

ORVOSI FIZIKAI KÉMIA

I. BIOFIZIKAI TERMODINAMIKA

AZ ENERGIA BIOLÓGIAI HASZNOSÍTÁSÁNAK TUDOMÁNYA

Oktatási segédanyag

Zrínyi Miklós
mikloszrinyi@gmail.com

ÁOK Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet
Nanokémiai Kutatócsoport



entropy

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 optimálisához 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 játszik kulcsszerepet. 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 modern orvostudományban ma már napi szinten használnak mágneses és elektromos tereket, ezek kölcsönhatásai is tárgyalhatók a termodinamika törvényei alapján.

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 igényvel beszélni, csak a termodinamika fogalmaival lehet. Ezek között az egyik meghatározó mennyiség a **belső energia** és az **entrópia**, amelyeknek ismerete számtalan molekuláris élettani folyamat, megértéséhez elengedhetetlen.

A XX. 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 eredményes munkájához elengedhetetlenül szükséges a fizika és a kémia speciális fejezeteinek az eddigieknél sokkal mélyebb elsajátítása.

A fizika és a 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 megszületésében az energia hasznosítására vonatkozó kezdeti törekvések játszottak alapvető szerepet. A gőzgép megalkotása (T. Newcomen, 1712 és J. Watt, 1763) 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. 1781-ben Antoine Lavoisier és Pierre Simon de Laplace (francia tudósok) élő állatok (guineai malacok) életfolyamatait vizsgálták termikusan elszigetelt térben. A keletkező hőt jégtablák megolvadásából képződő víz mennyiségéből határozták meg¹. Ezt összevetve az állatok kilégzéséből származó széndioxiddal, megállapították, hogy a táplálékok „lassú elégetése” termeli a hőt, valamint a széndioxidot és a vizet. Egy évszázaddal később a német orvos fiziológus, Max Rubner megismételte Lavoisier kísérleteit kutyákkal és megállapította, hogy a hő és a kilélegzett gázok a zsír és a fehérjék „égéstermékei”. Elsőként fogalmazta meg, hogy a termodinamika törvényei alkalmazhatók élő rendszer változásainak leírására. Lothar Mayer, a német hajóorvos megfigyelte, hogy a tengerészek vére a trópusokon pirosabb, mint a zordabb időjárású helyeken. Ebből arra a következtetésre jutott, hogy az életműködéshez szükséges hőt a kisebb mérvű oxidációs folyamatok helyett, a magasabb hőmérsékletű trópusi környezet biztosítja. A vér színének megváltozása jutatta el őt az energia-megmaradás törvényének kezdeti megfogalmazásához.

A termodinamika szemléletmódjában, a fejlődése során a kezdetekben a hő jelenségekre vonatkozó, tudományban a nevet adó fogalom, a hő (termo), fokozatosan háttérbe szorult. A termodinamika mára már az igen változatos fizikai és kémiai energetikai kölcsönhatások folytán fellépő egyensúlyok és folyamatok általános tudományává vált. Fő feladata a változások irányának, mozgató erőinek, és befolyásoló tényezőinek a felderítése. Nem tesz különbséget aszerint, hogy a vizsgált rendszer az élettelen természet, vagy az élővilág része. Törvényei túlmutatnak a fizikán és a kémián, általánosíthatók nem csak a biológiai-, de társadalmi-, gazdasági-, pénzügyi- és egyéb

¹ A megolvadt víz mennyisége, valamint a a jég olvadáshőjének ismeretében határozták meg a felszabaduló hőt.

rendszerekre is. Törvényei, (főként a termodinamika első és második főtétele) korlátokat szabnak a lehetséges változásoknak.

A klasszikus termodinamika (amit **egyensúlyi termodinamikának**, vagy termosztatikának is neveznek) az idő, mint változó mellőzésével tárgyalja az eseményeket.. A nem-egyensúlyi termodinamika (**amit irreverzibilis termodinamikának** is neveznek) a folyamatok idő-függését is tárgyalja.

A termodinamika eszköztárát eredményesen alkalmazhatjuk biológiai rendszerekre is. Ezt megtehetjük annak ellenére, hogy igen nagy a különbség a technikai anyagok és a biológia anyagai között. A kémiai összetételt tekintve, míg a technikai anyagokban szinte a teljes periódusos rendszer elemei előfordulnak, addig az élő anyag elemeinek döntő hányadát a szén képezi. Valamennyi elem közül a szén az egyetlen, melynek atomjai korlátlan számban kapcsolódhatnak közvetlenül egymással, a létrejövő molekulák stabilitásának csökkenése nélkül. Mivel a C-C kötés energiája a legnagyobb (345 kJ/mol), így ez a kötés a legstabilabb. A szénen kívül a biológiai anyagok jelentős mennyiségben tartalmaznak nitrogént, oxigént, hidrogént, kalciumot, foszfort, ként, klórt és nátriumot². Nem csak az összetételben van különbség, hanem a megjelenési formában is. 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 (homeosztázis), annak változásaira gyorsan reagál. A technikában használt anyagok túlnyomó részét pedig passzív környezeti kapcsolat jellemzi. Lényeges különbség van még a termikus tulajdonságokban. Míg a technikai anyagok igen széles hőmérséklet tartományban stabilak, addig a humán biológiai anyagok termikus stabilitása erősen korlátozódik a 0 – 42 C° tartományra. Leszámítva néhány extrémofil élőlényt, 0 C° alatt a szövetekben lévő víz kifagy és a képződő jégkristályok rombolják a szöveti struktúrát. 42 C° hőmérséklet közelében a fehérjék denaturálódnak és ezzel elvesztik biológiai funkcióikat. A biológiai anyagok hierarchikus szerkezete, valamint önreprodukáló képessége is megkülönbözteti a technikai anyagoktól.

A termodinamika elmélete három tapasztalati megfigyelésen, ún. **főtételen** nyugszik. Az első és második főtétel korlátokat szab a lehetséges változásoknak, valamint irányt szab a spontán folyamatoknak. Az első főtétel szerint nem teremthetünk energiát a semmiből, legfeljebb az egyik megjelenési formáját alakíthatjuk át egy másikba. A második

² Egy átlagos emberi test száraz tömegre számított elemi összetétele: 3/5 rész szén, 1/10 nitrogén, 1/10 oxigén, 1/20 hidrogén, 1/20 kalcium, 1/40 foszfor, 1/100 kálium, 1/100 nátrium.

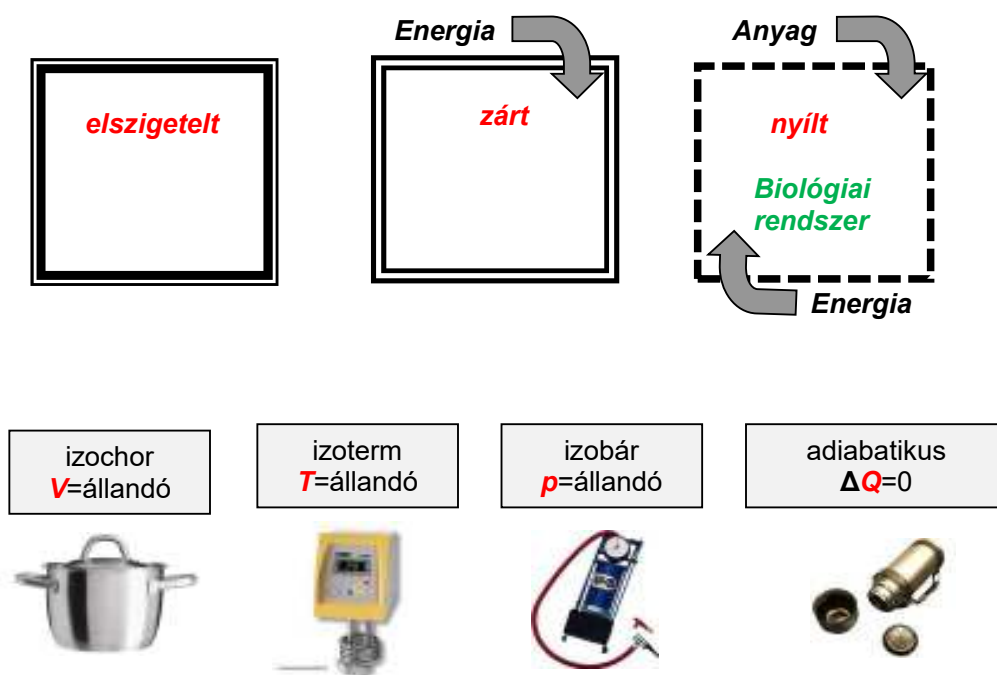
főtétel pedig igen sok természeti folyamat megfordíthatatlan voltát fogalmazza meg. Sem az első, sem pedig a második főtétel nem bizonyítható, érvényességükről nagyszámú tapasztalat győz meg bennünket. Érdekes megemlíteni a két főtétel alkalmazhatóságában megmutatkozó különbséget is. Míg az első főtétel egyaránt alkalmazható makroszkópos testekre valamint a mikrovilág atomjaira és molekuláira, a második főtétel csak a részecskék nagy sokaságára érvényes, egyedi molekulákra vagy részecskékre meg sem fogalmazható.

A termodinamika az energia hasznosításával foglalkozó tudomány. A hasznosítás minden esetben abból áll, hogy az energiát egyik megjelenési formából egy másik formába alakítjuk át³. Az embernek gépekre van szüksége, ezért tudnia kell, hogyan állítható elő a mozgás: dugattyúk mozgatása, kerekek forgatása, sugárhajtóművek működtetése. A mozgatáshoz energia kell. Sokféle mesterséges energia átalakító rendszerrel találkozunk, mivel számos útját ismerjük annak, hogyan használhatjuk a hőt, a fényt, az elektromosságot, a nukleáris magerőket, a tüzelőanyagokat stb. mozgási energia előállítására. Meglepő azonban, hogy ezek között nincs olyan, amely a kémiai vagy fizikai-kémiai kölcsönhatások energiáját – az izomhoz hasonlóan – közvetlenül alakítaná át mechanikai energiává. Az élő szervezetben jóval kevesebb eltérő típusú, energiafelhasználással járó folyamat játszódik le. Ennek ellenére a technikai és biológiai folyamatok energia hasznosítására vonatkozó termodinamikai törvények általános érvényűek. A termodinamika törvényei nem alkalmazhatók egyedi molekulákra, csak igen nagyszámú molekulák halmazára.

³ Pl. a hő, munka, kémiai munka stb. nem energia fajták, hanem energia-átalakulási formák.

