagál. A technikában használt anyagok túlnyomó részét pedig passzív környezeti kapcsolat jellemzi. Egy másik lényeges különbség a termikus tulajdonságokban van. Míg a technikai anyagok igen széles hőmérséklet tartományban stabilak, addig a biológiai anyagok termikus stabilitása erősen korlátozott a  $0-42^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleti tartományra. Leszámítva néhány extrémofil élőlényt,  $0^{\circ}\text{C}$  alatt a szövetekben lévő víz kifagy és a képződő jégkristályok rombolják a szöveti struktúrát.  $42^{\circ}\text{C}$  hőmérséklet közelében a fehérjék denaturálódnak és ezzel elvesztik biológiai funkciójukat.



1. ábra: Biológiai termodinamikai rendszer

A termodinamikai összefüggéseket ún. termodinamikai rendszerek segítségével fogalmazzuk meg. Rendszernek tekintjük a világnak azt a képzelt vagy valós határfelülettel elkülönített részét, amelynek tulajdonságait vizsgáljuk. **A termodinamikai rendszer éppúgy állhat egyensúlyban lévő egykomponensű, egyfázisú anyagból, mint az egyensúly felé törekvő többkomponensű, többfázisú részrendszerek ún. termodinamikai testek halmazából. Mindazt, amit a rendszer nem foglal magában, és amivel a rendszer a határfelületen keresztül érintkezik, környezetnek nevezzük.**

A termodinamikai rendszer állapotát egyértelműen meghatározó mennyiségeket két nagy csoportra oszthatjuk. Beszélhetünk **extenzív** és **intenzív** mennyiségekről. Az **extenzívek** függenek a rendszer nagyságától (kiterjedtségétől, méretétől) és **additívak**. Ha a rendszert részrendszerekre osztjuk fel, akkor az **extenzív mennyiségek összeadódnak**. Extenzív mennyiség pl. a térfogat, a tömeg és az energia, de ide tartozik

még a töltés mennyiség is. Az **intenzív mennyiségek nem függenek a rendszer méretétől és nem additívak**. Ha a rendszert részrendszerekre osztjuk fel, akkor az intenzív mennyiségek értéke nem változik meg. Intenzív mennyiség például a hőmérséklet, a nyomás, az elektromos potenciál. A kémiai változáshoz tartozó intenzív mennyiség a kémiai potenciál, amit sok esetben helyettesíthetünk a komponensek koncentrációjával is.

Az intenzív mennyiségeknek fontos szerepe van a termodinamikai egyensúly jellemzésében. Termodinamikai egyensúlyról ugyanis akkor beszélünk, ha a vizsgált rendszer minden pontján a jellemző<sup>1</sup> intenzív mennyiségek eloszlása homogén, azaz ezeknek a mennyiségeknek az értéke nem függ a helytől. Ha ez a feltétel nem teljesül, akkor olyan kiegyenlítődési folyamat indul el, amelynek során az intenzív állapotjelzők inhomogenitásának mértéke csökken és megindul az extenzív jellegű mennyiségek árama. Például a hőmérséklet-kiegyenlítődési folyamatban energiaáram lép fel, a belső energia áramlik a melegebb helyről a hidegebb irányába, aminek a következtében a hőmérséklet különbség fokozatosan csökken, majd eltűnik, amikor elérjük az egyensúlyi állapotot. Egyensúlyban a hőmérséklet a rendszer minden pontjában azonos. Ugyanez mondható el a nyomás és a koncentráció<sup>2</sup> térbeli eloszlásáról.

Fontos megjegyezni, hogy nem-egyensúlyi rendszerek esetén bármelyik extenzív mennyiség áramlásával együtt energia is áramlik, így azt is mondhatjuk, hogy a termodinamika a vizsgált rendszeren belüli, valamint a rendszer és környezete közötti energiaáramlás vizsgálatával és hasznosításával foglalkozó tudomány.

---

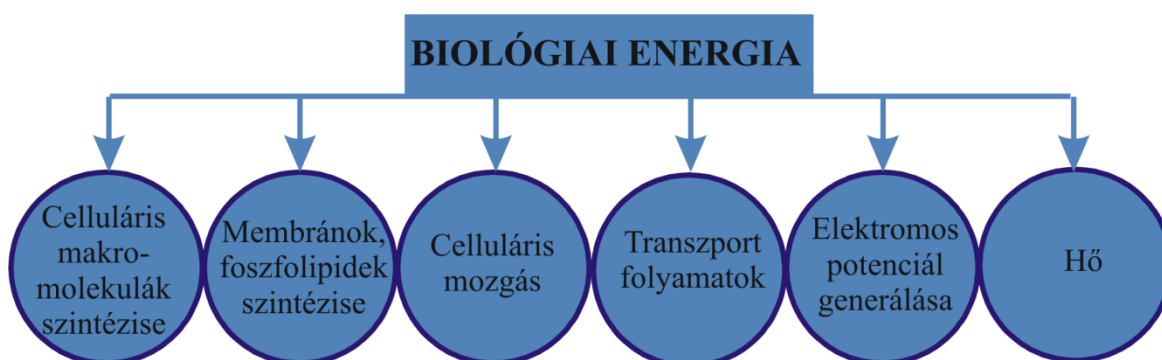
<sup>1</sup> A jellemző intenzív mennyiség fogalmát később ismertetem

<sup>2</sup> Szigorúan véve nem a koncentrációnak, hanem a kémiai potenciálnak kell kiegyenlítődnie.

## 2. A BELSŐ ENERGIA

Egy termodinamikai rendszer legfontosabb jellemzője az energiája. Ez összetevődik a rendszer helyzetéből adódó **potenciális**-, — a rendszer egészének, mint makroszkopikus testnek — mozgásából adódó **kinetikus**-, valamint **szerkezetéből adódó** un. **belső energiából**. A kinetikus és potenciális energia megjelenésének okait mechanikai tanulmányaink során már megismertük. De honnan van a belső energia?

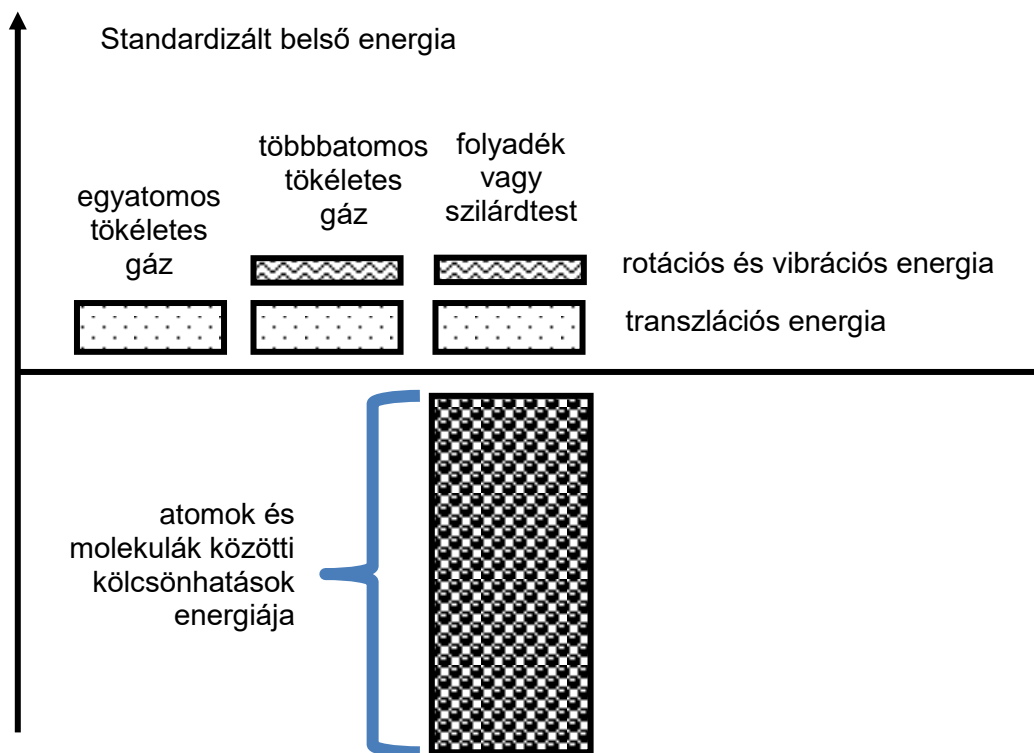
A földi élet energiaforrása a Nap. A sugárzással a Földre jutó energia értéke megközelítőleg  $1,7 \cdot 10^{17} \text{ J}$  másodpercenként. Ennek a hatalmas mennyiségű energiának csak egy elenyészően kis része, 0,0025 %-a fordítódik a fotoszintézisre. A többi elnyelődik és visszaverődik a felhőkben, valamint biztosítja a föld termikus egyensúlyát. A fotoszintézissel széndioxidból és vízből glükóz és oxigén keletkezik, majd ezekből bonyolult szerves vegyületek szintézise révén a fehérjék, glikogén és zsírok képezik az élő szervezet számára fontos tápanyagokat. Végző soron az energia a táplálék kémiai összetételén keresztül, mint azok belső energiája jut az emberi szervezetbe. Az élő szervezet biokémiai reakciók során történő tápanyag lebontása, biztosítja a biológiai energia sokrétű hasznosítását.



2.ábra: A belső energia biológiai hasznosításának főbb típusai

A belső energia a molekulák kémiai szerkezetétől függő molekuláris kinetikus és kölcsönhatási energiákból tevődik össze. Magában foglalja a molekulák haladó, forgó és rezgő mozgásának kinetikus energiáját valamint az inter- és intramolekuláris kölcsönhatások energiáját. A belső energia nem tartalmazza a makroszkopikus testnek a kinetikus és potenciális energiáját! Makromolekuláknál a belső energia kinetikus

járulékát még növeli a polimer láncok rugalmasságában tárolt energia<sup>1</sup>. Általában igaz, hogy kondenzált rendszereknél a belső energia jelentős részét a kölcsönhatási energiák teszik ki (4. ábra).



