

I. BIOFIZIKAI TERMODINAMIKA

AZ ENERGIA BIOLÓGIAI HASZNOSÍTÁSÁNAK TUDOMÁNYA



entropy

1. A BIOFIZIKAI TERMODINAMIKA ALAPJAI

Az életfolyamatok bonyolult, összehangolt folyamataiban 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 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 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 jégátlák 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 kilégzett 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 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. Ennek oka, hogy a C-C kovalens kötés energiája a

¹ A megolvadt víz mennyisége, valamint a jég olvadáshőjének ismeretében határozták meg az olvadáshőt.

legnagyobb (345 kJ/mol), így ez a kötés a legstabilabb. A szénen kívül a biológiai anyagok jelentős mennyiségben tartalmaznak nitrogént, oxigént, hidrogént, kalciumot, foszfort, kén, klórt és nátriumot². Az élő anyag legfontosabb tulajdonságai az összetettség és a bonyolultság. A biológiai anyagokat a hierarchikus szerkezet, valamint önreprodukáló képesség is megkülönbözteti a technikai anyagoktól. A hierarchia a biológiai struktúrák egymásra épülő szintjein a komplexitás növekedését jelenti. A molekula, a sejt, vagy sejt fölötti szinten a rendezettség egyre bonyolultabb struktúrák egymásba kapcsolt sorozataként jelenik meg. Szerves molekulákból jól meghatározott szerkezetű makromolekulák keletkeznek, majd ezek kapcsolódásából sejtalkotó elemek, sejtek, szövetek, szervek és egyedek épülnek fel.

Nem csak az összetételben és komplexitásban 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 is. Míg a technikai anyagok igen széles hőmérséklet tartományban stabilak, addig a biológiai anyagok termikus stabilitása korlátozódik a 0 – 42 C° hőmérséklet tartományra. Leszámítva néhány extremofil élőlényt, amelyek szélsőséges környezetben is képesek létezni, 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 termodinamika elmélete három tapasztalati megfigyelésen, ún. **főtétel**en 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 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

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.

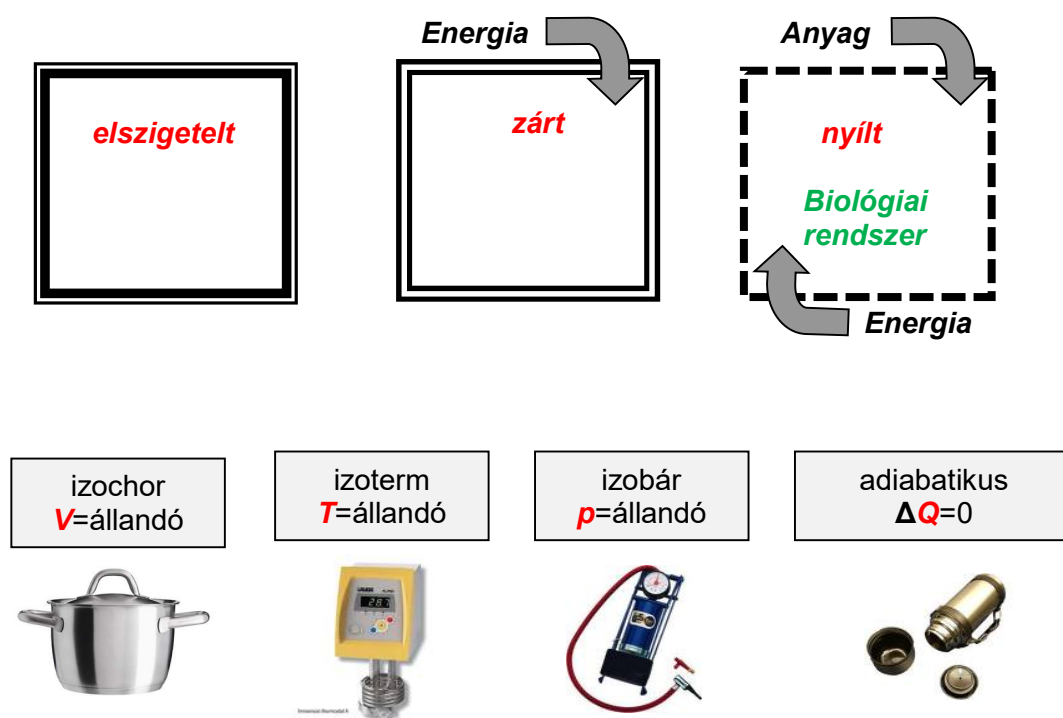
részecskék nagy sokaságára érvényes, egyedi molekulákra vagy részecskékre meg sem fogalmazható.