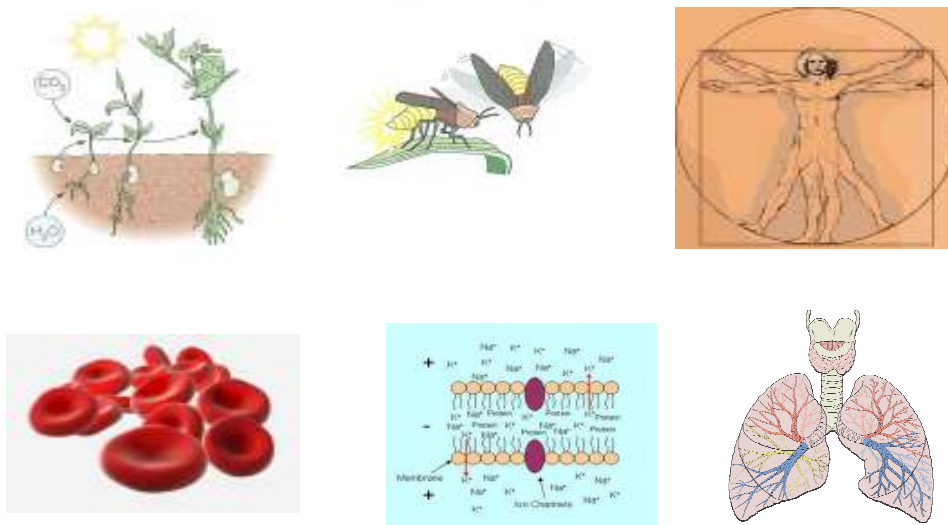
1.1 A TERMODINAMIKAI RENDSZER

A termodinamikai összefüggéseket az 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 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. **Zárt** a rendszer, ha a határfelülete az energiát átengedi, az anyagot pedig nem. **Nyílt** a rendszer, ha határán anyag és energia átmenet megengedett. Az 1. ábrán mutatjuk be a termodinamika rendszerek típusait.



1 **ábra:** Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján

A környezeti kapcsolat alapján, célszerű megkülönböztetni **izoterm (állandó hőmérsékletű)**, **izobár** (állandó nyomású), valamint **izochor** (állandó térfogatú) rendszereket (1. 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 meg⁴. A mindennapi gyakorlatban többnyire olyan nyílt rendszerekkel dolgozunk, amelyek a környezettel, hőt, mechanikai energiát és anyagot cserélhetnek.

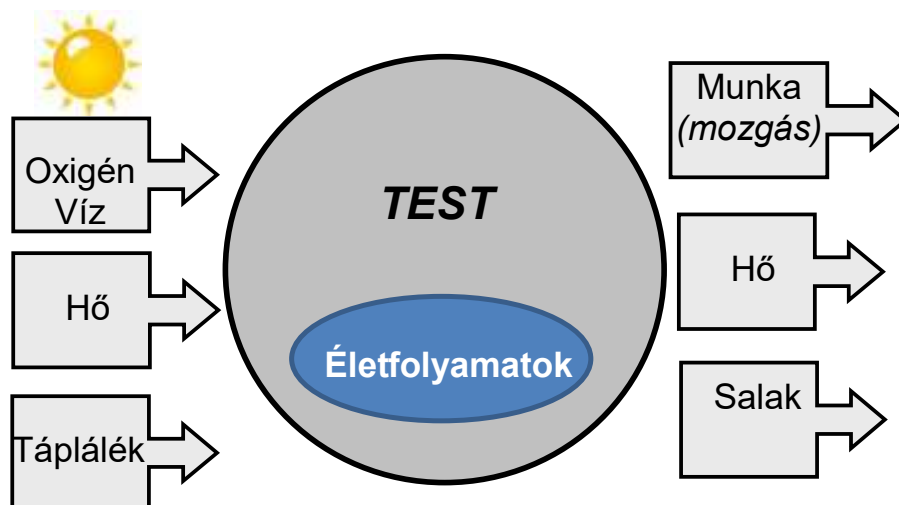


2. ábra: Néhány biológiai termodinamikai rendszer

⁴ Gondoljunk például arra, amikor exoterm kémiai reakció hőjét el kell vezetni a rendszerből.

A termodinamikai rendszer mérete igen széles határok között változhat (2. ábra), kiterjed minden élőlényre, a makroszkopikus testektől az egysejtűekig. A föld, mint makroszkopikus rendszer zártnak tekinthető, mert a napsugárzás energiáját képes felvenni, annak egy részét hasznosítani és egy másik részét visszasugározni (eltekintünk a meteorok időnkénti becsapódásától). A sejtek anyagcseréjük miatt nyílt rendszerek.

A termodinamikai rendszer állapotát egyértelműen meghatározó mennyiségeket két nagy csoportra oszthatjuk. Beszélhetünk **extenzív** és **intenzív** jellegű mennyiségekről. Az **extenzívek** függnak a rendszer nagyságától (kiterjedtségétől, méretétől) és **additívak** és többségük megmaradó mennyiség⁵. Extenzív mennyiség pl. a tömeg, az energia, és a töltés mennyisége. Ha rendszert részekre osztjuk fel, akkor az extenzív mennyiségek összeadódnak. Az **intenzív mennyiségek nem függenek a rendszer méretétől és nem additívak**. Intenzív mennyiség például a hőmérséklet, a nyomás, az elektromos potenciál. A kémiai kölcsönhatáshoz tartozó intenzív mennyiség a kémiai potenciál, amit sok esetben helyettesíthetünk a komponensek koncentrációjával. Ha a rendszert részekre osztjuk fel, akkor az intenzív mennyiségek értéke nem változik meg. Az intenzív mennyiségeknek fontos szerepe van a termodinamikai egyensúly jellemzésében. Termodinamikai egyensúlyról ugyanis akkor beszélünk, ha a vizsgált rendszerben az 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 fokozatosan csökken és megindul az extenzív jellegű mennyiségek áramlása. Például eltérő hőmérsékletű helyek között kialakuló hőmérséklet-kiegyenlítődési folyamat során energiaáram lép fel, az energia (hő formában) áramlik a melegebb helyről a hidegebb irányába. Ennek következtében a hőmérséklet különbség fokozatosan csökken, majd megszűnik, amikor elérjük az egyensúlyi állapotot. Egyensúlyban a hőmérséklet a rendszer minden pontjában azonos. Ugyanez mondható el a többi intenzív mennyiség (nyomás és a koncentráció) térbeli eloszlásáról is. 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. Az élő anyag termodinamikai rendszerét sematikusán a 3. ábra mutatja.



3.ábra: Energia- és anyagáram a biológiai termodinamikai rendszerben

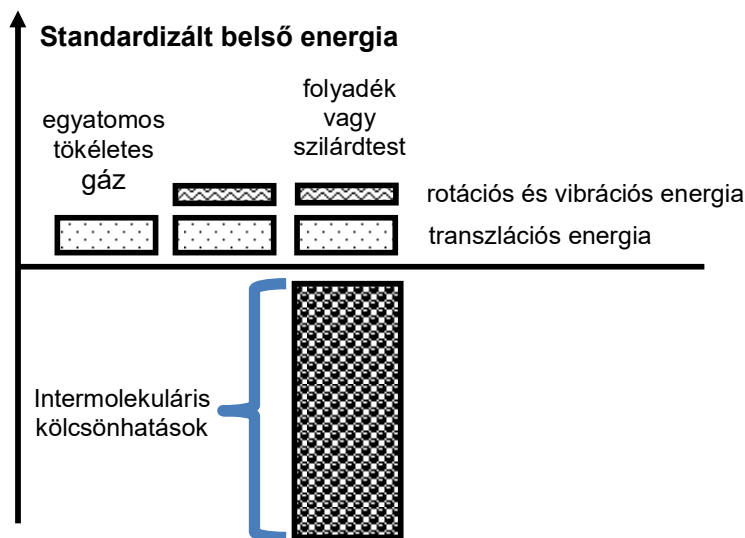
A termodinamikában gyakran használt fogalom az **univerzum**. Ennek termodinamikai jelentése gyökeresen különbözik a csillagászati jelentéstől. A termodinamikában a vizsgált objektum és a környezete együttesét akkor nevezzük termodinamikai univerzumnak, ha ennek kiterjedése olyan nagy, hogy kizár minden lehetséges külső hatást, azaz az univerzum egy önkényesen definiált elszigetelt rendszer. Ennek jelentőségét majd az entrópia bevezetése után, a 1.10 fejezet látjuk.

1.2 A BELSŐ ENERGIA

A belső energia a molekulák kémiai szerkezetétől függő molekuláris kinetikus és kölcsönhatási energiákból tevődik össze (4. ábra). 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! A 4. ábra mutatja, hogy a belső energia milyen részekből tevődik össze. Általában igaz, hogy kondenzált rendszereknél (szilárd testeknél és folyadékoknál) a belső energia nagy részét a kölcsönhatási energiák teszik ki. **A belső energia extenzív mennyiség. Egy összetett rendszer belső energiája a rendszert alkotó részek belső energiáinak összege.** Mivel belső energia a molekuláris kinetikus energiákat is magában foglalja, ezért a hőmérséklet növelésével növekszik. **A belső**

⁵ Később az entrópia kapcsán látni fogjuk, hogy több olyan termodinamikai mennyiség is van, amely bár extenzív jellegű, ennek ellenére mégsem megmaradó.

energia abszolút értékét nem ismerjük, csak annak ΔU megváltozásáról beszélhetünk. Ennek nagyságát kísérletekkel meghatározhatjuk. A **fajhő**⁶, (vagy annak moláris értéke a moláris hőkapacitás) az anyagok energiáróló képességét jellemzi. Minél nagyobb egy test fajhője, annál több (hő)energia szükséges hőmérsékletének megváltoztatásához, és ennek megfelelően annál több energiával növekszik melegítés hatására a belső energiája.



4. ábra: A belső energiát meghatározó molekuláris kinetikai és kölcsönhatási energiák sematikus ábrája⁷.

Ez a növekedés a molekuláris kinetikus energiák és a kölcsönhatási (potenciális) energiák megváltozásában mutatkozik meg. dT hőmérséklet változás hatására bekövetkező dU_T belső energia változást a következő összefüggés írja le:

$$dQ = dU_T = C m dT \quad (1)$$

ahol C jelenti a fajhőt és m az anyag tömegét. A víz fajhője például $4,16 \text{ kJ} / \text{kg}^\circ\text{C}$, ami azt jelenti, hogy 1 kg víz hőmérsékletének 1°C -al való emeléséhez $4,16 \text{ kJ}$ energia szükséges. Az emberi testnek, bár nagy mennyiségű vizet tartalmaz átlagos fajhője kisebb: $3,5 \text{ kJ} / \text{kg}^\circ\text{C}$. Ez azt jelenti, ha nem vesszük számításba a környezettel kapcsolatos hő veszteséget, akkor egy 75 kg tömegű ember test hőmérsékletének 1°C -al

⁶ A fajhő megmutatja azt, hogy 1 kg anyag 1°C -kal történő melegítéséhez mennyi energia (hő) szükséges, azaz mennyivel nő az anyag belső energiája.

⁷ Az energia abszolút értékét nem ismerjük, az összehasonlítás kedvéért ezért önkényesen választott „standard” értékhez viszonyítjuk.

való emeléséhez 245 kJ energia szükséges. Ezt a hőt az emberi test anyagcsere (metabolizmus) révén termeli meg. Ha figyelembe vesszük a hőmérséklet emelkedés kinetikáját⁸, akkor a tápanyagokból felszabaduló energia, hő veszteség nélkül óránként 1,2 °C testhőmérséklet emelkedést jelent (átlagos érték).

Élettani folyamatok biofizikai leírásánál célszerűbb az egységnyi térfogatra vonatkoztatott fajhő használata. Ha például arra vagyunk kíváncsiak, hogy adott mennyiségű vér, vagy levegő áramlása milyen hőmérsékletváltozást idéz elő a szövetekben, akkor célszerű a fajhő értékében az egységnyi tömeg helyett, egységnyi térfogatra vonatkoztatni. A kétféle fajhő értéke között igen nagy a különbség. Például a levegő egységnyi tömegre vonatkoztatott fajhője 1,0 kJ/kg°C⁰, az egységnyi térfogatra vonatkozó pedig 1200 kJ/m³C⁰. A szervek és szövetek fajhője eltérő, ezért az anyagcseréből származó hő⁹ nem azonos hőmérsékletet hoz létre a test minden részén. Néhány szerv és szövet egységnyi térfogatra vonatkoztatott fajhőjét az 1. Táblázatban mutatjuk be.