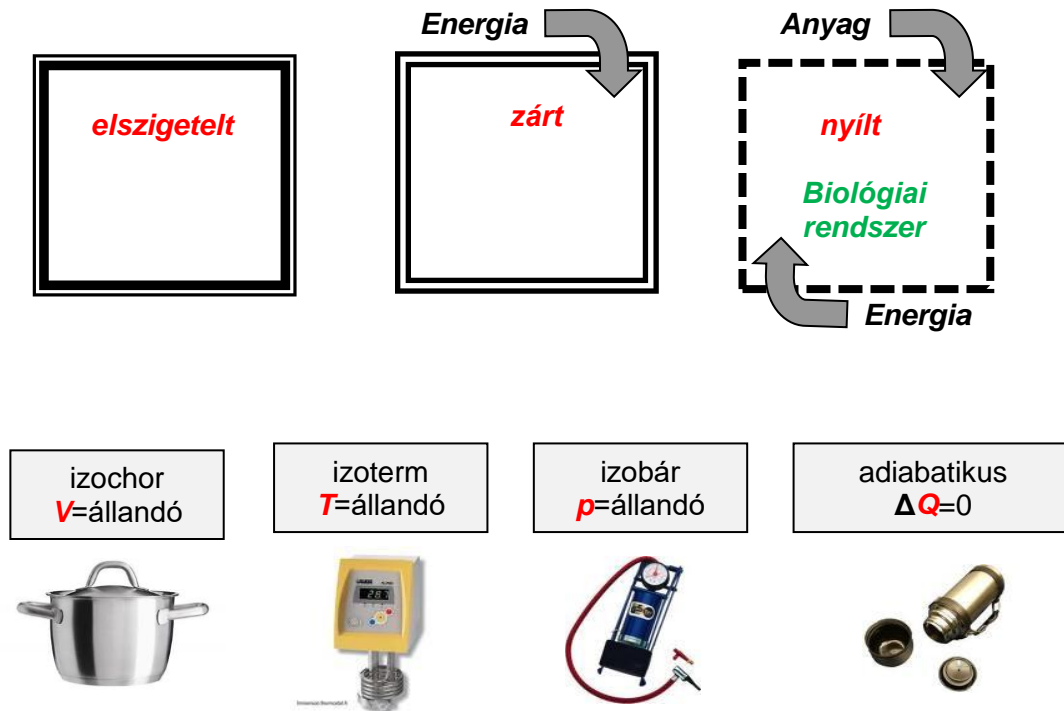
3. ábra: A belső energiát meghatározó molekuláris kinetikai és kölcsönhatási energiák sematikus ábrája.

**A belső energia extenzív mennyiség. Egy összetett rendszer belső energiája a rendszert alkotó termodinamikai testek belső energiáinak összege. A belső energia abszolút értékét nem ismerjük, csak a  $\Delta U$  megváltozásáról beszélhetünk.**

Az energia hasznosítása mindig a belső energia rovására  $\Delta U < 0$  valósítható meg (3. ábra). A természetben végbemenő energiacserék a környezet által meghatározott korlátozó feltételek mellett mehetnek végbe. A környezet alapján beszélhetünk **elszigetelt** rendszerről, ha a rendszer és környezete közt sem energia-, sem pedig anyagtranszport nem lép fel. Az energiamegmaradás törvénye szerint energia nem keletkezhet és nem is semmisülhet meg. Ebből következik, hogy **elszigetelt rendszer belső energiája állandó**, így az **energia hasznosítása csak zárt és nyílt**

<sup>1</sup> Ami valójában az inter- és intramolekuláris kölcsönhatásoknak, valamint a polimer láncok ún. konformációs entrópiájának (lásd 6. fejezet) a következménye.

**rendszereknél lehetséges. Zárt** a rendszer, ha a határfelülete az energiát átengedi, az anyagot pedig nem. **Nyílt** a rendszer, ha határán anyag és energia átmenet megengedett.



4. ábra: Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján

Zárt és nyílt rendszer környezete között különböző típusú kapcsolatok (mechanikai, termikus, elektromos, stb.) alakulhatnak ki. Hatásukra az extenzív mennyiségek, pl. impulzus-, energia-, töltés- stb. áramlásai indulhatnak meg. Az, hogy melyik mennyiségek áramlásai jönnek létre, a rendszert a környezettől elválasztó határfelület szigetelő tulajdonságaitól függ. A merev fal a mechanikai kölcsönhatásokat, az árnyékoló fal a külső erők hatását akadályozza meg, a hővezető fal pedig a hőmérséklet kiegyenlítődését biztosítja. Különösen fontos a termodinamikában az adiabatikus fal, amely megakadályozza a rendszer és a környezete közötti hőátadást. Az orvos-biológiában is fontos szerepet játszik még a szemipermeábilis (félleg áteresztő) fal, amely csak bizonyos komponensek anyag transzportját teszi lehetővé.

A környezeti kapcsolatok alapján, célszerű megkülönböztetni **izoterm**, **izobár** valamint **izochor** rendszert (5. ábra). A környezet állandósága jelentősen befolyásolja a rendszer termodinamikai állapotát. Gondoljunk például arra, hogy sok esetben az



állandó hőmérséklet fenntartása csak a rendszer és a környezet közti energiacsere révén valósulhat meg. A gyakorlatban többnyire olyan nyílt rendszerekkel dolgozunk, amelyek a környezettel, hőt, mechanikai energiát és anyagot cserélhetnek. A modern orvostudományban már napi szinten használnak mágneses és elektromos tereket, ezek kölcsönhatása is tárgyalható a termodinamika törvényszerűségeivel. A termodinamikai rendszer belső energiája csak a környezettel történő kölcsönhatások következtében fellépő anyagtranszportok és energiacserék során változhat meg. ***Ha a termodinamikai rendszer az  $U_k$  belső energiájú kezdeti állapotból az  $U_v$  belső energiájú végső állapotba jut, akkor a belső energia megváltozása a folyamat megvalósulásának útjától függetlenül mindig a kezdő- és a végállapot közötti különbségtől függ<sup>2</sup>:***

$$\Delta U = U_v - U_k \quad (1)$$

Megállapodás szerint  $\Delta U > 0$ , ha a rendszer belső energiája növekszik és  $\Delta U < 0$ , ha rendszerből energia áramlik a környezetbe.

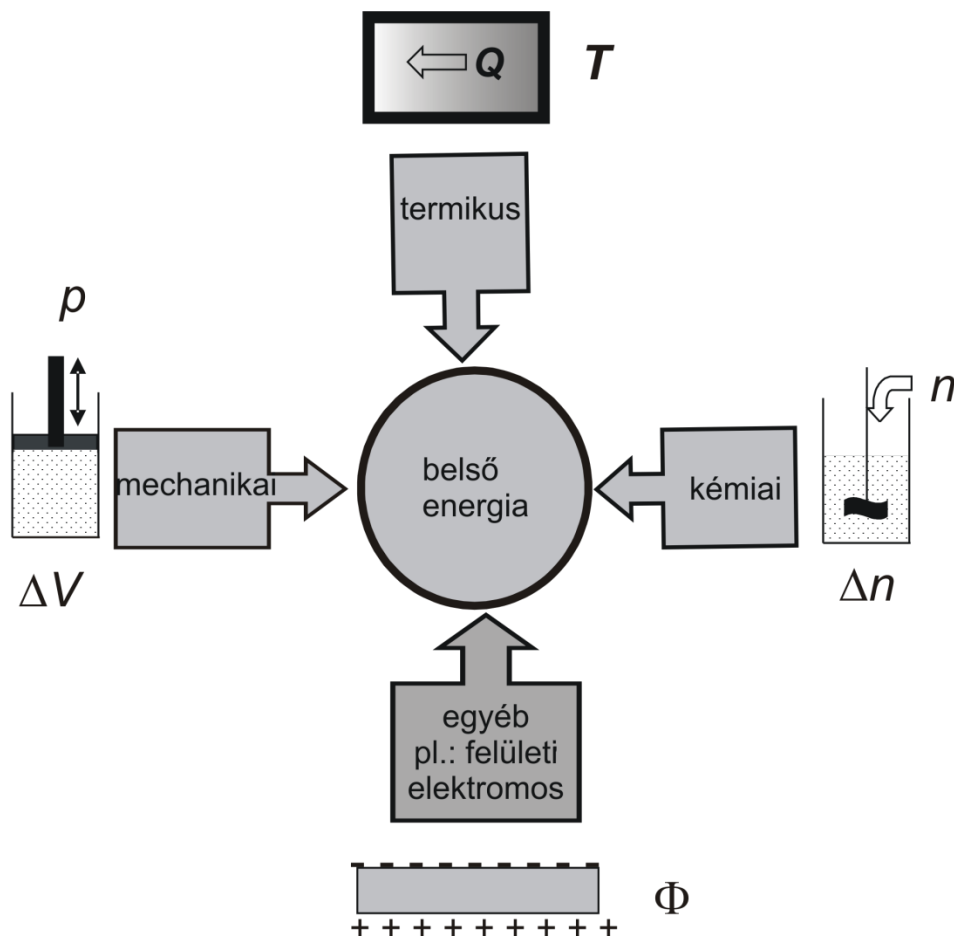
A továbbiakban a belső energia megváltozásával foglalkozunk. Az energiamegmaradás törvénye szerint, elszigetelt rendszer belső energiája állandó, nem változhat meg. Zárt és nyílt rendszer esetén energiacserét a rendszer és a környezete közötti kölcsönhatások okozhatják. Az egyes kölcsönhatásokat típusonként különböztetjük meg. Beszélhetünk termikus, mechanikai, felületi, elektromos és mágneses kölcsönhatásokról. Ezek mindegyikéhez rendelhető egy kölcsönhatási energia, amely növelheti vagy csökkentheti a rendszer belső energiáját. A belső energia teljes megváltozása az egyes kölcsönhatásokhoz tartozó energiacserék összegeként írható fel:

$$\Delta U = \sum (\text{kölcsönhatásokhoz tartozó energiacserék}). \quad (2)$$

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

---

<sup>2</sup> A belső energia, mivel a változása csak a kezdeti- és a végállapot különbségétől függ, nem függ attól, hogy hogyan jutunk el a kezdő állapotból a végállapotba, állapotfüggvény.



5. A belső energia és a legfontosabb termodinamikai kölcsönhatások.  $Q$  a hő,  $T$  a hőmérsékletet,  $V$  a térfogatot,  $n$  az anyagmennyiséget és  $\Phi$  az elektromos potenciált jelöli.

Az egyes elemi energiacserék értékét fizika tanulmányaink során már meghatároztuk. Például gázok térfogatváltozásával kapcsolatos munka a negatív nyomás (intenzív mennyiség) és a térfogatváltozás (extenzív mennyiség) szorzata:

$$\Delta W_{\text{mech}} = -p\Delta V \quad (3)$$

A fenti összefüggésből<sup>3</sup> kiolvasható, hogyha a termodinamikai rendszer végzi a munkát, azaz a gáz kitágul  $\Delta V > 0$ , ennek következtében  $\Delta U_{\text{mech}} = \Delta W_{\text{mech}} < 0$ , gáz belső energiája csökken.