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. Hasonlóan a biofizikához, a biológiai termodinamikának sincsenek saját törvényei, a „biológiai” előszó csak arra utal, hogy a termodinamika törvényeit és eszközeit biológiai rendszerekre alkalmazzuk.

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

1.1 A TERMODINAMIKAI RENDSZER

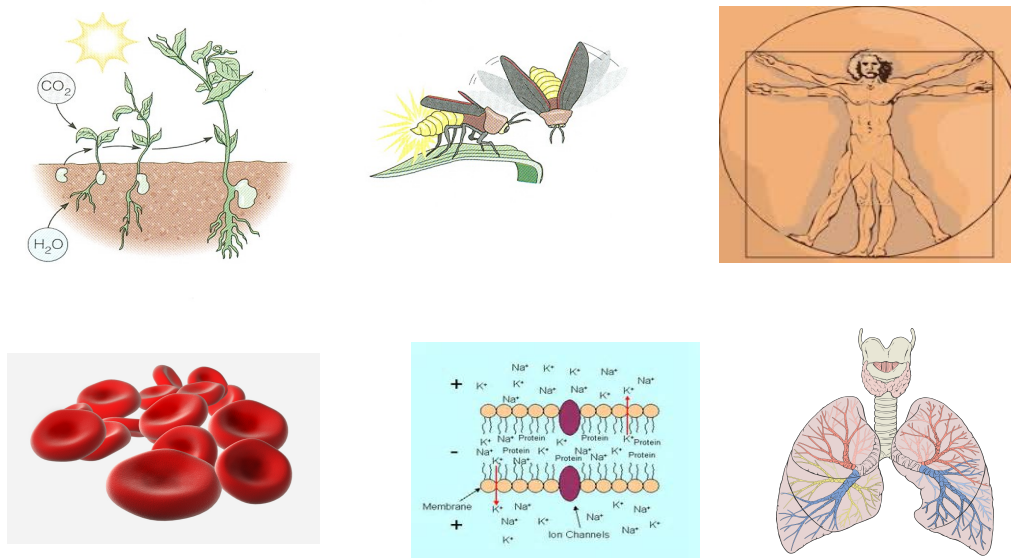
A termodinamikai összefüggéseket az önkényesen kiválasztott termodinamikai rendszerek segítségével fogalmazzuk meg. Rendszernek tekintjük a világnak azt a képzelt vagy valós határfelülettel elkülönített részét, amelynek tulajdonságait vizsgáljuk. **A termodinamikai rendszer éppúgy állhat egyensúlyban 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 főbb típusait.



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

Zárt és nyílt rendszer környezete között különböző típusú kapcsolatok (mechanikai, termikus, elektromos, stb.) különböztetünk meg. Hatásukra az olyan mennyiségek, pl. tömeg, energia-, töltés- stb. áramlásai indulhatnak meg. Az, hogy milyen mennyiség áramlása jön létre, az a rendszert a környezettől elválasztó határfelület szigetelő tulajdonságaitól függ. A merev fal a mechanikai kölcsönhatásokat, az árnyékoló fal a külső erők hatását akadályozza meg. Különösen fontos a termodinamikában az **adiabatikus** (hőszigetelő) fal, amely megakadályozza a rendszer és a környezete közötti hőátadást. A hővezető fal a rendszer és környezete közötti hőmérséklet kiegyenlítődését biztosítja. Fontos szerepe van még a **szemipermeábilis** (félíg áteresztő) falnak, amely csak bizonyos komponensek anyag transzportját teszi lehetővé.

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 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 példa a biológiai termodinamikai rendszerre.