1. Táblázat: Néhány szerv és szövet fajhője valamint sűrűsége (átlagos értékek)

Szerv, szövet	Fajhő MJ / m ³ C ⁰	Sűrűség kg / m ³
bőr	3,7	1,00
izom	3,9	1,05
Csont (trabecular)	2,1	1,25
Vér (Hct= 40 %)	3,82	1,05
máj	3,78	1,05
tüdő	2,24	0,60
Emberi test	4,12	1,16

A fajhő nem csupán a testhőmérséklet szabályozásában játszik kulcs szerepet, hanem jó kísérleti indikációja bio-makromolekulák térszerkezetében (konformációjában) bekövetkező változásoknak., pl fehérjék denaturációjának.

A biológiai energia a jelentős része a táplálék kémiai összetételén keresztül jut az emberi szervezetbe. A legfontosabb energiát szolgáltató tápanyagok: a szénhidrátok (mono-, di- és poly szacharidok), a zsírok (lipidek) és a fehérjék. Ezeknek az energiaértékét a tápanyag 1 grammjának elégetésekor felszabaduló hőmennyiség, az

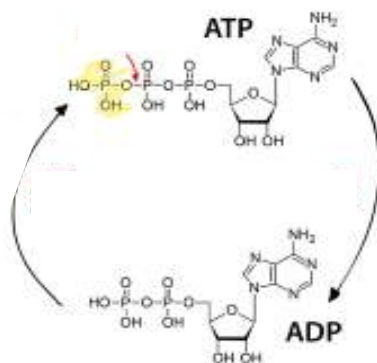
⁸ A hőmérséklet változás kinetikájáról, valamint a hő veszteségekről az x. fejezetben lesz szó.

⁹ A metabolizmus származó hővel részletesebben a x. fejezetben foglalkozunk.

égéshő adja. A különböző szénhidrátok égéshője nem nagyon különbözik a glukózétól, ezért a számításokban 17.2 kJ/g értéket használnak. Ettől jelentősen eltérnek a zsírok 39,1 kJ/g és a fehérjék 17,2 kJ/g égéshő értékei. Az elfogyasztott tápanyag mennyiségéből meghatározható a táplálékkal bevitt energia értéke. A tápanyagok égése során elhasznált oxigén mennyisége arányos a hőtermeléssel, ezért az oxigén fogyasztásból egyszerű sztöchiometriai számítással meghatározható a táplálékkal bevitt energia. Ez az oxigén energia egyenérték szénhidrátra 21 kJ/ l O₂, zsír esetében 20 kJ/ l O₂, fehérjénél pedig 19 kJ/ l O₂. Mivel a jellegzetes tápanyagok kémiai összetételében más és más a szén/oxigén arány, ezért ha az elfogyasztott oxigén mennyisége mellett, még a képződő CO₂ mennyisége is ismert, akkor CO₂/O₂ arányból következtetni tudunk a tápanyag típusára¹⁰. Ez utóbbi módszert a **indirekt kalorimetriának** nevezik.

A tápanyag lebontása, biztosítja az energia sokrétű hasznosítását, a biológiai **belső energiát**. Biokémiai szintézisekkel makromolekulák, majd ezek kapcsolódásából sejtalkotó elemek, sejtek, szövetek és szervek alakulnak ki.

A táplálékból származó energia legfőbb tárolója és szolgáltatója az **adenozin-trifoszfát (ATP)**. Ennek legnagyobb mennyisége a sejtek anyagcsere központjában, a **mitokondriumokban** található. Az ATP egy adenzin molekulából és a hozzá kapcsolódó három foszfát csoportból áll (4. ábra). A foszfátcsoport hidrolízissel történő lehasításakor felszabaduló energiát a sejt kémiai folyamatainak sokaságára tudja felhasználni. Egyetlen ATP molekula hidrolízisekor megközelítőleg 10⁻¹⁹ J energia szabadul fel. Az ATP lebontási és képződési folyamata, amit az 5. ábra mutat, nagy intenzitással folyik a szervezetünkben. Az emberi test nyugalmi állapotában az ATP körforgása 30-40 kg-ot is elérheti¹¹. Intenzív izomműködés esetén ennek a többszöröse is képződhet.



5. **ábra:** Az ATP bontási és képződési körforgamata

¹⁰ Glukóz oxidációjánál a CO₂/O₂ arány 1, mivel C₆H₁₂O₆ + 6O₂ = 6CO₂ + 6H₂O. A palmitinsavnál ez az érték 0,7, mivel C₁₆H₃₂O₂ + 23O₂ = 16CO₂ + 16H₂O.

¹¹ Ez nem új anyag szintézisét, hanem a folyamatos képződését és lebontását jelenti.

1.3 A BELSŐ ENERGIA HASZNOSÍTÁSA

Az energia hasznosítása minden esetben abból áll, hogy egyik rendszerből egy másikba energiát juttatunk. Az energiamegmaradás törvénye szerint energia nem keletkezhet és nem is semmisülhet meg. Ebből következik, hogy **elszigetelt rendszer energiája állandó**, az **energia hasznosítása csak zárt és nyílt rendszereknél lehetséges**. A belső energia csak a rendszeren belüli molekuláris- és a külső környezettel történő kölcsönhatások következtében fellépő anyagtranszportok és energiacserék során változhat meg. **Ha a vizsgált rendszer az U_k belső energiájú kezdeti állapotból az U_v belső energiájú végső állapotba jut, akkor a belső energia megváltozása a megvalósulásának útjától függetlenül mindig a kezdő- és a végállapot közötti különbségtől függ¹²:**

$$\Delta U = \int_k^v dU = U_v - U_k \quad (2)$$

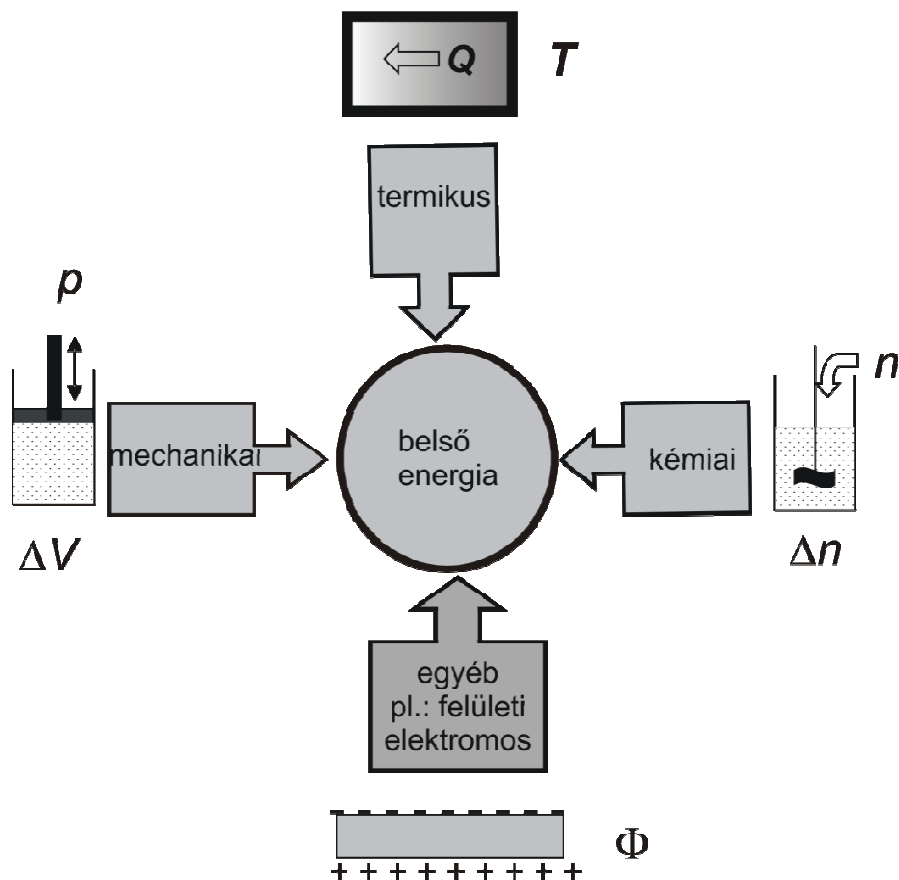
Megállapodás szerint $\Delta U > 0$, ha a rendszer belső energiája növekszik és $\Delta U < 0$, ha rendszerből energia áramlik a környezetbe.

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 rendszeren belüli és a környezet 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:

$$dU = \sum (\text{kölcsönhatásokhoz tartozó energiacserék}) = \sum dW_i \quad (3)$$

A leggyakrabban előforduló energia cseréket a 6. ábra mutatja. A 3-as egyenlet alapján azt mondhatjuk, hogy a dU belső energia megváltozás annyi tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban a vizsgált termodinamikai rendszer részt vesz.

¹² A csak kezdeti- és a végállapot különbségétől függő mennyiségek függvényeit **állapotfüggvénynek** nevezzük.



6. ábra: A belső energia megváltozása és a legfontosabb, és leggyakrabban termodinamikai kölcsönhatások. Q a hő, T a hőmérsékletet, V a térfogatot, n az anyagmennyiséget és Φ pedig az elektromos potenciált jelöli. Ezekről bővebb információ a 2. Táblázatban található

Az egyes elemi energiacserék értékét fizika tanulmányaink során már meghatároztuk. Például gázok térfogatváltozásával kapcsolatos dW_{mech} munkája a $-p$ negatív nyomás (intenzív mennyiség) és a dV térfogatváltozás (extenzív mennyiség) szorzata:

$$dW_{mech} = -pdV \quad (4)$$

A fenti összefüggésből¹³ kiolvasható, hogyha a termodinamikai rendszer végzi a munkát, azaz a gáz kitágul $\Delta V > 0$, ennek következtében $\Delta U = W_{mech} < 0$, gáz belső energiája csökken.

¹³ Szigorúan véve a mechanikai kölcsönhatás energiáját, a munkát, csak abban az esetben adja meg (4)-es összefüggés, ha a folyamat alatt a nyomás állandó.

Példaként a (4)-es egyenlet segítségével meghatározhatjuk a szív bal kamrájának, mint „pumpának” a működéséhez szükséges mechanikai energiát¹⁴. A bonyolult folyamatban, egy átlagos emberi bal kamra 70-80 ml vért lök ki nyomás hatására, amely a kezdeti diasztolés értékről ($\sim 80\text{mmHg}$) növekszik a szisztolés értékig ($\sim 120\text{mmHg}$). Egyetlen kilökődés mechanikai munkája megközelítőleg 1J . Ez 60-as pulzusszámot tekintve a bal kamra mechanikai teljesítményére 1W -ot jelent, amit az anyagcsere folyamatokból származó belső energia rovására történik. A 2. Táblázatban foglaljuk össze - a termikus kölcsönhatás kivételével – a leggyakrabban előforduló elemi kölcsönhatásokat és az ezekhez tartozó jellemző intenzív és extenzív mennyiségeket.