<sup>3</sup> Szigorúan véve a mechanikai energiát a  $\Delta W_{\text{mech}} = -\int p dV$  integrál adja meg. Csak abban az esetben használható a (3)-as összefüggés, ha a nyomás állandó.

A (3)-as egyenlet alapján meghatározhatjuk a szív bal kamrájának, mint „pumpának” a működéséhez szükséges mechanikai energiát<sup>4</sup>. A bonyolult folyamatban, egy átlagos emberi bal kamra 70-80 ml vért lök ki nyomás hatására, amely a kezdeti diasztolés értékről ( $\approx 80\text{mmHg}$ ) növekszik a szisztolés értékig ( $\approx 120\text{mmHg}$ ). Egyetlen kilökődés mechanikai munkája megközelítőleg  $1\text{J}$ . Ez 60-as pulzusszámot tekintve a bal kamra mechanikai teljesítményére  $1\text{W}$ -ot jelent, amit az anyagcsere folyamatokból származó belső energia rovására történik.

Az 1. Táblázatban foglaljuk össze - a termikus kölcsönhatás kivételével – a leggyakrabban előforduló elemi kölcsönhatásokat és az ezekhez tartozó jellemző intenzív és extenzív mennyiségeket.

1. **Táblázat:** A termodinamikai kölcsönhatások típusai. A táblázatban vastag vonallal jelöltük a leggyakrabban előforduló kölcsönhatásokat

Kölcsönhatás	Intenzív m.	Extenzív m.	Elemi energiacsere
<b>kémiai</b>	kémiai potenciál ( $\mu$ )	anyagmennyiség ( $n$ )	$\Delta W_{kém} = \sum_i^K \mu_i \Delta n_i$
<b>mechanikai</b>	nyomás ( $-p$ )	térfogat ( $V$ )	$\Delta W_{mech} = -p\Delta V$
<b>határfelületi</b>	Felületi feszültség ( $\gamma$ )	felület ( $A_s$ )	$\Delta W_{fel} = \gamma\Delta A_s$
<b>elektro-sztatikus</b>	potenciál ( $\Phi$ )	töltés ( $q$ )	$\Delta W_{elsz} = \Phi\Delta q$
<b>mágneses</b>	térerősség ( $H$ )	mágnesezettség ( $M$ )	$\Delta W_m = \mathbf{H}\Delta\mathbf{M}$
<b>elektromos</b>	térerősség ( $E$ )	polarizáció ( $P$ )	$\Delta W_{el} = \mathbf{E}\Delta\mathbf{P}$
<b>termikus</b>	hőmérséklet ( $T$ )	?	$\Delta W_{term} = T\Delta?$

A táblázat első sorában adtuk meg a kémiai kölcsönhatás energiáját az ún. kémiai munkát, ami tulajdonképpen a molekulák transzportjához vagy átalakításához

<sup>4</sup> Átlagos nyomással számolva  $p_{\text{át}} = (p_{\text{dias}} + p_{\text{szisz}}) / 2 \approx 100\text{mmHg} = 1,3 \cdot 10^4 \text{N} / \text{m}^2$ , a mechanikai energia  $80 \text{ cm}^3$  vér egyszeri kilökődése esetén  $W_{\text{mech}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{N} / \text{m}^2 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \approx 1 \cdot \text{J}$ .

szükséges energia. A kémiai kölcsönhatáshoz tartozó intenzív mennyiség, a  $\mu_i$  kémiai potenciál<sup>5</sup>, mely intenzív jellegű mennyiség.

***A táblázatban foglaltakat általánosíthatjuk, és azt mondhatjuk, hogy minden egyes elemi kölcsönhatáshoz tartozik egy-egy jellemző intenzív és extenzív mennyiség, amely változásának szorzata megadja a kölcsönhatáshoz tartozó elemi energiacserét. Az elemi energiacserékre jellemző, hogy útfüggvények<sup>6</sup>. A táblázat utolsó sorában szerepel a hőhatás. Tudjuk, hogy az ehhez tartozó intenzív mennyiség a hőmérséklet. Hogy milyen extenzív mennyiség tartozik ehhez, azt a következő fejezetben adjuk meg.***

---

<sup>5</sup> A komponensek kémiai potenciálja ideális esetben kifejezhető a koncentrációval:  $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln c_i$ , ahol  $\mu_i^o$  a standard kémiai potenciál,  $R$  az egyetemes gázállandó,  $T$  pedig a termodinamikai hőmérséklet.

<sup>6</sup> Az elemi energiacserék nagysága nem csak a kezdő- és a végállapot közötti különbségtől, hanem attól az úttól is függ, hogy milyen módon jutunk el a kiindulási állapotból a végsőbe.

### 3. A TERMIKUS KÖLCSÖNHATÁS ÉS AZ ENTRÓPIA

Az előzőekben a termikus kölcsönhatás kivételével minden egyes kölcsönhatáshoz hozzárendeltünk egy **jellemző intenzív** és egy **jellemző extenzív** mennyiséget. Nem foglalkoztunk a hőhatással. A (4)-es egyenlet számunkra azt jelenti, hogy a belső energia az egymástól független extenzív mennyiségek változásával ( $\Delta V$ ,  $\Delta A_S$ ,  $\Delta n_i$ , stb.) együtt változik. Van a belső energiának egy olyan része, amely a többi extenzív mennyiségtől függetlenül is változhat. Ez a rész a rendszert felépítő atomok vagy molekulák kinetikus energiájával kapcsolatos. Ez a kinetikus energia — ellentétben az egész makroszkópos rendszer kinetikus energiájával — része a belső energiának. Így a **termikus kölcsönhatás** — a részecskék hőmozgásán keresztül — a **többi kölcsönhatástól függetlenül változtatja meg a rendszer belső energiáját**. Ezt az "önmagában történő belső energiaváltozást" célszerű az 1. Táblázatban megadott elemi energiacserékhez hasonlóan egy intenzív és egy extenzív mennyiség szorzataként felírni. A hőhatással járó energiacserét írjuk a következő formában:

$$\Delta W_{term} = Q = T\Delta S \quad (4)$$

ahol az intenzív jellegű  $T$  hőmérséklet mellett lévő extenzív mennyiséget,  $S$ -t termikus entrópiának nevezzük. A  $T\Delta S$  **mennyiség** tehát a **belső energia csak hőhatással előidézett elemi változását adja meg**. A  $Q = T\Delta S$  **hő**, az eddig vizsgált elemi energiacserékhez hasonlóan **nem állapotfüggvény, hanem útfüggvény**.

Mivel az entrópiát a hőhatás extenzív mennyiségeként vezettük be, célszerű mélyebben megismerni a termikus kölcsönhatást. A termikus kölcsönhatásokat alapvetően két nagy csoportra oszthatjuk. Az első csoportba tartoznak azok a változások, amelyek során a hőmérséklet, hő közlés hatására, változik. Ezt tartjuk természetesnek. Ebben az esetben a (4)-es összefüggés alapján termikus entrópiáról beszélünk. A hőmérséklet növelésével az entrópia fokozatosan növekszik.

Van a termikus kölcsönhatásoknak egy olyan formája, amely során **nem változik a hőmérséklet hőközlés hatására**. Például a jég olvadásához hőt kell befektetni, de mindaddig amíg a jég teljes mennyisége vízzé nem alakul, a hőmérséklet értéke nem

változik. Hasonló a helyzet a forrásnál is. Mindaddig amíg az összes folyadék gőzzé nem alakul, a hőmérséklet állandó értéken marad. Az állandó hőmérsékleten lejátszódó halmaz- és/vagy szerkezeti átalakulásokkal kapcsolatos hőt **látens hő**nek nevezzük. Kifejezhetjük a fázisátalakulást kísérő entrópia változást az (4)-es összefüggésből:

$$\Delta S = \frac{Q}{T_o} \quad (5)$$

ahol  $T_o$  a fázisátalakulás hőmérsékletét jelöli. Látszik, hogy az entrópia változás előjele megegyezik a fázisátalakulást kísérő hőeffektus, a látens hő előjelével. Hő közléssel járó olvadásnál és forrásnál  $\Delta S > 0$ , míg az ellentétes irányú változásokat entrópia csökkenés kíséri. Az izoterm változáshoz tartozó entrópia változást a szakirodalomban konfigurációs entrópiának nevezik és  $\Delta S_{konfig}$ -al jelölik. A termikus kölcsönhatásra bekövetkező teljes entrópia változást a termikus entrópia és a konfigurációs entrópia összege adja meg.

#### 4. A TERMODINAMIKA ELSŐ FŐTÉTELE

Az előző fejezetekben láttuk, a belső energia megváltozása annyi tagból áll, ahányféle kölcsönhatásban a vizsgált rendszer részt vehet. Az energiaváltozás mérlege kölcsönhatási típusonként különbözteti meg az energiacsere módját. Az eddigiek összegzéseként írhatjuk, hogy a belső energia megváltozása termikus, mechanikai és kémiai kölcsönhatások esetén a következőképpen fejezhető ki:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \sum_{i=1}^K \mu_i \Delta n_i \quad (6)$$

A fenti egyenlet jobb oldalának első tagja a hőhatáshoz tarozó energiacserét, a második tagja a mechanikai kölcsönhatás térfogati munkáját, míg a harmadik tag a kémiai munkát jelöli. ***Mivel más elemi energiacserék is léteznek, ezért a belső energia megváltozására teljesen általánosan írhatjuk, hogy***