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

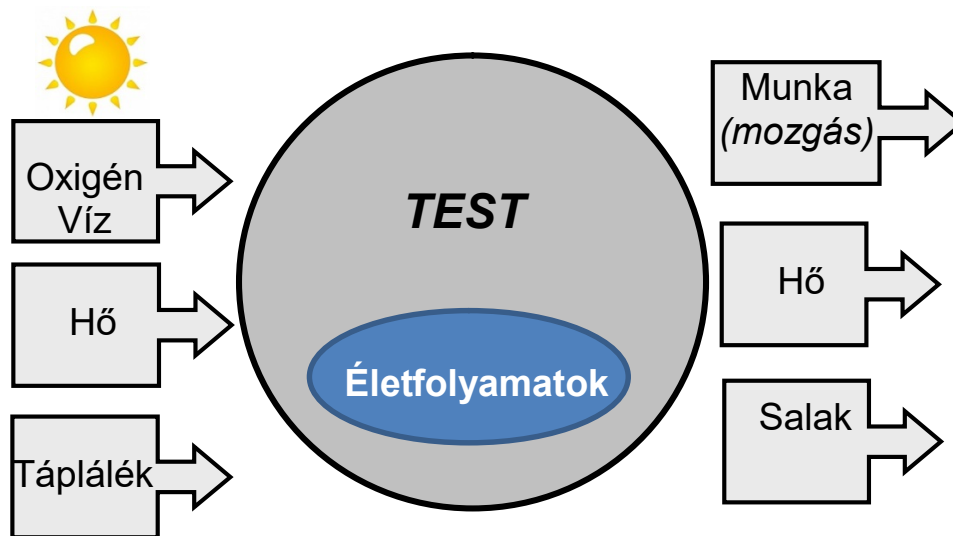
A termodinamikai rendszer állapotát egyértelműen meghatározó mennyiségeket két nagy csoportra oszthatjuk. Beszélhetünk **extenzív** és **intenzív** jellegű mennyiségekről. Az **extenzívek** függenek a rendszer nagyságától (kiterjedtségétől, méretétől) és **additívak** és többségük megmaradó mennyiség⁴. 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, de ugyanez mondható el a többi intenzív mennyiség (nyomás és a koncentráció) térbeli eloszlásáról is. Fontos megjegyezni, hogy **nem-egyensúlyi rendszerek** esetén bármelyik extenzív mennyiség áramlása együtt jár az energia áramlásával. Abban az esetben, amikor a rendszer a környezetével anyagot és energiát képes cserélni és a környezet

⁴ Gondoljunk például arra, amikor exoterm kémiai reakció hőjét, a hőmérséklet állandó értéken tartása miatt el kell vezetni a rendszerből.

⁵ Több olyan termodinamikai mennyiség is van, amelyek bár extenzív jellegűek, ennek ellenére mégsem megmaradók.

energia- és anyag tartaléka elegendően nagy, a termodinamikai rendszer állandósult állapotban maradhat, ami nem azonos az egyensúllyal. Ezt az állapotot **stacionárius** (nemegyensúlyi) állapotnak nevezzük. Míg a termodinamikai egyensúly a biológiai rendszer számára a halált jelenti, addig a biológiai egyensúly azt jelenti, hogy az élő szervezet a környezetében fenn tudja tartani állapota állandóságát.

Az élő anyag termodinamikai rendszerét sematikusán a 3. ábra mutatja.