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

Kölcsönhatás	Intenzív m.	Extenzív m.	Elemi energiacsere
kémiai	kémiai potenciál (μ)	anyagmennyiség (n)	$W_{kem} = \sum_i \mu_i dn_i$
mechanikai	nyomás ($-p$)	térfogat (V)	$W_{mech} = -pdV$
határfelületi	felületi feszültség (γ)	felület (A_s)	$W_{fel} = \gamma dA_s$
elektro-sztatikus	potenciál (Φ)	töltés (q)	$W_{elekt} = \Phi dq$
mágneses	térerősség (H)	mágnesezettség (M)	$W_{magn} = HdM$
elektromos	térerősség (E)	polarizáció (P)	$W_{elszt} = EdP$
termikus	hőmérséklet (T)	?	$W_{term} = T\Delta?$

A táblázat első sorában adtuk meg a kémiai kölcsönhatás energiáját, amely a molekulák transzportjához vagy átalakításához szükséges energia. A kémiai kölcsönhatáshoz tartozó intenzív mennyiség, a μ_i kémiai potenciál¹⁵. A táblázatban foglaltakat általánosíthatjuk, és azt mondhatjuk, **hogy minden egyes elemi kölcsönhatáshoz tartozik egy-egy jellemző intenzív (y_i) és extenzív mennyiség változása (dx_i), amelyeknek szorzata megadja a kölcsönhatáshoz tartozó elemi energiacserét (dW_i)**

$$dW_i = y_i dx_i \quad (5)$$

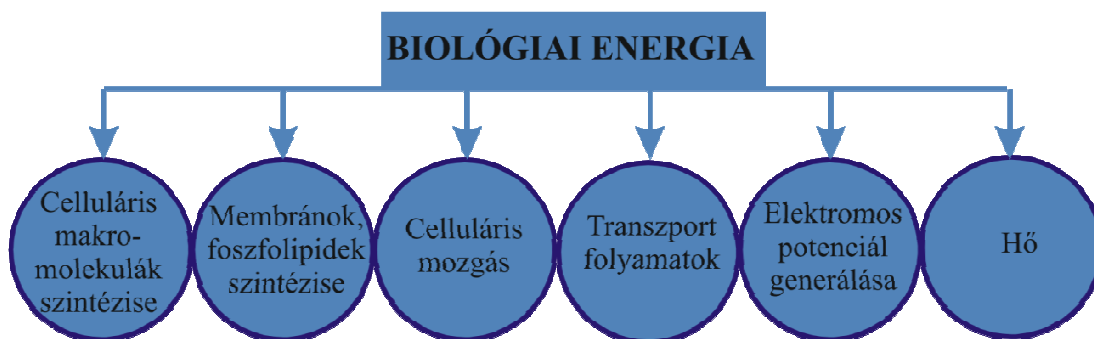
¹⁴ Átlagos nyomással számolva $p_{\text{át}} = (p_{\text{dias}} + p_{\text{szisz}}) / 2 \approx 100\text{mmHg} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ N} / \text{m}^2$, a mechanikai energia 80 cm^3 vér egyszeri kilökődése esetén $W_{\text{mech}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ N} / \text{m}^2 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \approx 1 \cdot \text{J}$.

¹⁵ A komponensek kémiai potenciálja sok esetben helyettesíthető a koncentrációval.

A 2. Táblázat adatai alapján beírhatjuk a következő egyenletbe a belső energia megváltozását előidéző elemi energiacserék összegét:

$$dU = dW_{term} + dW_{mech} + dW_{fel} + dW_{elsz} + dW_m + \dots + \quad (6)$$

Az egyes dW_i elemi energiacserékre jellemző, hogy útfüggvények¹⁶. 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. A bio-termodinamikai rendszer belső energiája a testen belüli életfolyamatokkal kapcsolatos kölcsönhatásokkal változik, ahogy azt 7. ábra mutatja.



7.ábra: A belső energia biológiai hasznosításának főbb típusai

¹⁶ 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.

1.4 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 2. Táblázat adatai, valamint az 6-os egyenlet számunkra azt jelenti, hogy a belső energia az egymástól független extenzív mennyiségek változásával (dV, dn_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 molekuláris 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 is megváltoztathatja a rendszer belső energiáját**. Ezt az "önmagában történő belső energiaváltozást" célszerű az 2. Táblázatban megadott elemi energiacserékhez hasonlóan egy intenzív és egy extenzív mennyiség változásának a szorzataként megadni. Így a hőhatással járó energiacserét a következő formában írhatjuk:

$$dW_{term} = dQ = TdS \quad (7)$$

ahol az intenzív jellegű T hőmérséklet mellett lévő extenzív mennyiség változásában szereplő S mennyiséget **entrópiának** nevezzük. A TdS **mennyiség** tehát a **belső energia hőhatással előidézett elemi változását adja meg**¹⁷.

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 (7)-es összefüggés alapján termikus entrópiáról beszélünk. Van a termikus kölcsönhatásoknak egy olyan formája, amely során **hőközlés hatására nem változik meg a hőmérséklet**. Például a jég olvadásához hőt kell befektetni, de mindaddig amíg a jég teljes mennyisége vízzé nem alakul, a hőmérséklet értéke nem változik (0 °C). Hasonló a helyzet a forrásnál is. Mindaddig amíg az összes folyadék gőzzé nem alakul, a hőmérséklet állandó értéken marad (100 °C). Az ilyen típusú halmazállapot változásokat **fázisátalakulásoknak**, és az állandó hőmérsékleten lejátszódó átalakulással kapcsolatos hőt, **látens hő**nek nevezzük.

¹⁷ Az eddig vizsgált elemi energiacserékhez hasonlóan a $Q = T\Delta S$ **hő is, útfüggvény**.

Kifejezhetjük a fázisátalakulást kísérő entrópia változást az (7)-es összefüggés segítségével:

$$dS = \frac{dQ}{T_o} \quad (8)$$

ahol T_o most a fázisátalakulás rögzített 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 ΔS_{konfig} -al jelölik. A termikus hatásra bekövetkező teljes entrópia változást a termikus entrópia és a konfigurációs entrópia összege adja meg.

A 7-es összefüggésből nem olvashatjuk ki azt, hogy hogyan függ a termikus entrópia a hőmérséklettől. A hőmérséklet növelésével vajon növekszik, vagy csökken? Erre a kérdésre megadhatjuk a választ, ha figyelembe vesszük a hő és az általa okozott hőmérséklet változást leíró mennyiség, a hőkapacitás, vagy fajhő kapcsolatát¹⁸.

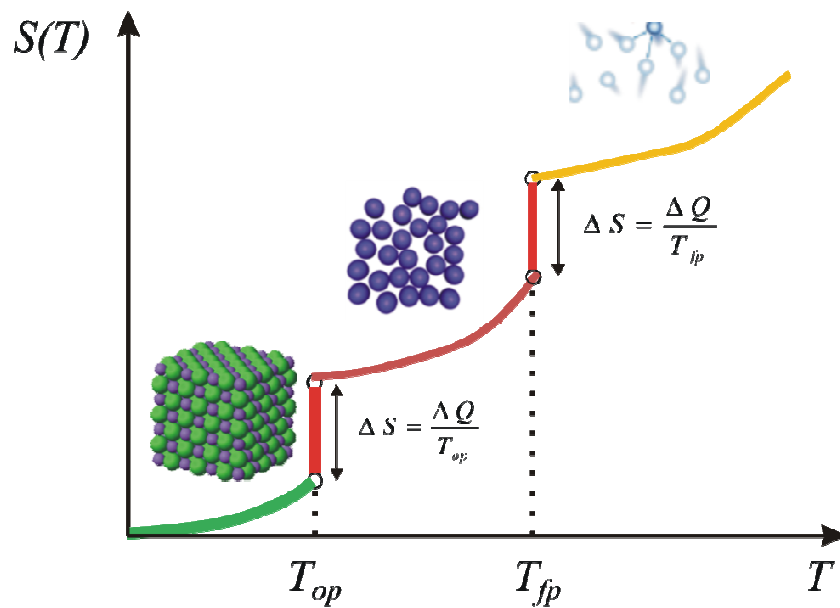
A 7-es. valamint az 1-es egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$dS = \frac{dQ}{T_o} = Cm \frac{dT}{T_o} \quad (9)$$

Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy a termikus entrópia a hőmérséklet növelésével növekszik (Ha $\Delta T > 0$, akkor $\Delta S > 0$). Megjegyezzük, hogy a 8-as összefüggés képezi a termikus entrópiaváltozás kísérleti meghatározásának alapját.

Vizsgáljuk meg a termikus kölcsönhatásoknak azt a fajtáját, amely során hőközlés hatására nem változik meg a hőmérséklet. A fázisátalakulás (olvadás, forrás) látens hője a 7-es egyenlet szerint ΔS lehet pozitív, ha $Q > 0$ (kristály olvadása, folyadék forrása), vagy negatív ha $Q < 0$ (kristályosodás, kondenzáció). Megrajzolhatjuk az entrópia függését a hőmérséklettől. Mivel 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 (8. ábra).

¹⁸ A fajhőről az 1.2 fejezetben volt szó.



8. ábra: Az entrópia függése a hőmérséklettől

Az ábrán megfigyelhető, hogy az olvadásponton és forrásponton az entrópia függvény „szakadása” együtt jár a molekuláris rendezettség hirtelenszerű, jelentős megváltozásával. Megállapíthatjuk, hogy az állandó hőmérsékleten lejátszódó (fázis)átalakulások során az **entrópia a rendezetlenség növekedésével együtt növekszik**. Egy anyag T hőmérsékletű entrópiája a termikus entrópia és a konfigurációs entrópia összegéből áll. Mindkét mennyiséget kalorimetriás mérésekkel meg lehet határozni.

1.5 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 (lásd 2. Táblázat és a 6. összefüggés):

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10)$$

A fenti egyenlet jobb oldalának első tagja a hőhatáshoz tartozó energiacserét, a második tagja a mechanikai kölcsönhatás térfogati munkáját, a harmadik tag a kémiai

kölcsönhatások energiáját jelöli. Mivel más elemi energiacserék is léteznek, ezért a belső energia megváltozására teljesen általánosan írhatjuk, hogy

$$dU = dQ + dW_{mech} + dW_i + \dots + \quad (11)$$

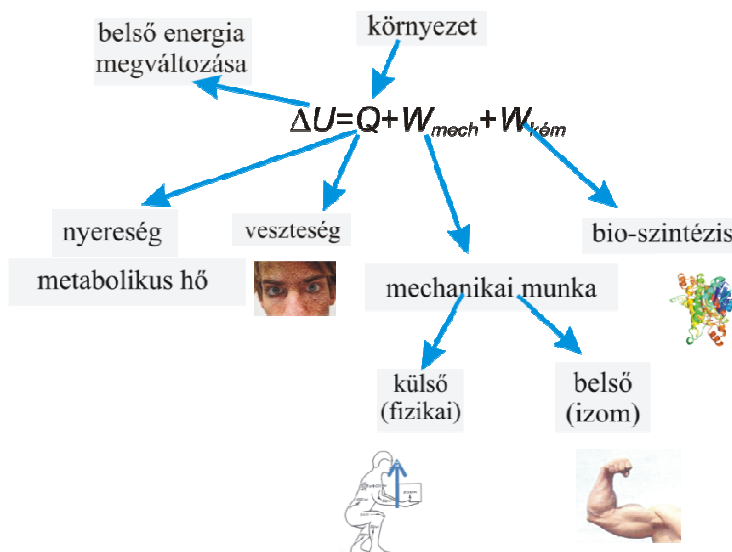
ahol dW_i a rendszer és környezete közti lehetséges másfajta energiacseréket jelöli. A fenti két egyenlet egyenértékű kifejezései képezik a **termodinamika I. főtételét**, amelyek **az energiamegmaradás törvényének legáltalánosabb megfogalmazásai**.