$$\Delta U = Q + W_{\text{mech}} + W_{\text{kém}} + \dots + W_i \quad (7)$$

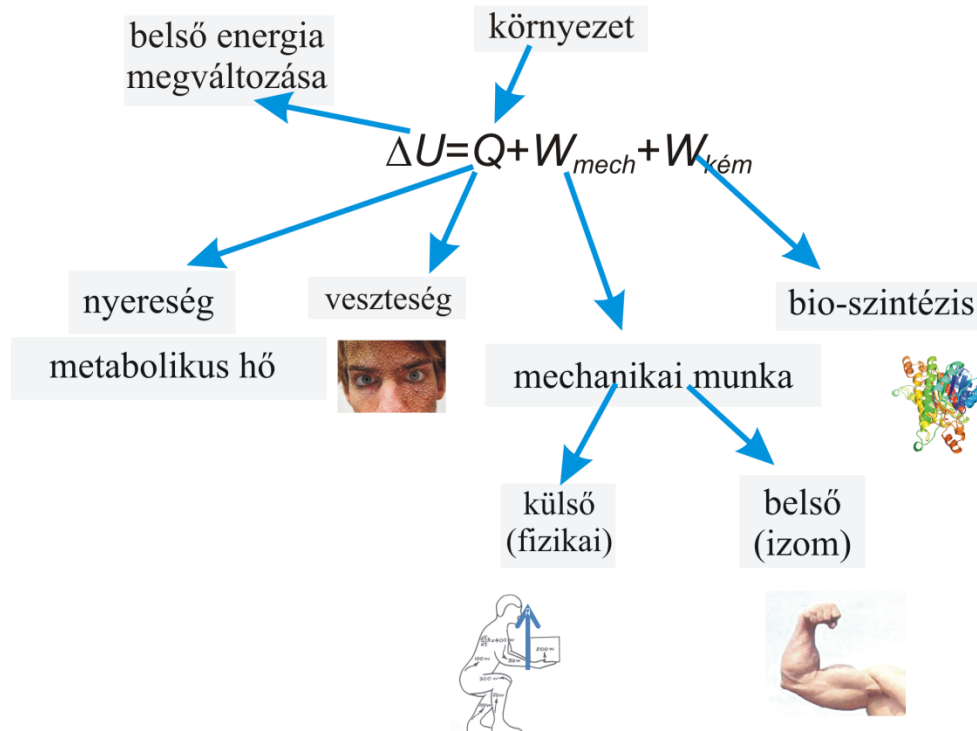
ahol  $W_i$  a rendszer és környezete közti lehetséges másfajta energiacserét jelöli. ***A fenti egyenletek az energiamegmaradás törvényének legáltalánosabb megfogalmazásai.*** Ezek az egyenértékű kifejezések képezik a ***termodinamika I. főtétele***t. A történeti hűség kedvéért megjegyezzük, hogy véges változásra, ha csak termikus és mechanikai kölcsönhatás van, az első főtétele gyakran idézett formája a következő:

$$\Delta U = Q + W_{\text{mech}} \quad (8)$$

Az első főtétele segítségével fontos következtetéseket vonhatunk le a termodinamikai rendszer mechanikai munkavégző képességéről, valamint az ehhez szükséges energiákról. Hasonlóképpen fogalmazhatjuk meg a bio-termodinamika első főtétele.

Humán biológiai rendszereknél figyelembe kell venni a 6. ábrán a sematikusan mutatott kölcsönhatásokat. A mechanikai kölcsönhatás egyaránt tartalmazza a test fizikai munkavégzését, ami az erő és az erő irányában vett elmozdulás szorzata.

Ugyanakkor van energia járuléka annak is, ha egy testet nem mozgatunk, hanem tartunk. Ebben az esetben a fizika törvényei szerint nem végzünk munkát, de biológiai értelemben az izmok megfeszülése energia igényes folyamat.



6.ábra: A bio-termodinamika I. főtétele

Az első főtételeből következik, hogy **egy termodinamikai rendszer akkor képes mechanikai munkavégzésre** ( $W_{\text{mech}} < 0$ ), **ha a belső energiáját csökkenti** ( $\Delta U < 0$ ), **vagy ha környezetéből hőt von el** ( $Q > 0$ ), **vagy más formában energiát** ( $W_i > 0$ ) **vesz fel**. Megjegyezzük, hogy a tiszta energiacseréken kívül, ezek kombinációja is előfordulhat.

**Ha a termodinamikai rendszer a környezetéből nem vesz fel energiát** ( $W_i = 0$  és  $Q = 0$ ), **a környező testeken csak a belső energiája csökkenése árán végezhet munkát**. Ilyenkor a végzett munka nagysága megegyezik a belső energia változásával.

$$W_{\text{mech}} = \Delta U - Q - \sum_i W_i \quad (9)$$



## 5. A TERMODINAMIKA MÁSODIK FŐTÉTELE

Mivel a belső energia extenzív mennyiség, ezért ha egymással kölcsönhatásban résztvevő valamennyi termodinamikai testre vonatkozóan megadjuk a belső energia változását, akkor az egyes testekhez tartozó  $\Delta U_i$  belső energia változás összegzésével megkaphatjuk a teljes rendszer belső energiájának a megváltozását ( $\Delta U = \sum_i \Delta U_i$ ).

Amennyiben két termodinamikai kölcsönhatásban álló test rendszerét a környezettől teljes mértékben elszigeteljük (sem anyag- sem energiacsere nem történhet), akkor a teljes rendszer belső energiája — az energiamegmaradás miatt — nem változik, még akkor sem, ha a kölcsönható testek között valamilyen energiacserével járó folyamat játszódik le.

$$\Delta U = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 \quad (10)$$

Ez azt jelenti, hogy **elszigetelt rendszerben a belső energia nem adhat támpontot a folyamatok irányára vonatkozóan.**

Képzeljünk el egy vízzel telt edényt, amelyet egy  $300^\circ\text{C}$ -ra felmelegített fémlapra helyezünk. Ezek után képzeljük el, hogy a következő jelenség játszódik le: a fémlap hőmérséklete  $400^\circ\text{C}$ -ra emelkedik, a víz pedig megfagy az edényben. Ez az esemény nem sérti meg az energiamegmaradás törvényét: a víz hőt adott le és megfagyott, a fémlap pedig felvette a víztől kapott hőt. Tapasztalatból tudjuk, hogy ilyen esemény sohasem következik be. Ezen jelenség lehetetlen mivoltára nem az energia változásában, hanem valami másban kell keresni a magyarázatot. Keressük azt a törvényt, amely az energetikailag lehetséges folyamatok közül kiválasztja a valóságosakat.

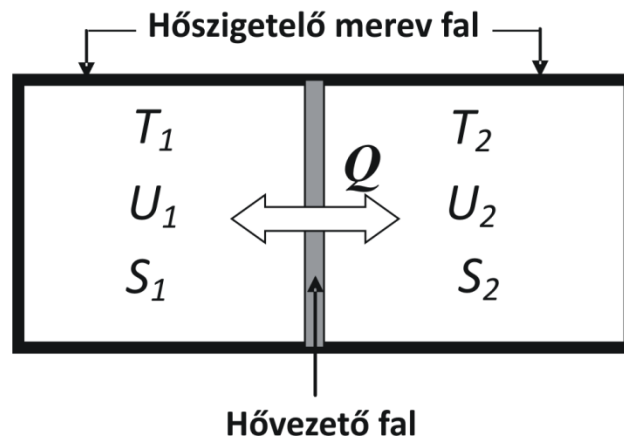
Vizsgáljuk meg, hogy mi történik az entrópiával a két eltérő hőmérsékletű termodinamikai test kölcsönhatása során (8. ábra). Vajon az entrópia is — a belső energiához hasonlóan — elszigetelt rendszer esetén állandó?

Ha két test hőmérséklete közt különbség van ( $T_1 \neq T_2$ ), akkor a hőcsere miatt mindkét test belső energiája és entrópiája is megváltozik. Tételezzük fel, hogy a két test

állapotában a hőcserén kívül semmi más (térfogat, összetétel stb.) nem változik meg. Mivel a **rendszer elszigetelt, amennyivel csökken, vagy nő az egyik rész belső energiája**, annyival növekszik, vagy csökken a másik részé.

$$\Delta U_1 = -\Delta U_2 \quad (11)$$

Az 1-gyel jelölt test hő formában  $\Delta U_1 = T_1 \Delta S_1$  nagyságú energiát, míg a 2-vel jelölt test  $\Delta U_2 = T_2 \Delta S_2$  nagyságú energiát cserél a másikkal.



7. ábra: Termikus kölcsönhatás (hőhatás) elszigetelt rendszerben lévő termodinamikai testek között. A termikus kontaktust a hővezető merev fal, az energia állandóságát pedig a hőszigetelő merev fal biztosítja.

A teljes entrópiaváltozás a  $\Delta S_1$  és  $\Delta S_2$  entrópia változások összegeként adható meg, mivel az entrópia extenzív mennyiség:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{1}{T_1} \Delta U_1 + \frac{1}{T_2} \Delta U_2 \quad (12)$$

A szigetelés feltétele miatt a teljes rendszer entrópiaváltozása a következőképpen adható meg:

$$\Delta S = \frac{1}{T_1} \Delta U_1 - \frac{1}{T_2} \Delta U_1 = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \cdot \Delta U_1 \quad (13)$$

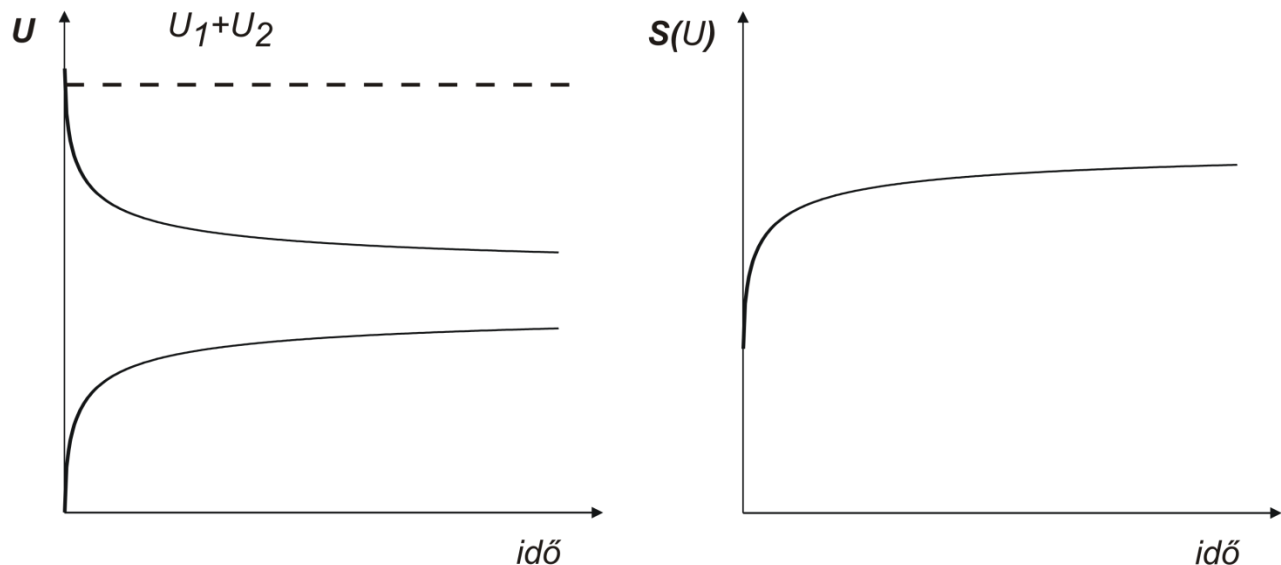
Ebből már közvetlenül látszik, hogy elszigetelt rendszer entrópiájára nem lehet érvényes megmaradási tétel, mivel  $\Delta S = 0$  feltétel csak a  $T_1 = T_2$  egyenlőség esetén teljesül.