A történeti hűség kedvéért megjegyezzük, hogy az első főtétel gyakran idézett formája a következő:

$$\Delta U = Q + W_{mech} \quad (12)$$

Az első főtétel segítségével fontos következtetéseket vonhatunk le a termodinamikai rendszer munkavégző képességéről, valamint az ehhez szükséges energiákról. A termodinamikai rendszer akkor képes mechanikai munkavégzésre ($W_{mech} < 0$), 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.

Humán biológiai rendszereknél a 9. ábrán sematikusán mutatott kölcsönhatásokat kell figyelembe venni. 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 terhet nem mozgatunk, hanem tartunk. Ebben az esetben a mechanika törvényei szerint nem végzünk munkát, de biológiai értelemben az izmok megfeszülése energia igényes folyamat. Ha az „elszigetelt Univerzumot” tekintjük rendszernek, amelynek az energiája állandó, akkor az élő rendszer energiafelhasználására azt mondhatjuk, hogy - eltekintve a súlygyarapodástól - nem „fogyaszt” energiát, mert az energia „átfolyik” rajta, úgy, hogy az egyik formából a másik fajtába alakul át. A táplálékkal bevitt energiából mozgási energia, hő, bioszintézis energiája valamint a salak anyago) energiája lesz. Ez azt jelenti, hogy mindaddig, amíg a rendszer életfunkciókat mutat, nem beszélhetünk termodinamika egyensúlyról. A belső energia segítségével azt sem tudjuk megmondani, hogy milyen messze vagyunk a végső egyensúlyi állapottól. Ha a folyamat (pl. kiegyenlítőds) jellemzésére vagyunk kíváncsiak, akkor két fontos kérdést kell megválaszolni: milyen irányú a spontán folyamat és mikor éri el a nyugvó, egyensúlyi állapotot.



9. ábra: A bio-termodinamika I. főtételének szemléltetése

Középiskolai tanulmányaink során gyakran hangoztattuk, hogy a folyamatok az energia csökkenés irányába haladnak az egyensúlyi állapot eléréséig. A továbbiakban vizsgáljuk meg ezen állítást részletesebben. A belső energia extenzív mennyiség, ezért ha egymással kölcsönhatásban résztvevő valamennyi termodinamikai testre vonatkozóan megadjuk a belső energia változását, akkor az egyes testekhez tartozó ΔU_i belső energia változás összegzésével megkaphatjuk a teljes rendszer belső energiájának a megváltozását ($\Delta U = \sum_i \Delta U_i$).

Amennyiben a termodinamikai kölcsönhatásban álló testek teljes rendszerét a környezettől 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 energiacserevel járó folyamat játszódik le.

$$dU = dU_1 + dU_2 + dU_3 + \dots + dU_i = 0 \quad (13)$$

Ez azt jelenti, hogy az **elszigetelt rendszerben a belső energia megváltozása nem adhat támpontot a folyamat irányára**. Ezt a következő példával támasztjuk alá. Képzeljünk el egy vízzel telt edényt, amelyet egy 300 °C-ra felmelegített fémlapra helyezünk. Ezek után képzeljük el, hogy a fordított jelenség játszódik le: a fémlap hőmérséklete 400 °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 ($\Delta U = 0$). A fémlap és a víz összenergiája

változatlan maradt. Tapasztalatból tudjuk, hogy ilyen esemény sohasem következik be. Ezen jelenség lehetetlen voltára nem az energia változásában, hanem valami másban kell keresni a magyarázatot. A termodinamika első főtétele nem ad felvilágosítást a spontán folyamatok irányára, szimmetrikus az időben, mivel nem tesz különbséget az oda- vagy vissza irányuló változások között. Valóságban a folyamatok iránya nem esetleges, hanem határozott. Keressük azt a törvényt, amely a lehetséges folyamatok közül kiválasztja a valóságosakat.

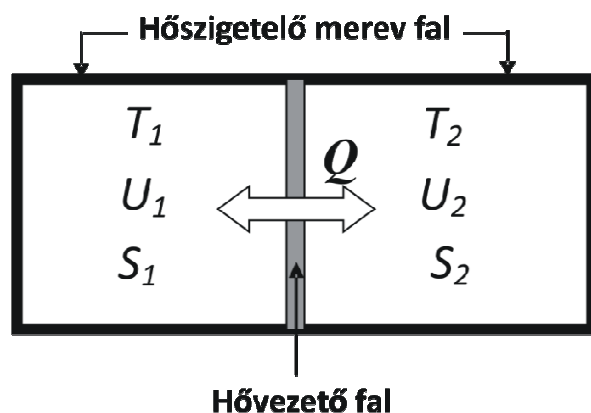
1.6 A TERMODINAMIKA MÁSODIK FŐTÉTELE

Vajon az entrópia - a belső energiához hasonlóan - elszigetelt rendszer esetén állandó? Ennek megválaszolása érdekében vizsgáljuk meg, azt hogy mi történik az entrópiával - az egyszerűség kedvéért - két eltérő hőmérsékletű termodinamikai rész kölcsönhatása során (10. ábra). Ha két részrendszer 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 térfél 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.

$$dU_1 = -dU_2 \quad (14)$$

Az 1-gyel jelölt rész hő formában $dU_1 = TdS_1$ nagyságú energiát, míg a 2-vel jelölt rész $dU_2 = TdS_2$ nagyságú energiát cserél a másikkal. A teljes entrópiaváltozás az dS_1 és dS_2 entrópia változások összegeként adható meg, mivel az entrópia extenzív mennyiség:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} \quad (15)$$



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

A szigetelés feltétele miatt a teljes rendszer entrópia változása a következő:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} - \frac{dU_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} dU_1 \quad (16)$$

A fenti összefüggésből látszik, hogy **elszigetelt rendszer entrópiájára nem lehet érvényes a megmaradási tétel**, mivel a $dS = 0$ feltétel csak a $T_1 = T_2$ egyenlőség esetén teljesül, minden más esetben nem ($dS \neq 0$).

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 $dU_1 > 0$ tartozik. Fordított esetben, ha $T_2 < T_1$, akkor $dU_1 < 0$. A (16)-os egyenlet alapján megállapíthatjuk, hogy a rendszer entrópiája mindkét esetben növekszik:

$$\text{ha } T_1 > T_2, \quad \text{azaz } \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} > 0, \quad \Delta U_1 > 0, \quad \text{akkor} \quad \Delta S > 0, \quad (17)$$

$$\text{ha } T_1 < T_2, \quad \text{azaz } \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} < 0, \quad \Delta U_1 < 0, \quad \text{akkor} \quad \Delta S > 0 \quad (18)$$

Beláthatjuk tehát, hogy **különböző hőmérsékletű térrészek közt lejátszódó hőcsere során elszigetelt rendszer 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, változásának határozott iránya van.** A

hőmérséklet kiegyenlítődésre vonatkozó gondolatmenethez hasonlóan, megadhatjuk más, tetszőleges termodinamikai kölcsönhatáshoz tartozó (pl. nyomás-, vagy koncentráció kiegyenlítődési) 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 éri el 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. Ez a termodinamika II. főtétele***, amely Albert Einstein szerint „***az összes tudományok első törvénye***”. Ez választja ki a lehetséges változások közül a valóban megvalósíthatókat. Az is belátható, hogy a kiegyenlítődésre való törekvés az alapvető, az entrópiánövekedés tétele csupán ugyanezt más formában fejezi ki.

1.7 A TERMODINAMIKA HARMADIK FŐTÉTELE

AZ 1.4-es fejezetben beszéltünk arról, az entrópiaváltozás mértéke kalorimetriás kísérletekkel meghatározható (9-es egyenlet). **Herman Nernst** német kutató különféle anyagok entrópiáját vizsgálta a hőmérséklet függvényében. Kísérletei alapján megállapította, hogy ***kristályos anyagok entrópiája az abszolút zérus pont közelében nulla***. Nernst kísérleti eredményeit Max Planck elméleti következtetési is alátámasztották. Ez a jelentős felismerés tette lehetővé ***az abszolút entrópia skála*** megalkotását¹⁹. Az abszolút entrópia adatokat - az összehasonlíthatóság érdekében - 298 K hőmérséklethez tartozó, ún. ***standard entrópia*** adatokkal adják meg. Ezek az értékek jól szemléltetik az entrópia és a molekuláris rendezettség kapcsolatát, ahogy azt a 3. Táblázat néhány adata mutatja. 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 nagyobb entrópia tartozik, mint a folyadék és a szilárd halmazállapothoz.

¹⁹ Emlékeztetőül, a belső energia abszolút értékét nem ismerjük, annak csak a megváltozását határozhatjuk meg. Ezzel szöges ellentétben áll az entrópia, amelynek abszolút értékéről beszélhetünk.

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

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

A termodinamika III. főtételeének van még egy igen fontos következménye: az abszolút zérus pont tetszőlegesen megközelíthető, de nem érhető el.

1.8 AZ ENTRÓPIA STATISZTIKUS ÉRTELMEZÉSE

Az entrópia elméleti módszerekkel is meghatározható. Ha egy rendszer állapotát az egyedi részecskék mozgási energiájának szemszögéből vizsgáljuk, akkor egy adott időpontbeli állapot meghatározáshoz meg kellene adnunk minden egyes molekula hely- és impulzus- (vagy sebesség) koordinátáit. Az így meghatározott állapotot **mikroállapot**nak nevezzük. A mikroállapot időbeli változásának követése nagyszámú, 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 nem azt kérdezte, hogy az egyes molekulák ütközéseik során hogyan cserélnek impulzust és energiát, ehelyett azt kereste, hogy egy adott energiájú állapot milyen valószínűséggel fordulhat elő. 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.

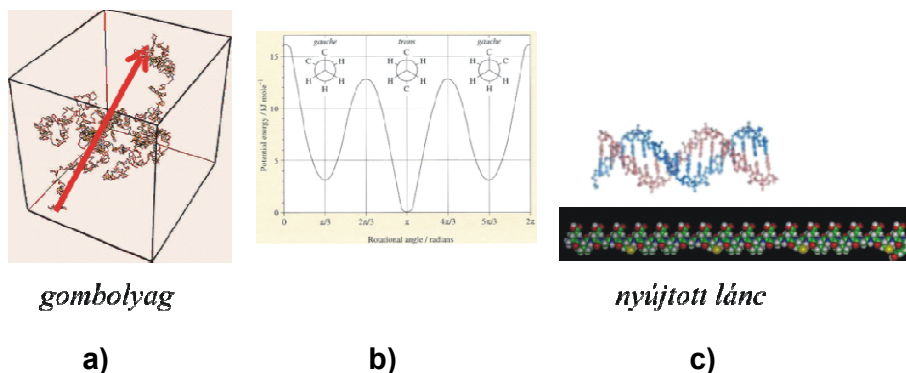
Egy tetszőleges termodinamikai rendszer állapothatározókkal megadható állapotát **makroállapot**nak nevezzük. Makroállapot például a rendszer energiája, oldatoknál a koncentráció, vagy hajlékony láncú makromolekuláknál pedig a láncvégek távolsága. A mikroállapot, azon lehetséges molekula elrendezések számát, vagy energia eloszlás számát adja meg, amely megfelel a makroállapotnak. Az Ω **termodinamikai valószínűség egy adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok számával egyezik meg.**

Boltzmann felismerte, hogy az **események természetes iránya** olyan, hogy a folyamat végén az egyensúlyi állapot **a leg többféleképpen megvalósítható állapot**. A folyamatok tehát olyan irányban mennek végbe, amelyek során az egyes állapotok valószínűsége növekszik, és azon állapotok előfordulása a valószínűbb, amelyekhez nagyobb termodinamikai valószínűség tartozik. Egyensúly akkor alakul ki, amikor az összes lehetséges állapot közül a legvalószínűbb valósul meg. Ezzel a felismeréssel kapcsolatot talált az entrópia és a termodinamikai valószínűség között: **az entrópiát adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok számának logaritmusként definiálta.**

$$S = k_B \ln \Omega \quad (19)$$

Ahol Ω termodinamikai valószínűség és k_B a Boltzmann-állandó, amelynek értéke: $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. A 19-es egyenlettel definiált entrópiát a szakirodalomban **konfigurációs entrópiának** nevezik. Ez nem tartalmazza az entrópia termikus részét.