A továbbiakban vizsgáljuk meg, hogy van-e határozott jellege az entrópia változásának. Tudjuk, hogy  $T_2 > T_1$  esetben az energia a  $T_2$  hőmérsékletű helyről a  $T_1$  hőmérsékletű irányba áramlik, ezért ehhez az esethez  $\Delta U_1 > 0$  tartozik. Fordított esetben, ha  $T_2 < T_1$ , akkor  $\Delta U_1 < 0$ . A (13)-as egyenlet alapján a rendszer entrópiája mindkét esetben növekszik:

$$\text{ha } T_2 > T_1, \text{ azaz } \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} > 0, \Delta U_1 > 0, \text{ akkor } \Delta S > 0, \quad (14)$$

$$\text{ha } T_2 < T_1, \text{ azaz } \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} < 0, \Delta U_1 < 0, \text{ akkor } \Delta S > 0 \quad (15)$$

Beláthatjuk tehát, hogy **különböző hőmérsékletű testek közt lejátszódó hőcsere miatt az elszigetelt rendszer összes entrópiája növekszik**. Ez a növekedés addig tart, amíg be nem áll a  $T_1 = T_2$  állapotnak megfelelő termikus egyensúly. **Az entrópia tehát nem megmaradó extenzív mennyiség.**



8.ábra: A belső energia és az entrópia változása hőmérsékletkiegyenlítőési folyamatnál ( $T_1 > T_2$ ).

A hőmérséklet kiegyenlítődesre vonatkozó gondolatmenethez hasonlóan, megadhatjuk más elszigetelt rendszerben, tetszőleges termodinamikai kölcsönhatáshoz tartozó (pl. nyomás-, vagy koncentráció kiegyenlítődesi) folyamat entrópia változását. Eredményül ugyanezt kapjuk, az entrópiaváltozás irányának határozott jellege van.

***Elszigetelt rendszerben a hőmérséklet, a nyomás és a koncentráció kiegyenlítődési folyamatok során az entrópia növekszik, és egyensúlyban eléri a maximális értékét. Az eddig elmondottakat általánosíthatjuk, és megfogalmazhatjuk a termodinamikai egyensúly feltételét az entrópia maximum segítségével is: elszigetelt rendszerben a kiegyenlítődési folyamatok mindig entrópia növekedéssel járnak együtt.*** Az is belátható, hogy a kiegyenlítődésre való törekvés az alapvető, az entrópiánövekedés tétele csupán ugyanezt más formában fejezi ki.

Az ***entrópia növekedésének a tételét a termodinamika II. főtétele***nek nevezzük. Ez a főtétel választja ki az energetikailag lehetséges folyamatok közül azokat, amelyek valóságban lejátszódhatnak. Az I. főtételhez hasonlóan a II. főtétel sem bizonyítható, érvényességéről csak a nagyszámú tapasztalat győzött meg bennünket.

A termodinamika igen sok természeti folyamat megfordíthatatlan voltát egyetlen axiómára, a II. főtételere vezeti vissza. Ez a felismerés Rudolf Clausius érdeme.

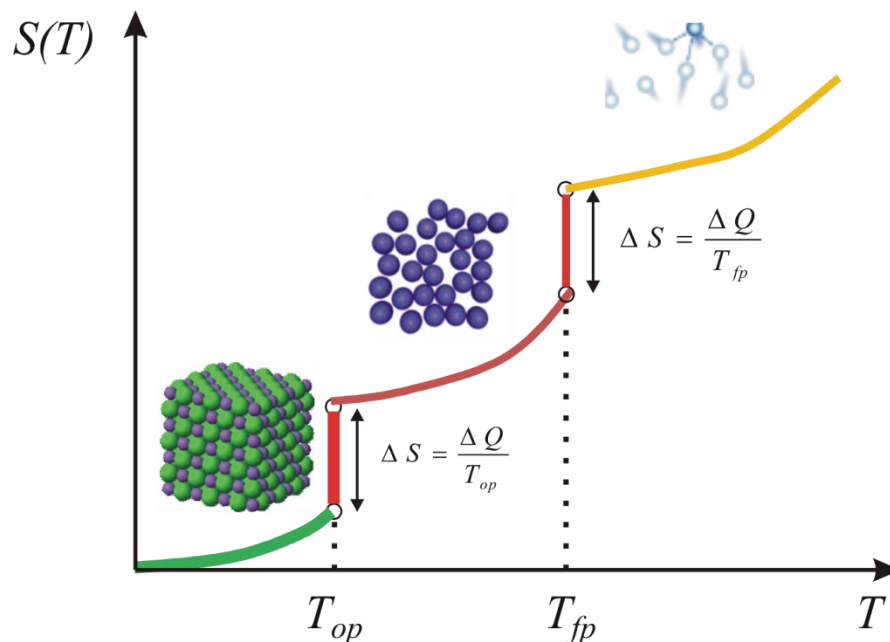
A lengő inga mozgása során hő keletkezik, de megfordítva ez a folyamat nem játszódik le. A felmelegített inga magától sohasem fog kilengeni. Az entrópia növekedésének a tétele a molekuláris rendszernek azt a természetes hajlamát juttatja kifejezésre, hogy a rendszer termikus energiáját a rendezett mozgások terhére növeli. Más szavakkal ez azt jelenti, hogy ***önként lejátszódó folyamatok során az irányított (rendezett) molekuláris mozgások egy jelentős része rendezetlenné válik.*** Ebből következik, hogy ***nem lehet az energia hasznosítását úgy megoldani, hogy a hasznosított és a befektetett energia viszonyát kifejező hatásfok elérje a 100 %-ot.***

Érdemes megemlíteni a két főtétel alkalmazhatóságában megmutatkozó különbséget. Míg az első főtétel egyaránt alkalmazható makroszkópos testekre valamint a mikrovilág atomjaira és molekuláira, a második főtétel csak a részecskék nagy sokaságára érvényes, egyedi részecskékre meg sem fogalmazható. Ez alól kivételt csak a rendkívül sok monomer egység összekapcsolódásából álló makromolekulák képeznek.

A termodinamika II. főtétele Albert Einstein szerint „az összes tudományok első törvénye”. Bármilyen eseményt tekintünk, amelyben energia forgalom van, az entrópia mindig növekszik.

## 6. AZ ENTRÓPIA ÉS A MOLEKULÁRIS RENDEZETLENSÉG KAPCSOLATA

A 3. fejezetben bevezettük az entrópiát a hőhatás extenzív mennyiségként, s megállapítottuk, hogy melegítés hatására a hőmérséklet és az entrópia általában növekszik ( $\Delta S = Q/T$ )<sup>1</sup>. Vizsgáltuk a termikus kölcsönhatásnak azt a másik formáját, amely során hőközlés hatására nem változik meg a hőmérséklet, de az entrópia változik. A fázisátalakulás látens hője szerint  $\Delta S$  lehet pozitív, ha  $Q > 0$  (kristály olvadása, folyadék forrása), vagy negatív ha  $Q < 0$  (kristályosodás, kondenzáció). Megrajzolhatjuk az entrópia függését a hőmérséklettől. Mivel ezen fázisátalakulások során a hőmérséklet nem változik, de az entrópia igen, ezért az entrópia hőmérséklettől való függésében a fázisátalakulási hőmérsékleteknél (olvadáspont és forráspont) szakadás figyelhető meg (10. ábra).



9. ábra: Az entrópia függése a hőmérséklettől

Az ábrán megfigyelhető, hogy az olvadásponton és forrásponton az entrópia szakadása együtt jár a molekuláris rendezettség jelentős megváltozásával. Megállapíthatjuk, hogy az állandó hőmérsékleten lejátszódó (fázis)átalakulás során az

<sup>1</sup> A termikus entrópia változás a hőkapacitás ismeretében meghatározható.

**entrópia a rendezetlenség növekedésével együtt nő.** A termodinamika II. főtétele, amely a folyamatok természetes irányát szabja meg összefüggésbe hozható az entrópia molekuláris rendezetlenséggel kapcsolatos változásával. **Azt mondhatjuk, hogy önként lejátszódó folyamatok során, nemcsak az entrópia növekszik, hanem a molekuláris rendezetlenség mértéke is.**

Herman Nernst német kutató különféle anyagok entrópiáját vizsgálta a hőmérséklet függvényében. Megállapította, hogy **tiszta kristályos anyagok entrópiája az abszolút zérus ponton nulla. Ez a termodinamika III. főtétele**, amelyet Planck elméleti következtetések alapján mondott ki. A harmadik főtétel lehetővé teszi **abszolút entrópia skála** bevezetését. Ugyanis  $T$  hőmérsékleten egy anyag entrópiája az entrópia hőmérséklet függéséből, valamint a **fázisátmenetekhez kapcsolódó konfigurációs entrópia** változásból meghatározható. A standardizált (298 K hőmérsékleten vett) abszolút entrópia értékek jól szemléltetik az entrópia és a molekuláris rendezettség kapcsolatát, ahogy azt a 2. Táblázat adatai mutatják.

2. Táblázat: Néhány anyag entrópiája 298 K hőmérsékleten  $J/molK$  egységben

szilárd anyagok		folyadékok		gázok	
C(gyémánt)	<b>2,4</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<b>173,3</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<b>269,3</b>
C(grafit)	<b>5,7</b>	H <sub>2</sub> O	<b>69,9</b>	H <sub>2</sub> O	<b>188,8</b>

Minél összetettebb egy molekula, annál nagyobb a standard entrópiája. Valamennyi anyag közül a gyémánthoz tartozik a legkisebb standard entrópia jelezvén a gyémánt igen szabályos, rendezett szerkezetét. Az is látszik, hogy a gáz halmazállapothoz ugyanazon hőmérsékleten a nagyobb entrópia tartozik, mint a folyadék és a szilárd halmazállapothoz.

Az entrópia statisztikus fizikai módszerekkel történő meghatározása abból indult ki, hogy ha egy rendszer mikroszkopikus állapotát a mechanika szemszögéből vizsgáljuk, akkor egy adott időpontbeli állapot-meghatározáshoz meg kellene adnunk minden egyes molekula hely- és impulzus- (vagy sebesség) koordinátáit. Az így meghatározott állapotot **mikroállapotnak** nevezzük. A mikroállapot időbeli változásának követése  $10^{23}$  nagyságrendjébe eső mozgásegyenlet megoldását jelentené. Még ha ismernénk is valamennyi részecskének a helyét, impulzusát valamint kölcsönhatásait egy adott időpillanatban, ilyen nagyszámú egyenletet akkor sem tudnánk megoldani. Más módon kell eljárni: **az igen sok atomot vagy molekulát tartalmazó rendszer** „áttekinthetetlen”

viselkedését **statisztikus módszerekkel írhatjuk le**. Ludwig Boltzmann zseniális gondolata abban állt, hogy bevezette a valószínűség fogalmát. Nem azt kérdezte, hogy az egyes molekulák ütközéseik során hogyan cserélnek impulzust és energiát, ehelyett azt kereste, hogy **egy adott állapot milyen valószínűséggel fordulhat elő**<sup>2</sup>. Bevezette a **termodinamikai valószínűség** fogalmát. A termodinamikai jelzőt azért tesszük ki, mert amíg a matematikai valószínűség maximális értéke 1, a termodinamikai valószínűség igen nagy szám. Boltzmann felismerte, hogy az **események természetes iránya** olyan, hogy a folyamat végén az egyensúlyi állapot **a legtöbbféleképpen megvalósítható állapot**. A folyamatok olyan irányban mennek önként végbe, amelyek során az egyes állapotok valószínűsége növekszik. Azon állapotok előfordulása a valószínűbb, amelyekhez nagyobb termodinamikai valószínűség tartozik. Egyensúlyban az összes lehetséges állapot közül a legvalószínűbbet észleljük. Ezzel a felismeréssel kapcsolatot talált az entrópia és a termodinamikai valószínűség között: **az entrópiát a mikroállapotok számának logaritmusaként is lehet definiálni**.

$$S = k_B \ln \Omega \quad (16)$$

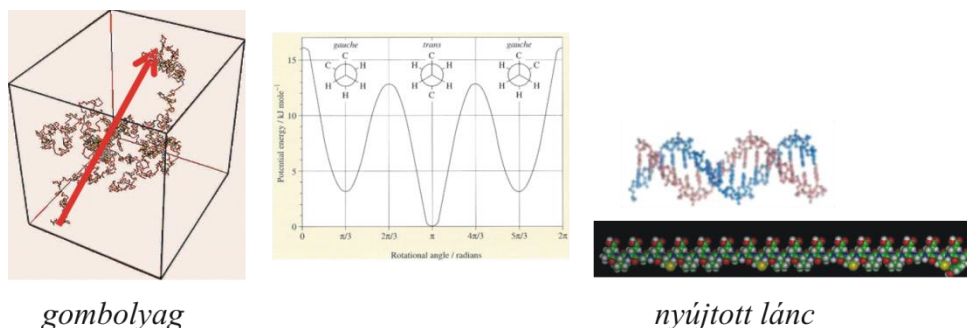
A  $k_B$  állandót a statisztikus fizika egyik megalapozója, Ludwig Boltzmann tiszteletére Boltzmann-állandónak nevezik. Értéke:  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ . A (16)-os Boltzmann összefüggés általános érvényű, így ez az alapvető összefüggés tetszőleges termodinamikai kölcsönhatás statisztikus leírására alkalmazható.

Egy termodinamikai rendszer állapotathatározókkal megadható állapotát **makroállapotnak** nevezzük. Az  $\Omega$  **termodinamikai valószínűség egy kiszemelt makroállapothoz tartozó mikroállapotok számával egyezik meg**. E két fogalmat az alábbi példával szemléltetjük. Tekintsünk egy hajlékony láncú makromolekulát. Ennek egy adott állapotú láncvég-távolsága jelenti a makroállapotot. A mikroállapotok száma pedig megfelel annak, hogy az adott láncvég-távolságot (makroállapotot) hányféle különböző térszerkezettel (konformációval) valósíthatjuk meg. Arra vagyunk kíváncsiak, hogy melyik makroállapothoz tartozik a legtöbb mikroállapot, azaz melyik térszerkezetnél a legnagyobb a konformációs entrópia. Tegyük fel, hogy polimerünk  $10^4$

---

<sup>2</sup> Pontosabban: hányféleképp valósulhat meg egy adott makroállapot (lásd a későbbi magyarázat).

számú szén atom kovalens kötésű vázából áll, amelyek mindegyike körül a szabad rotáció három stabil elfordulást tesz lehetővé. Ebben az esetben az összes rotációs lehetőség, a mikroállapotok száma:  $\Omega = 3^{10000}$ . Ez felel meg a legvalószínűbb egyensúlyi térszerkezetnek, a statisztikus gombolyagnak. Ehhez a (16)-os Boltzmann összefüggés alapján  $S_{konf} = 10^4 k_B T \ln 3$  nagyságú konformációs entrópia tartozik. Határozzuk meg a teljesen nyújtott polimerlánc konformációs entrópiáját. A teljes nyújtás feltétele, hogy minden egyes szén kötés körüli elforduláshoz azonos — a rotációs potenciális energia minimumához tartozó — szög-elfordulás tartozzon. Ebben az esetben a mikroállapotok száma:  $\Omega = 1^{10000}$ , a konformációs entrópia pedig  $S_{konf} = k_B T \ln 1 = 0$ . Ez persze nem azt jelenti, hogy a molekula teljes entrópiája is zérus, mert a konformációs entrópiát ki kell egészíteni a molekula egészére vonatkozó termikus entrópiával.

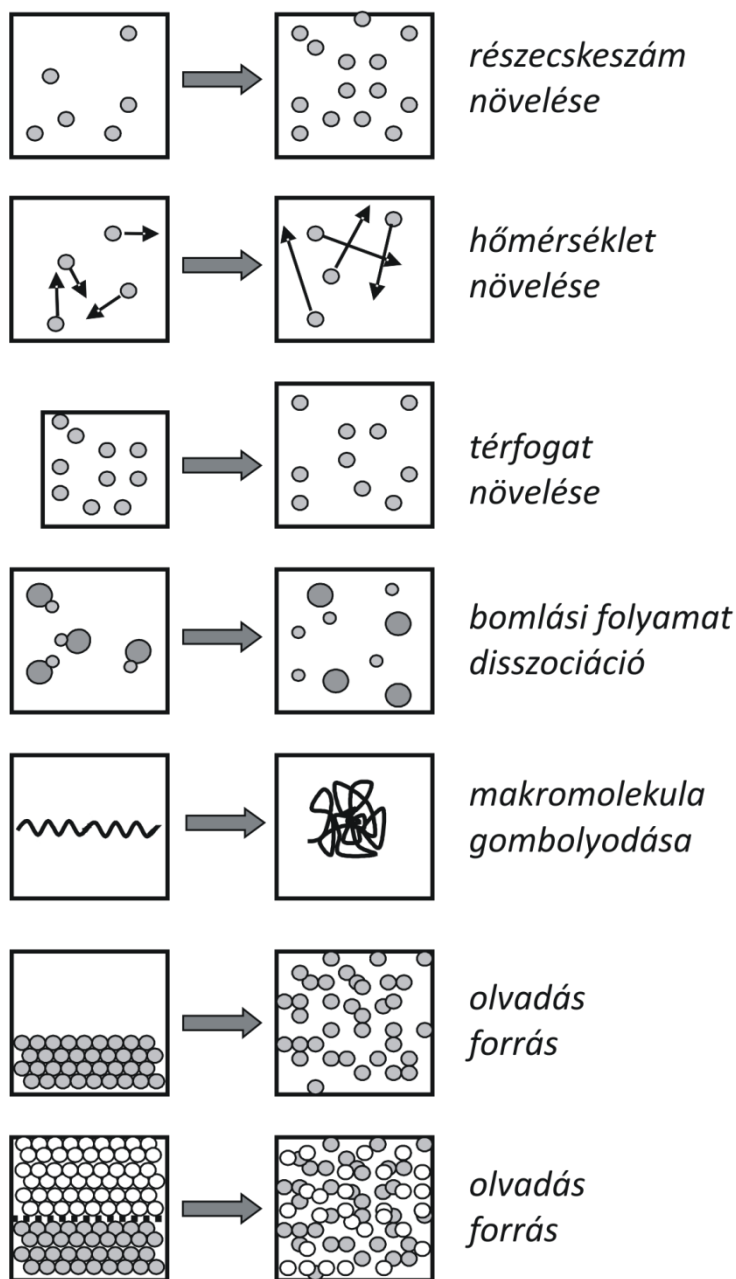


10. ábra: Makromolekulák hajlékonysága és konformációs entrópiája

Látjuk, hogy a legtöbb mikroállapot, azaz a legnagyobb konformációs entrópia a nyújtott láncnál lényegesen kisebb láncvég-távolsághoz tartozik. Ez a **termodinamika II. főtétele szerint azt jelenti, hogy a makromolekulák nyugalmi egyensúlyi állapotában a hálóláncok véletlenszerűen összezsavarodott gombolyag-szerű térszerkezetet vesznek fel.**

Az entrópia növekedés számos fizikai és kémiai folyamat velejárója. A 11. ábrán foglaljuk össze az entrópia növekedéssel járó tipikus folyamatokat.





11.ábra: Entrópia növekedéssel járó folyamatok

Az életfolyamatokról tudományos igénnyel beszélni sem lehet az entrópia mellőzésével. Még akkor sem, ha az evolúció elmélete, amely a fejlődés, a növekvő rend és komplexitás folyamatát tartja meghatározónak, **látszólag** teljes mértékben ellentmond a II. főtételnek. A termodinamika II. főtétele szerint a világegyetemben a dolgok úgy változnak, hogy a magára hagyott rendszer a rendezettből a rendezetlen felé halad. Az entrópia minden anyagi rendszerre kiterjedő törvénye alapján az idő múlásával minden egyre rendezetlenebbé válik. Ezzel szöges ellentétben állnak **az**

**élett folyamatok**, amelyek (részben) **az életre jellemző entrópia csökkentő folyamatok összességéből állnak**. A látszólagos ellentmondás feloldása a nem egyensúlyi termodinamika keretein belül tárgyalható.