A makro- és mikroállapotot, valamint a Boltzmann összefüggés alkalmazását egy példával szemléltetjük. Tekintsünk egy hajlékony láncú makromolekulát. Ennek egy adott térszerkezetéhez tartozó láncvég-távolsága jelenti a makroállapotot. A mikroállapotok száma pedig megfelel annak, hogy az adott láncvég-távolságot hányféle különböző térszerkezettel (konformációval) valósíthatjuk meg. Arra vagyunk kíváncsiak, hogy melyik makroállapothoz tartozik a legtöbb mikroállapot, azaz melyik térszerkezethez tartozik a legnagyobb a termodinamikai valószínűség, ami az azonos láncvégtávolságú molekulák különböző konformációinak a száma.



11. ábra: Hajlékonyláncú makromolekula egy térszerkezete és a láncvégtávolság (a), kovalens kötéssel egymáshoz kapcsolódó rotációs egységek energiája az elfordulás szögének függvényében (b), rendezett szerkezetű makromolekulák c).

Tegyük fel, hogy a hajlékonyláncú makromolekulánk 10^4 számú szén atom kovalens kötésű vázából áll, amelyek mindegyike körül a szabad rotáció három stabil, a rotációs potenciális energia minimumához tartozó elfordulást tesz lehetővé (11. ábra).

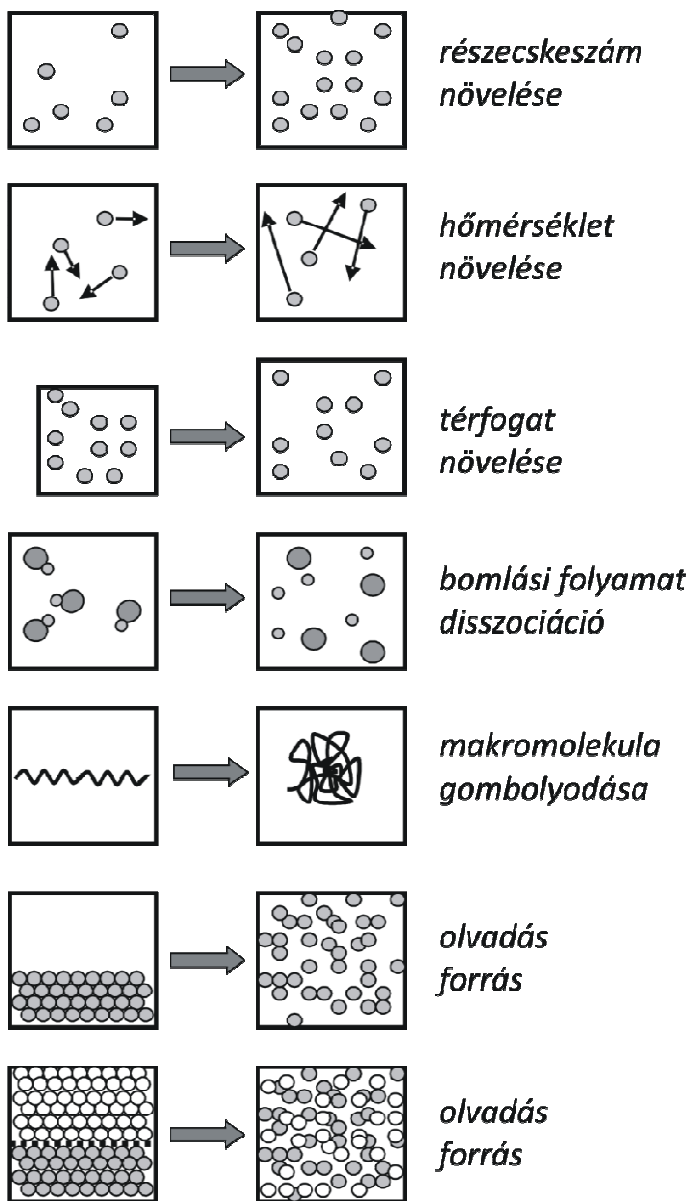
Ebben az esetben az összes rotációs lehetőség, a mikroállapotok száma: $\Omega = 3^{10000}$. Ehhez a 19-es Boltzmann összefüggés alapján $S_{konf} = 10^4 k_B T \ln 3$ nagyságú konformációs entrópia tartozik. Határozzuk meg a teljesen nyújtott polimerlánc termodinamikai valószínűségét. A nyújtás feltétele, hogy minden egyes szén kötés körüli elforduláshoz azonos szög-elfordulás tartozzon és cikk-cakk szerű molekulaszervezet alakuljon ki. Ebben az esetben a mikroállapotok száma, a termodinamikai valószínűség: $\Omega = 1^{10000}$, a konformációs entrópia pedig²⁰ $S_{konf} = k_B T \ln 1 = 0$.

Látjuk, hogy a legtöbb mikroállapot, a legnagyobb konformációs entrópia a nyújtott láncnál lényegesen kisebb láncvég-távolsághoz tartozik. Ez felel meg a legvalószínűbb egyensúlyi térszerkezetnek, a statisztikus gombolyagnak. Ez **azt jelenti, hogy hajlékonyláncú a makromolekulák nyugalmi egyensúlyi állapotban véletlenszerűen összezsavarodott gombolyag-szerű térszerkezetet vesznek fel.**

Az entrópia növekedés számos fizikai és kémiai folyamat velejárója. A 12. ábrán foglaljuk össze azokat a folyamatokat, amelyeknél a hőmérséklet nem változik, de a konfigurációs entrópia igen.

Fontos megjegyezni, hogy egy **anyag teljes entrópiája a termikus és a konfigurációs entrópia összege adja meg:** $S = S_{term} + S_{config}$. A 12. ábrán mutatjuk be azokat a folyamatokat, amelyek során konfigurációs entrópia változik.

²⁰ Ez persze nem jelenti azt, hogy a nyújtott molekula teljes entrópiája is zérus, mivel a konformációs entrópiát még ki kell egészíteni a termikus résszel.



12. ábra: Konfigurációs entrópiánövekedéssel járó folyamatok

1.9 KÖRNYEZETI HATÁSOK

A termodinamikai objektum és a környezete között lehetséges kölcsönhatások jelentősen befolyásolják a belső energia hasznosítható részét. Gondoljunk például arra, hogy egyes esetekben a rendszer hőmérsékletének állandó értéken tartása (izoterm körülmények) csak 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 luftballonba²¹ 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 növekszik²². Ezért a rendszerbe juttatott Q nagyságú hő 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 **zárt** és **nyílt** rendszerekkel dolgozunk. Zárt rendszer esetén a rendszer és a környezete között, csak mechanikai- és termikus energia cseréjére van lehetőség, míg nyílt rendszernél anyag is áramolhat.

A továbbiakban megadjuk azokat a termodinamikai függvényeket, amelyekkel zárt, izobár, izoterm és izoterm-izobár rendszerek energiahasznosítási képességét jellemezhetjük.

Először vizsgáljuk meg azt a zárt rendszert, amely a környezetével csak mechanikai energiát cserélhet, például az állandó nyomását fenntartása érdekében.

1.9.1 A belső energia izobár környezetben hasznosítható része: az entalpia

Induljunk ki az első főtétel leegyszerűsített alakjából (nincs kémiai változás, sem anyagtranszport):

$$dU = TdS - pdV \quad (20)$$

Fejezzük ki ebből a $dQ = TdS$ hőt.

$$dQ = dU + pdV \quad (21)$$

A fenti kifejezésből látszik, ha a hőközlés állandó térfogaton történik ($\Delta V = 0$), akkor ez tisztán a belső energiát növeli. Ha azonban a nyomást tartjuk állandó értéken, akkor a pdV energia tag miatt, a belső energia a termikus energiánál kisebb mértékben változik. A nyomás állandósága miatt a pdV szorzatot más formában is írhatjuk: $pdV = d(pV)$. Ez ugyanolyan energia jellegű mennyiség, mint a belső energia, ezért a 21-es egyenletben

²¹ Tételezzük fel, hogy a luftballon gumijának tágításához nem szükséges energia-befektetés!

összevonhatjuk a jobb oldalon lévő két differenciát $dQ = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH$, és elnevezhetjük a $U + pV$ mennyiséget **entalpiának**.

$$H = U + pV \quad (22)$$

A fenti összefüggésekből látszik, hogy **az állandó nyomáson közölt-, vagy elvont hő, nem a belső energiát, hanem a vizsgált objektumunk entalpiáját változtatja meg**²³.

$$Q = \Delta H_p \quad (23)$$

. Az entalpia állandó nyomású környezetben ugyanazt a szerepet játsza, mint a belső energia állandó térfogaton. Ahogy a belső energiának sem ismerjük az abszolút értékét, úgy az entalpiának sem, csak a megváltozásáról beszélhetünk. Az entalpia állapotfüggvény, ezért megváltozása csak a kezdeti és a végső állapot különbségétől függ.

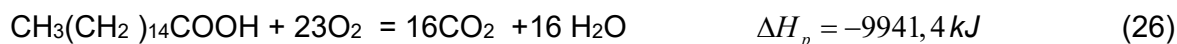
$$\Delta H = H_{\text{végső}} - H_{\text{kezdet}} \quad (24)$$

Ez lehetőséget ad arra, hogy a sejtekben lejátszódó igen bonyolult kémiai folyamatok energiamérlegét makroszkopikus körülmények között vizsgáljuk. A sejtekben az igen kis mennyiségű palmitinsav rendkívül összetett, soklépéses folyamat során alakul széndioxidá és vízzé. A folyamat energetikáját jóval nagyobb mennyiségű anyag elégetése során állandó nyomású **kaloriméterben** tanulmányozhatjuk. Az oxidációs folyamat során a kémiai kötésekben tárolt belső energia egy része hő formájában felszabadul, felmelegíti a kaloriméter köpenyében lévő vizet. A ΔT hőmérsékletváltozásból, a víz m tömegéből valamint a víz az állandó nyomáshoz tartozó c_{H_2O} hőkapacitásából megkapjuk az entalpia megváltozását, a **reakcióhőt**.

$$dH = c_{H_2O} m dT \quad (25)$$

A bruttó kémiai folyamat energiamérlege (ami megfelel a sejtekben lejátszódó biokémiai folyamatnak).

²³ ahol a p alsó index az állandó nyomásra utal



A palmitinsav lebomlásával a kémiai kötésekben tárolt belső energia termikus energiává (hővé) alakult át. A negatív előjel azt jelenti, hogy a reakció során hő szabadul fel (**exoterm** reakció). Az entalpia állapotfüggvény jellege azt is jelenti, hogy akármilyen úton is jut el a palmitinsav oxidációja a széndioxidhoz és vízhez, a felszabaduló energia mindig ugyanaz. Az eddigiek összegzéseként levonhatjuk azt a következtetést, hogy **izobár környezetben az entalpia a belső energia termikusan hasznosítható része**.

1.9.2 A belső energia izoterm környezetben hasznosítható része: a szabadenergia

Továbbra is tekintsünk el a vizsgált objektum és a környezet közötti anyag transzporttól. Ekkor első főtétel 10-es egyenlettel megfogalmazott formájába helyettesítsük be a mechanikai kölcsönhatás energiáját:

$$dU = TdS - pdV = TdS - dW_{\text{mech}} \quad (27)$$

Ezt átrendezve kapjuk, hogy

$$dW_{\text{mech}} = dU - TdS \quad (28)$$

Ha a hőmérséklet állandó, akkor a TdS szorzat helyett írhatjuk, hogy $d(TS)$, ami a belső energiához hasonlóan energia jellegű mennyiség. Ekkor a 28-as összefüggést más alakban is írhatjuk:

$$dW_{\text{mech}} = d(U - TS) \quad (29)$$

A zárójelben lévő energia jellegű mennyiségnek önálló neve van, ez a **szabadenergia**²⁴.

$$F = U - TS \quad (30)$$

²⁴ A szabadenergiát a szakirodalomban gyakran nevezik Helmholtz szabadenergiának (Helmholtz free energy).

A 29-es és 30-as egyenlet alapján belátható, **hogy izoterm körülmények között a mechanikai kölcsönhatásra (munkavégzésre) fordítható energia a szabadenergia megváltozásával egyezik meg.**

Olyan esetekben, amikor nincs térfogatváltozás, pl. erő hatására csak alakváltozás történik (pl. meghúzunk egy gumiszálat), ekkor a mechanikai kölcsönhatás $W_{mech} = -f \Delta r$ energiája megegyezik a szabadenergia változással: $dF = f \cdot dr$. Ebből a szabadenergia definíciójának (30-as egyenlet) felhasználásával kifejezhetjük az f erőt, amelynek két járuléka van:

$$f = \frac{dF}{dr} = \frac{dU}{dr} - T \frac{dS}{dr} \quad (31)$$

A deformáció során nem csak a belső energia, hanem az entrópia is változhat. Az anyagi minőségtől függ, hogy az anyag rugalmasságában a belső energia-, vagy az entrópia változása dominál. Merev anyagoknál (fémek, kerámiák, csont...) **energia rugalmasságról** beszélünk. Ezekre az anyagokra érvényes a Hooke törvény²⁵. Rugalmas anyagoknál (gumik, gélek, lágy szövetek....) a deformáció energetikáját döntő módon az entrópia változás határozza meg, és ebben az esetben az erő és elmozdulás között már nem áll fenn lineáris kapcsolat.

1.9.3 A belső energia izoterm-izobár környezetben hasznosítható része: a szabadentalpia

Ebben a fejezetben főként a kémiai folyamatok termodinamikai jellemzésével foglalkozunk. Induljunk ki az I főtételeből. Ebből fejezzük ki a kémiai kölcsönhatás energiáját, $W_{chem} = \sum_i \mu_i \Delta n_i$

$$\sum_i \mu_i dn_i = dW_{chem} = dU + pdV - TdS \quad (32)$$

Vegyük észre, hogy a fenti kifejezésben a $dU + pdV = dH$ mennyiség az **entalpiaváltozás**, ezért írhatjuk, hogy

$$dW_{chem} = dH - TdS \quad (33)$$

Ha a hőmérséklet állandó, akkor a TdS szorzat helyett írhatjuk, hogy $TdS = d(TS)$, ami energia jellegű mennyiség, ezért a 33-as egyenletet az alábbi formában fejezhetjük ki:

$$dW_{chem} = d(H - TS) = dG \quad (34)$$

A zárójelben lévő energia jellegű mennyiségnek önálló neve van, ez a **szabadentalpia**²⁶.

$$G = H - TS \quad (35)$$

Vegyük észre, (34-es összefüggés), hogy a kémiai kölcsönhatás energetikai járuléka nem más, mint a **szabadentalpia megváltozása**.

$$dW_{chem} = dG_{T,p} \quad (36)$$

A fenti kifejezés azt jelenti, hogy állandó hőmérsékletű és nyomású környezetben **a szabadentalpia megváltozása a belső energia kémiai reakcióval hasznosítható része**. Vegyük észre, hogy a szabadentalpia és a szabadenergia között a különbség a csak térfogatváltozás mértékétől függ:

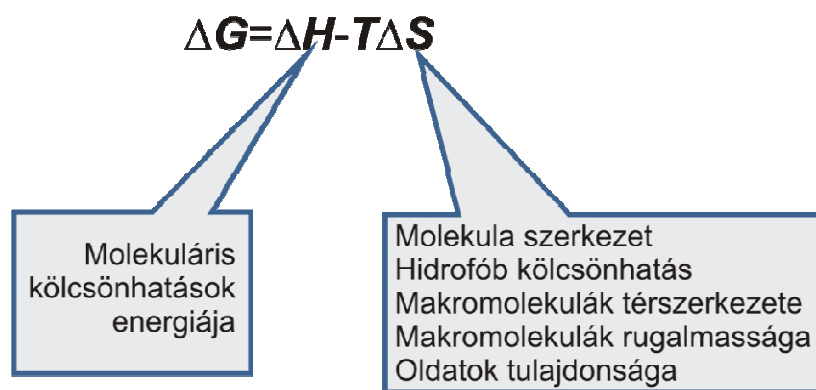
$$dG = dF - pdV \quad (37)$$

Ez a különbség légnemű anyagoknál, ahol jelentős lehet a térfogatváltozás igen nagy. Kondenzált anyagoknál (folyadékok és szilárd testek) szabadentalpia és szabadenergia közti különbség igen gyakran elhanyagolható mértékű, így izoterm folyamatok leírására mindkettőt egyaránt használhatjuk ($dG \simeq dF$).

A szabadenergia és a szabadentalpia kifejezés jobb oldalának első tagja a *folyamat energetikájával*, míg a *második tagja*, a hőmérséklet és az entrópia változásának szorzatával egyezik meg. Ez utóbbi a változások során bekövetkező **rendeződési jelenségekkel** kapcsolatos.

²⁵ A Hooke törvény: $f = k \cdot \Delta r$

²⁶ A szabadentalpia helyett gyakran használatos a Gibbs szabadenergia (Gibbs free energy) kifejezés.



13. ábra: Izoterm rendszerben lejátszódó fizikai és kémiai változások leírásakor alapvető jelentőségű a szabadentalpia megváltozása.

A szabadenergia és szabadentalpia változásának irányát az energia- 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 az entrópiaváltozás dominanciája érvényesül, ami a kevésbé rendezett állapot kialakulásának kedvez.** A hőmérséklet dönti el, hogy melyik mennyiség hatása érvényesül.

A 4. táblázatban szereplő termodinamikai potenciálfüggvények mind állapotfüggvények és additívak, de az entrópiához hasonlóan nem megmaradó mennyiségek.

4. Táblázat: A termodinamikai környezet és a belső energia transzformált függvényei²⁷

környezet	a transzformált függvény neve	a transzformált függvény definíciója
elszigetelt	entrópia	
zárt	belső energia	$U = TS - pV + \sum_i \mu_i dn_i$
izobár	entalpia	$H = U + pV$
izoterm	szabadenergia	$F = U - TS$
izoterm—izobár	szabadentalpia	$G = H - TS$

²⁷ A belső energiát **hagyományosan** U -val jelölik, amit a Biofizika tankönyv E -vel jelöl.

1.10 A folyamatok hajtóereje és iránya

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, hogy **nyílt rendszerekben önként lejátszódó lejátszódó folyamatoknak mi a hajtóereje**. Azt nem mondhatjuk, hogy a folyamatok a belső energia csökkenés irányába mennek, hiszen számtalan olyan folyamat van, ami nem jár a belső energia megváltozásával, 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.

Mindennapi tapasztalatból tudjuk, hogy nem egyensúlyi rendszerekben olyan folyamatok indulnak el, amelyek során az intenzív jellegű mennyiségek kiegyenlítődésre törekszenek. Ez a kiegyenlítődési folyamat addig tart, amíg be nem áll az egyensúly, ami az intenzív állapotjelzők térbeli azonosságával (homogenitásával) is leírható. Az 1.6 fejezetben láttuk, hogy elszigetelt rendszerben, eltérő hőmérsékletű testek közötti hőmérséklet kiegyenlítődés, az entrópia növekedését idézi elő, ami kijelöli a folyamatok természetes irányát. De mit mond a II. főtétel izoterm, izobár és a leggyakrabban előforduló nyílt rendszerek folyamatainak irányára? Erre a kérdésre keressük a választ.

A termodinamikai rendszer kiválasztásában - a praktikusság figyelembe vételével - önkényesen járhatunk el. Ha a vizsgálatunk tárgya olyan állandó hőmérsékletű környezetben van, hogy termikus folyamatok következtében a vizsgált objektum és a környezet hőcseréje nem okoz hőmérsékletváltozást (izoterm rendszer), akkor a vizsgált objektumot és a környezetet (termosztátot) együtt tekinthetjük olyan rendszernek, amit a világ többi részétől elszigeteltnek tekintünk.

Ekkor, erre az újból definiált „elszigetelt rendszerre” alkalmazhatjuk a termodinamika II. főtételét. A rendszer hőmérsékletének állandó értéken tartása a termosztát és a vizsgált objektum közti hőcserével valósítható meg. Válaszuk meg a termosztát hőkapacitását úgy, hogy közte és a vizsgált objektum között fellépő $dQ = dU$ nagyságú hőcsere során a hőmérséklete ne változzon meg. Jelöljük objektumunk entrópiáját S_R -el, a környezetet (termosztátot) pedig S_K -val. A dS_{Σ} teljes entrópiaváltozás a két entrópia tag összege:

$$dS_{\Sigma} = dS_R + dS_K \quad (38)$$

Ha a rendszer térfogata állandó és a molekulák száma sem változik meg, akkor a vizsgált objektum és a környezet (termosztát) entrópiájának a változása a hőcsere során:

$$dS_R = \frac{dU_R}{T} \quad dS_K = \frac{dU_K}{T} \quad (39)$$

Mivel az objektumunk csak az azonos hőmérsékletű termosztáttal cserélhet energiát, ezért kihasználhatjuk hogy $dU_R = -dU_K$. Ezt figyelembe véve a teljes entrópiaváltozást kifejezhetjük a vizsgált rendszerünk paramétereivel

$$dS_\Sigma = dS_R - \frac{dU_R}{T} \quad (40)$$

Rendezzük át a fenti kifejezést:

$$dS_\Sigma = -\frac{1}{T} d(U_R - TS_R) \quad (41)$$

Vegyük észre, hogy a rendszer és a környezet teljes entrópiájának a megváltozása jobb oldalán lévő zárójeles kifejezés szerint a rendszerünk szabadenergiájával kapcsolható össze:

$$dS_\Sigma = -\frac{dF_R}{T} \quad (42)$$

. Ebből az következik, hogy **a vizsgált rendszer és környezete entrópiájának II. főtétele szerinti növekedése, ekvivalens az izoterm rendszer szabadenergiájának csökkenésével**. Ez azt is jelenti, hogy izoterm környezetben az önként lejátszódó folyamatoknál a szabadenergia csökken és ezzel együtt a termodinamikai univerzum (ami a rendszer és a környezete) entrópiája növekszik.