## 7. KÖRNYEZETI HATÁSOK

A 2. fejezetben megállapítottuk, hogy **elszigetelt rendszer** és környezete között **sem energia- sem anyag-átadás** nem megengedett; az elszigetelt rendszer belső energiája állandó. Kijelenthetjük tehát, hogy **elszigetelt rendszer belső energiájának hasznosítása a környezet számára lehetetlen**. Bio-termodinamikai rendszerekre vonatkoztatva ez azt jelenti, hogy **az élő sejt sem létezhet elszigetelt rendszerként**. A környezet, pontosabban a **termodinamikai rendszer és a környezete között lehetséges kölcsönhatás jelentősen befolyásolja a rendelkezésre álló belső energia hasznosítható részét**. Gondoljunk például arra, hogy egyes esetekben a rendszer hőmérsékletének állandó értéken tartása (izoterm körülmények) csak a rendszer és a környezete közti energia-csere révén valósulhat meg. Ez azt jelenti, hogy **nem a teljes belső energia**, hanem annak **csak egy része** hasznosítható. Ezen utóbbi kijelentést az állandó nyomású környezet példáján mutatjuk be. Ha például luftballonba<sup>1</sup> zárt levegőt melegítünk, akkor az ehhez szükséges  $Q$  nagyságú hőnek nem a teljes egésze fordítódik a luftballonba zárt levegő belső energiájának, és így hőmérsékletének növelésére, mivel a gáz térfogata is növekszik<sup>2</sup>. Ezért a rendszerbe juttatott  $Q$  nagyságú hő már nemcsak a hőmérséklet növelésére, hanem ennek egy,  $-p\Delta V$  nagyságú, része térfogati munkára fordítódik. Így állandó nyomáson a  $Q$  nagyságú hővel bejuttatott energia kisebb hőmérséklet növekedést idéz elő, mintha a térfogatot állandó értéken tartanánk. Az eltérés annál nagyobb, minél jelentősebb a térfogatváltozás. Szilárd testeknél és folyadékoknál ez viszonylag kicsi, de gázoknál igen jelentős.

A mindennapi gyakorlatban többnyire olyan zárt és nyílt rendszerekkel dolgozunk, amelyek a környezettel hőt, mechanikai energiát és anyagot cserélhetnek. A továbbiakban a részletek ismertetése nélkül megadjuk azokat a termodinamikai függvényeket, amelyekkel izobár, izoterm és izoterm-izobár rendszerek tulajdonságait jellemezhetjük. Ezek mindegyike más-más, állandó környezeti paraméter(ek) mellett írják le a vizsgált rendszer és környezete közötti energiacserét. **A belső energia helyett, annak a 3. táblázatban megadott transzformált függvényével jellemezhetjük a rendszer belső energiájának hasznosítható részét.**

---

<sup>1</sup> Tételezzük fel, hogy a luftballon anyagának tágításához nem szükséges energia-befektetés!

<sup>2</sup> Az egyetemes gáztörvény  $pV = n \cdot RT$

- **Állandó  $p$**  nyomású környezettel mechanikai kapcsolatban lévő termodinamikai rendszer teljes energiáját  **$H$** -val jelöljük és **entalpiának** nevezzük

$$H = U + pV \quad (17)$$

Az entalpia megváltozása a következő:

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta p \quad (18)$$

A fenti összefüggésből kiolvasható, hogy **állandó nyomású környezetben** ( $\Delta p = 0$ ) **a termikus kölcsönhatásokkal kapcsolatos hő** ( $Q = T\Delta S$ ) **az entalpia megváltozása**  $\Delta H_p = T\Delta S = Q$  adja meg. Kalorimetriás vizsgálatoknál már nem hőről, hanem az entalpiáról beszélnek. Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy az entalpia a belső energiának izobár körülmények között, hő formájában hasznosítható része. Másképpen is fogalmazhatunk: **zárt rendszerrel állandó nyomáson közölt, vagy abból elvont hő a rendszer entalpiaváltozásával** egyenlő. A közölt hő az entalpiát növeli, az elvont hő pedig csökkenti. Ennek mértékét hőkapacitásnak vagy fajhőnek nevezzük.

- Az **állandó  $T$**  hőmérsékletű környezettel termikus kapcsolatban lévő termodinamikai test teljes energiáját  **$F$** -el jelöljük és **szabadenergiának** nevezzük

$$F = U - TS \quad (19)$$

Megadhatjuk a szabadenergia megváltozásának differenciális alakját is.

$$\Delta F = -p\Delta V - S\Delta T \quad (20)$$

A fenti összefüggésből kiolvasható, hogy **állandó hőmérsékletű környezetben** ( $\Delta T = 0$ ) **a szabadenergia a termodinamikai rendszer belső energiájának izoterm munkavégzéssel** ( $\Delta F_T = -p\Delta V$ ) **hasznosítható része**. Az előző összefüggés alkalmazható pl. gumiszál deformációjánál a mechanikai kölcsönhatás leírására is: ekkor a szabadenergia megváltozása<sup>3</sup> a mechanikai munkát adja meg. Ebben az esetben felírhatjuk, hogy  $\Delta F_T = -f\Delta r$ , ahol  $f$  az erőt,  $\Delta r$  pedig az elmozdulást jelenti.

- Az **állandó  $T$**  hőmérsékletű és  **$p$**  nyomású környezettel kapcsolatban lévő termodinamikai test teljes energiáját  **$G$** -vel jelöljük és **szabadentalpiának** nevezzük

---

<sup>3</sup> Feltételezve, hogy a megnyúlás olyan kicsiny, hogy a gumiszál keresztmetszete nem változik:  $\Delta V = A \cdot \Delta r$  és így  $f = p \cdot A$ .

$$G = H - TS + \sum_i \mu_i n_i \quad (21)$$

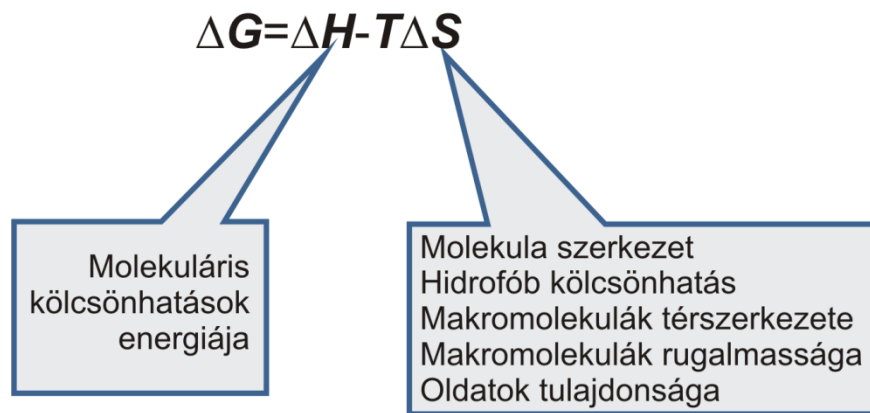
ahol a  $\sum_i \mu_i n_i$  összeg a kémiai reakciók energiáját veszi figyelembe. Megadhatjuk a szabadentalpia differenciális alakját:

$$\Delta G = -S\Delta T - V\Delta p + \sum_i \mu_i \Delta n_i \quad (22)$$

A fenti összefüggésből kiolvasható, hogy **állandó hőmérsékletű és nyomású** környezetben ( $\Delta T = 0$ ) és ( $\Delta p = 0$ ) **a szabadentalpia a termodinamikai rendszer belső energiájának kémiai reakcióval  $\Delta G_{T,p} = \sum_i \mu_i \Delta n_i$  hasznosítható része**. Ha nincs kémiai reakció, akkor a szabadentalpia megváltozására írhatjuk, hogy

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (23)$$

A fenti termodinamikai összefüggést akkor használjuk, ha vizsgálatainkat állandó nyomású és állandó hőmérsékletű környezetben végezzük. Ennek **első tagja** a  $\Delta H$  **entalpiaváltozás**, a **folyamat energetikájával**, a **második tag**, a hőmérséklet és az entrópia változásának szorzata ( $T\Delta S$ ), amely a folyamat során bekövetkező **rendeződési jelenségekkel** kapcsolatos.



13. ábra: Izoterm-izobár rendszerben lejátszódó fizikai változások leírásakor alapvető jelentőségű a szabadentalpia megváltozása.

**A szabadentalpia változásának irányát az entalpia- és az entrópia tag vetélkedése szabja meg.** Ebben a **hőmérsékletnek meghatározó szerepe** van. Az entrópia változás hatását a hőmérséklet nagyítja vagy kicsinyíti. **Alacsony hőmérsékleten az energetikai kölcsönhatások dominálnak (pl. kristályokban rendezetten helyezkednek el a**

**molekulák), míg magas hőmérsékleten a szabadentalpia változásban az entrópiaváltozás dominanciája érvényesül, ami a kevésbé rendezett állapot kialakulásának kedvez.** Mindig a hőmérséklet dönti el, hogy melyik mennyiség hatása érvényesül. A 3. táblázatban szereplő termodinamikai potenciálfüggvények mind állapotfüggvények és additívak, de az entrópiához hasonlóan nem megmaradó mennyiségek.

**3. Táblázat:** A termodinamikai környezet és a belső energia transzformált függvényei<sup>4</sup>

környezet	karakterisztikus függvény és változói	a transzformált függvény neve	a transzformált függvény definíciója
elszigetelt	$S(U, V, n)$	entrópia	
zárt	$U(S, V, n)$	belső energia	$U = TS - pV + \sum_i \mu_i dn_i$
izobár	$H(S, p, n)$	entalpia	$H = U + pV$
izoterm	$F(T, V, n)$	szabadenergia	$F = U - TS$
izoterm—izobár	$G(T, p, n)$	szabadentalpia	$G = H - TS$

<sup>4</sup> A belső energiát *hagyományosan* — ezt a konvenciót követi ez a jegyzet is — **U**-val jelölik, amit a Biofizika tankönyv **E**-vel jelöl.

## 8. A FOLYAMATOK IRÁNYA ÉS A TERMODINAMIKAI EGYENSÚLY

Elszigetelt rendszer esetén a termodinamika II. főtétele megmutatja az önként lejátszódó folyamatok irányát. Mit mondhatunk, ha a vizsgálatainkat nem elszigetelt rendszerben, hanem más környezetben vizsgáljuk? Azt nem mondhatjuk, hogy a folyamatok a belső energia csökkenés irányába mennek, hiszen számtalan olyan folyamat van, ami nem jár energiaváltozással, ennek ellenére ezek a folyamatok külső kényszer nélkül, önként lejátszódnak. Olyan esetről is beszélhetünk, hogy a változást a belső energia növekedése kíséri. Erre jó példa a jég olvadása.  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérséklet közelében a víz belső energiája nagyobb, mint a jégé, ennek ellenére az  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletű jég légköri nyomáson spontán megolvad. Az olvadást  $\Delta U_m = +4,2\text{ kJ/mol}$  belsőenergia növekedés kíséri.

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, hogy ***mi az energetikai feltétele (hajtóereje) a nyílt rendszerekben lejátszódó folyamatoknak.*** Mindennapi tapasztalatból tudjuk, hogy nem egyensúlyi rendszerekben olyan folyamatok indulnak el, amelyek során az intenzív jellegű mennyiségek kiegyenlítődsre törekszenek. Ez a kiegyenlítődsi folyamat addig tart, amíg be nem áll az egyensúly, ami az intenzív állapotjelzők térbeli azonosságával (homogenitásával) is leírható. Az 5. fejezetben láttuk, hogy elszigetelt rendszerben, eltérő hőmérsékletű testek közötti hőmérséklet kiegyenlítőds, az entrópia növekedését idézi elő. Vizsgáljuk meg, hogy mi történik izoterm rendszerben nyomás-kiegyenlítődsi folyamatnál. **A Hiba! A hivatkozási forrás nem található.** fejezetben tárgyaltuk, hogy állandó hőmérsékletű környezetben a belső energia hasznosítható része a szabadenergia.

Tekintsük két állandó hőmérsékletű termodinamikai test mechanikai kölcsönhatását, az össztérfogat állandósága mellett. A termodinamikai rendszer szabadenergia-változása a kölcsönható testek szabadenergia-változásainak összegeként adható meg:

$$\Delta F_T = \Delta F_1 + \Delta F_2 \quad (24)$$

ahol az 1-es és a 2-es index a kölcsönható rendszerek állapothatározóira utal. Ha az 1-es rendszer nyomása  $p_1$ , a 2-esé pedig  $p_2$ , akkor a (20)-as és a (24)-es összefüggések alapján írhatjuk, hogy izoterm körülmények között a rendszer teljes szabadenergiájának a megváltozása:

$$\Delta F_T = -p_1 \Delta V_1 - p_2 \Delta V_2 \quad (25)$$

Mivel az össztérfogat állandó  $\Delta(V_1 + V_2) = 0$ , ebből következik, hogy  $\Delta V_1 = -\Delta V_2$ , és

$$\Delta F_T = (p_1 - p_2)\Delta V_2 \quad (26)$$

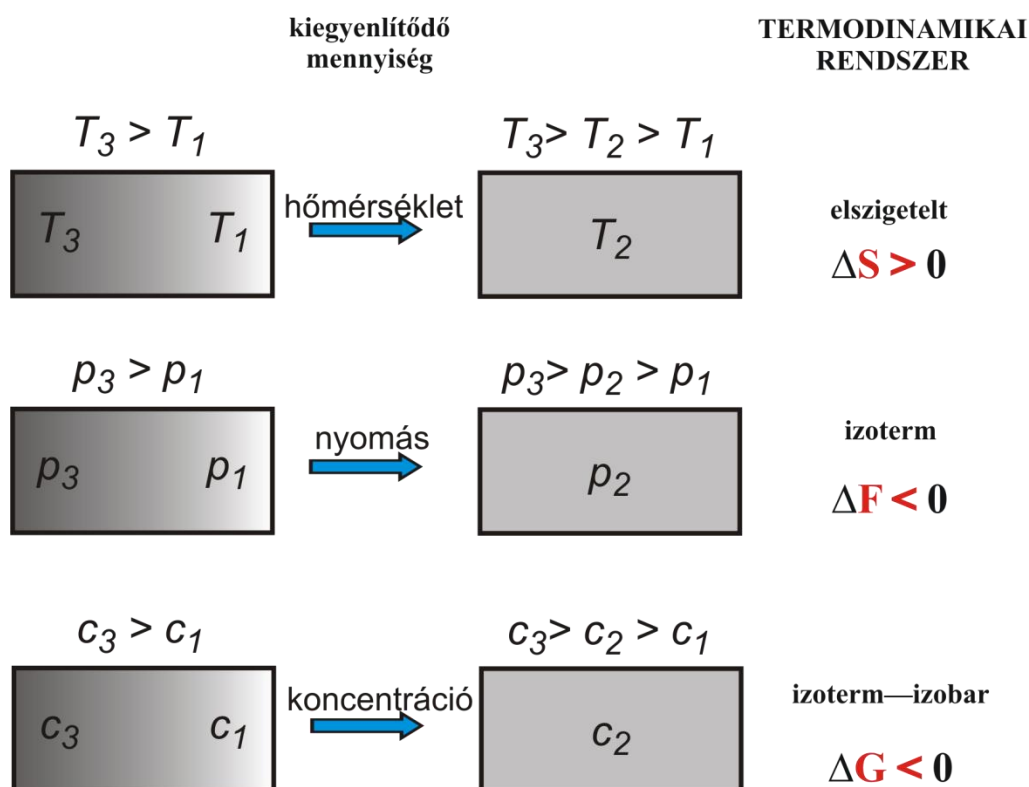
A következő lehetőségeket különböztethetjük meg:

ha $p_1 - p_2 > 0$	akkor $\Delta V_2 < 0$	és így $\Delta F_T < 0$
ha $p_1 - p_2 < 0$	akkor $\Delta V_2 > 0$	és így $\Delta F_T < 0$
ha $p_1 - p_2 = 0$	akkor $\Delta V_2 = 0$	és így $\Delta F_T = 0$

A fentiek alapján belátható, hogy **állandó hőmérsékletű nyomás-kiegyenlítődési folyamat a szabadenergia csökkenésével jár együtt**. Ez a csökkenés a termodinamikai egyensúly eléréséig tart, amikor már a nyomások kiegyenlítődnek. Ekkor a szabadenergiának minimuma van  $\Delta F_T = 0$ . Láthatjuk, hogy állandó hőmérsékletű rendszernél az entrópia iránymutató szerepét a szabadenergia veszi át. Ha termodinamikai testek kölcsönhatásait állandó hőmérsékletű és nyomású környezetben vizsgáljuk, akkor a belső energia hasznosítható részét a szabadentalpia megváltozása adja meg (lásd **Hiba! A hivatkozási forrás nem található.** fejezet). Izoterm-izobár folyamatok során a szabadentalpia csökken  $\Delta G_{T,p} < 0$ , amíg el nem éri az egyensúlyhoz tartozó minimális értéket ( $\Delta G_{T,p} = 0$ ).

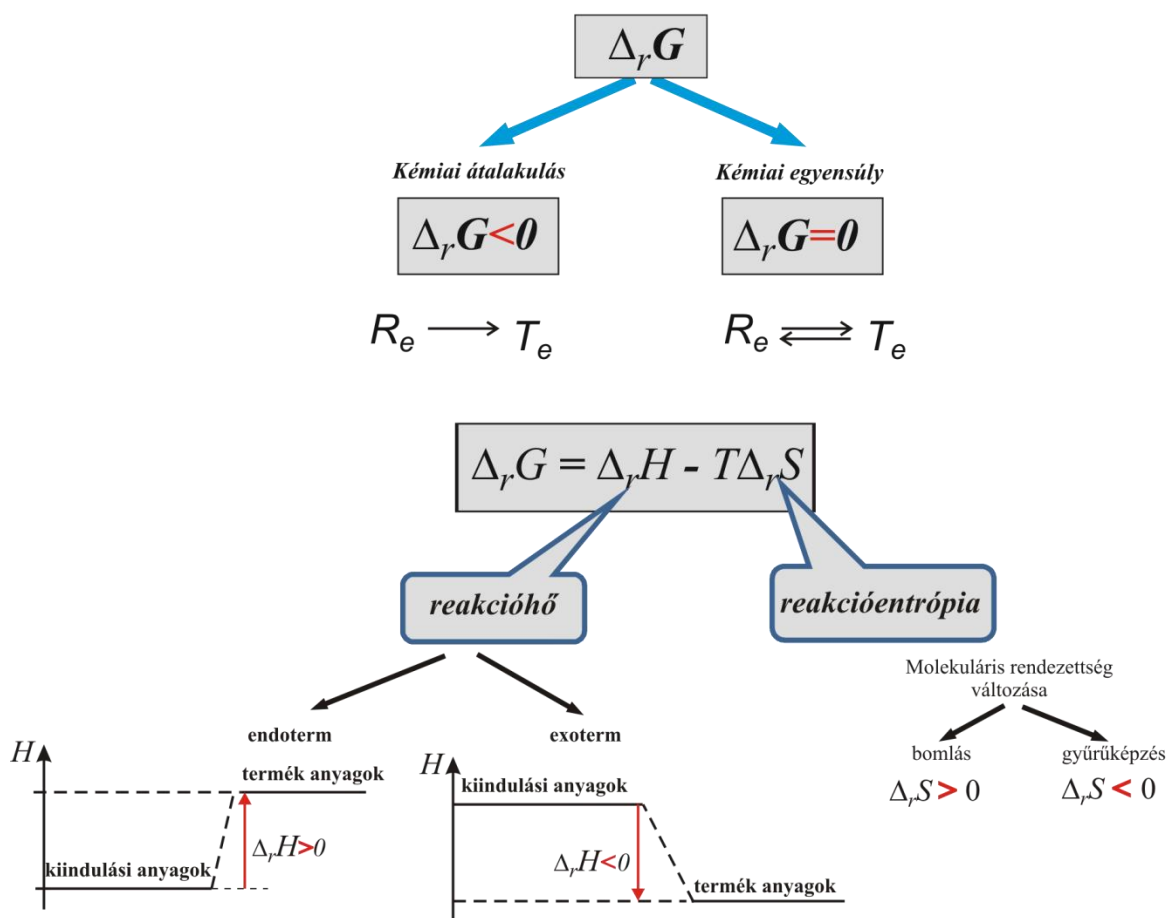
Az eddigiek összefoglalásaként megállapíthatjuk, hogy az önként lejátszódó folyamatok végbemenetelének és egyensúlyának termodinamikai feltételeit — a környezeti hatásoktól függően — más és más termodinamikai mennyiséggel jellemezhetjük. A 3. Táblázatban foglaltuk össze a környezeti hatásokra jellemző legfontosabb termodinamikai függvényeket. A 14. ábra mutatja, hogy elszigetelt, izoterm, valamint izoterm-izobár rendszerekben melyik termodinamikai függvény változása adja meg a folyamatok természetes irányát. **Elszigetelt rendszerben az entrópia növekedése, míg izoterm valamint izoterm-izobár rendszerben a szabadenergia ill. a szabadentalpia csökkenése mutatja a folyamatok önként lezajló, természetes irányát.**





14. ábra: Kiegyenlítődési folyamatok eltérő környezetben, valamint a hajtóerő.

A szabadentalpia megváltozása kémiai folyamatok és egyensúlyok jellemzésében is fontos szerepet játszik. Kapcsolata az egyensúlyi állandóval lehetővé teszi kémiai folyamat irányának befolyásolását. ***Kémiai reakció lejátszódásának termodinamikai feltétele az, hogy a termékek ( $T_e$ ) szabadentalpiájának összege kisebb legyen, mint a reaktánsok ( $R_e$ ) szabadentalpiájának összege, azaz a reakció szabadentalpiája  $\Delta_r G$  negatív legyen.***



15. ábra: Kémiai reakciók irányának és egyensúlyának kapcsolata a reakció lefolyásának szabadentalpia változásával, a reakció-szabadentalpiával ( $\Delta_r G$ ).