$$dS_\Sigma > 0 \quad \longrightarrow \quad dF_R < 0 \quad (43)$$

Most vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor a vizsgált objektumunknak nem csak a hőmérsékletét, hanem a nyomását is állandó értéken tartjuk (izoterm-izobár rendszer). Ebben az esetben a környezet szerepét a termosztát és a manosztát jelenti. Legyen a manosztát kapacitása is olyan nagy, hogy térfogatának megváltozásakor nyomása ne változzon. A teljes rendszer entrópiájának megváltozása ebben az esetben is a 37-es összefüggéssel adható meg. Az objektumunk és a manosztát közötti entrópiacserére írhatjuk, hogy

$$dS_R = \frac{dU_R}{T} + \frac{p}{T} dV_R \quad dS_K = \frac{dU_K}{T} + \frac{p}{T} dV_K \quad (44)$$

ahol p nyomás és dV_K a manostát térfogatának megváltozását jelöli. Mivel a rendszer csak az azonos nyomású manostát rovasára változtathatja meg a belső energiáját és a térfogatát (a teljes rendszer össztérfogata állandó, ezért írhatjuk, hogy $dU_R = -dU_K$ és $dV_R = -dV_K$). A teljes entrópiaváltozás:

$$dS_\Sigma = -\frac{1}{T} d(U_R + p dV_R - TS_R) \quad (45)$$

A jobb oldalon lévő zárójeles kifejezésében csak az izoterm-izobár környezet energiacseréjére jellemző dG_R szabadentalpia megváltozása van. Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy **izoterm-izobár rendszer entrópiájának növekedése, a vizsgált objektumunk szabadentalpiájának csökkenésével jár együtt.**

$$dS_\Sigma = -\frac{dG_R}{T} \quad (46)$$

$$dS_\Sigma > 0 \quad \longrightarrow \quad dG_R < 0 \quad (47)$$

A fenti két példa alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy **az elszigetelt rendszer entrópiája (II. főtétel) helyett, az izoterm- vagy izoterm-izobár rendszer szabadenergiája, vagy az szabadentalpiája adhat támpontot az önként végbemenő folyamatok lefolyásának irányára.**

A termodinamika igen sok természeti folyamat megfordíthatatlan voltát egyetlen axiómára, a II. főtételre 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 és struktúrák 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.

A termodinamika II. főtétele kimondja, hogy minden tevékenységünknek ára van, ez az ár a környezet entrópiájának növelése. Amikor a hűtőszekrény belsejében lehűtöm az árut azáltal, hogy hőt vonok ki ($\Delta S < 0$), ezt azon az áron teszem meg, hogy a készülék hátulján lévő csőkiágó, az előző hőnél nagyobb hőmennyiséget juttat a környezetbe.

Összességében a teljes entrópiaváltozás pozitív ($\Delta S > 0$). Ez a példa rávilágít arra is, hogy lehetséges olyan lokális tartomány, ahol az entrópia csökken, de ezt a csökkenést a környezet entrópia produkciója túlkompenzálja.

■ A második főtétel alapjaiban változtatta meg az entrópia jelentését. Bevezetésekor a hőhatást vettük figyelembe (1.4 fejezet). A II. főtétel alapján azt mondhatjuk, hogy nem csak a termikus kölcsönhatásnak, hanem ***minden más termodinamikai kölcsönhatásnak van entrópia változással kapcsolatos járuléka***²⁸.

Az életfolyamatokról tudományos igénnyel beszélni nem lehet az entrópia mellőzésével. Még akkor sem, ha 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 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.*** Azt, hogy milyen távol vagyunk az egyensúlyi állapottól, a pillanatnyi és az egyensúlyi entrópia közti különbség szabja meg. Ebből gazdálkodunk, de amikor ez elfogy, beáll a termodinamikai egyensúly.

1.11 TERMODINAMIKAI EGYENSÚLY

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

$$dF_T = dF_1 + dF_2 \quad (48)$$

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 (48)-as és a (49)-es összefüggések alapján írhatjuk, hogy izoterm körülmények között a rendszer teljes szabadenergiájának a megváltozása:

²⁸ Erre példákat az 1.11-es fejezetben találunk.

$$\Delta F_T = -p_1 dV_1 - -p_2 dV_2 \quad (49)$$

Mivel az össztérfogat állandó $d(V_1 + V_2) = 0$, amiből következik, hogy $dV_1 = -dV_2$, és

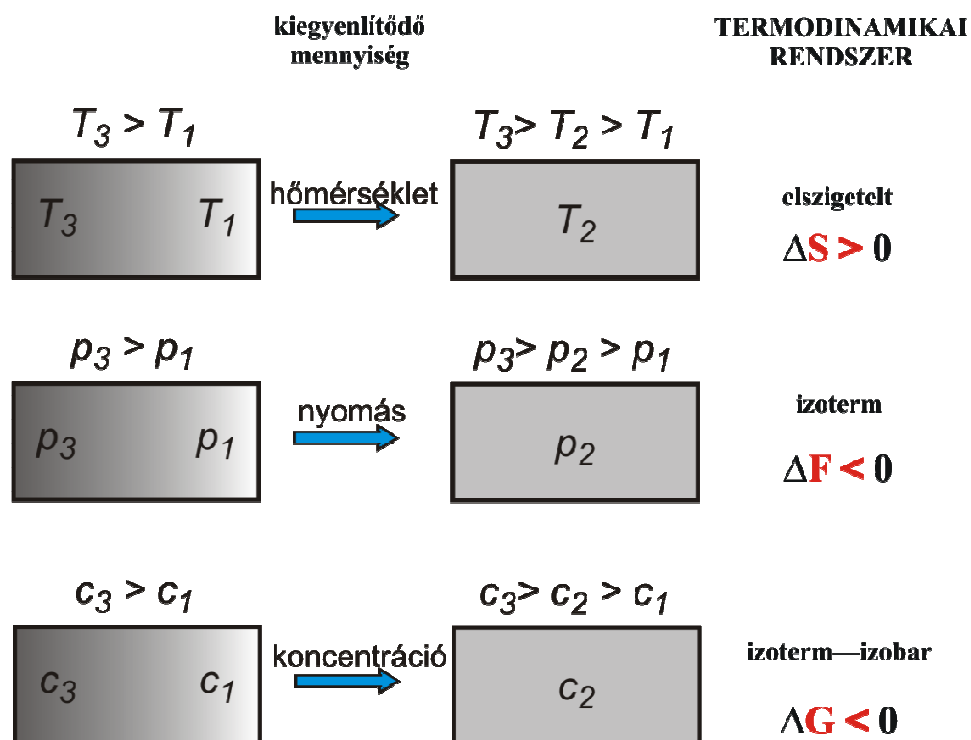
$$dF_T = (p_1 - p_2) dV_2 \quad (50)$$

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 1.7-es fejezet). Izoterm-izobár folyamatok során a szabadentalpia csökken $\Delta G_{T,p} < 0$, amíg el nem éri az egyensúlyhoz tartozó minimális értéket ($\Delta G_{T,p} = 0$).

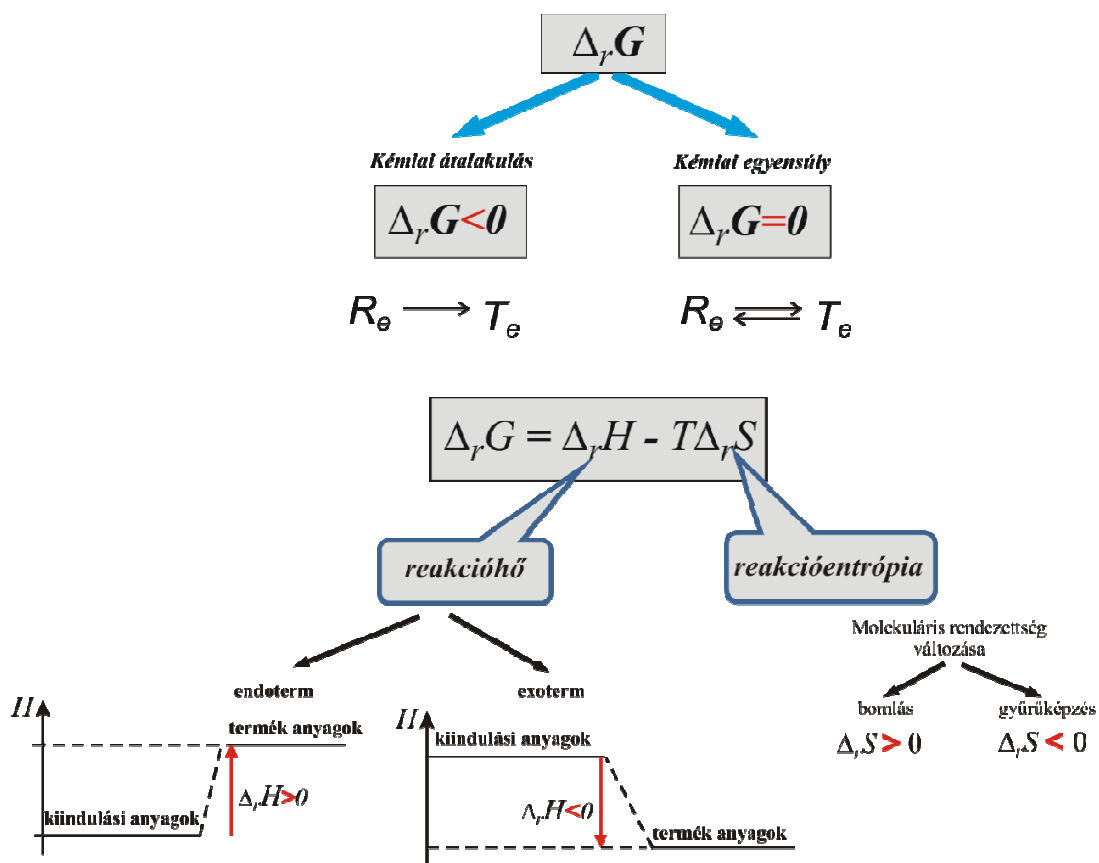
Az eddigiek összefoglalásaként megállapíthatjuk, hogy az önként lejátszódó folyamatok végbemenetelének és egyensúlyának termodinamikai feltételeit - a környezeti hatásoktól függően - más és más termodinamikai mennyiséggel jellemezhetjük. A 4. Táblázatban foglaltuk össze a környezeti hatásokra jellemző 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 hajtóereje eltérő környezetben

1.12 KÉMIAI FOLYAMATOK IRÁNYA ÉS EGYENSÚLYA

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. A szabadenergia és a szabadentalpia definíciójából következik, hogy mindkét mennyiség értéke függ a hőmérséklettől. A negatív értékük, ami a folyamatok hajtóereje a hőmérséklet növelésével fokozatosan eltűnhet, zérussá válhat. Azon a hőmérsékleten, amelyen $\Delta_r G = 0$, vagy $\Delta_r F = 0$, a folyamat megáll és kialakul az egyensúly,



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