3.ábra: Energia- és anyagáram biológiai termodinamikai rendszerben

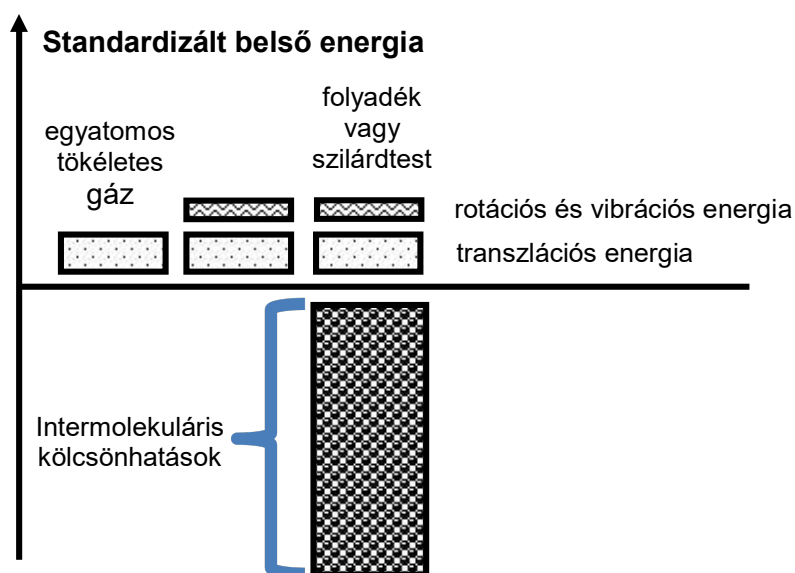
Az élet fenntartásához, a növekedéshez és a szaporodáshoz nagyszámú kémiai reakcióra és transzport jelenségre van szükség. Ez azt jelenti, hogy az anyag és energia cseréje a környezettel nemegyensúlyi körülmények között megy végbe. A reakciók termékét a sejtek vagy kivetik magukból, vagy új feladatok elvégzésére más sejtekhez szállítják.

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 vonzó kölcsönhatási energiák teszik ki. Az

ábrán ezek a negatív tartományban vannak, míg a molekuláris kinetikus energiák a pozitív tartományban találhatók.

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 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 energiatároló 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 hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező dU belső energia változást a következő összefüggés írja le:

$$dQ = dU = C \cdot m \cdot dT \quad (1)$$

⁶ A C 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.

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 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 $1,2^\circ\text{C}$ testhőmérséklet emelkedést jelent (átlagos érték).

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

Szerv, szövet	Fajhő $\text{MJ} / \text{m}^3^\circ\text{C}$	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

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 $1,0 \text{ kJ} / \text{kg}^\circ\text{C}$, az egységnyi térfogatra vonatkozó pedig $1200 \text{ kJ} / \text{m}^3^\circ\text{C}$. A szervek és szövetek fajhője eltérő, ezért az anyagcsereből származó hő⁹ nem azonos hőmérsékletet hoz létre a test minden részén. Néhány szerv és szövet egységnyi térfogatra vonatkoztatott fajhőjét az 1. Táblázatban mutatjuk be.

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

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

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

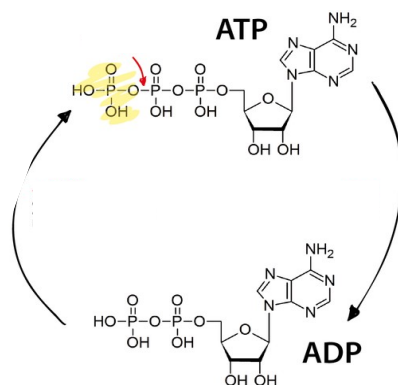
A biológiai rendszer energiájának jelentős része a táplálék kémiai összetételén keresztül jut az emberi szervezetbe. A legfontosabb energiát szolgáltató tápanyagok: a szénhidrátok (mono-, di- és poliszacharidok), a zsírok (lipidek) és a fehérjék. Ezeknek az energiaértékét a tápanyag 1 grammjának elégetésekor felszabaduló hőmennyiség, az **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 **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 az **adenozin-trifoszfát (ATP)**, az életfolyamatok működésének legfőbb energia forrása. Az ATP legnagyobb mennyisége a sejtek anyagcsere központjában, a **mitokondriumokban** található. Az ATP egy adenzin molekulából és a hozzá kapcsolódó három foszfát csoportból áll (5. 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 Ez nem az anyag szintézisét, hanem a folyamatos képződését és lebontását jelenti. Intenzív izomműködés esetén ennek a többszöröse is képződhet.

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 www.termeszettvilaga.hu/tv98/tv9802/atp.html



5. **ábra:** Az adenosin-trifoszfát (ATP) és az adenosin-difoszfát (ADP) kémiai szerkezete, valamint bontási és képződési körfolyamata.

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 megvalósulás útjától függetlenül mindig a kezdő- és a végállapot közötti folyamat 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.

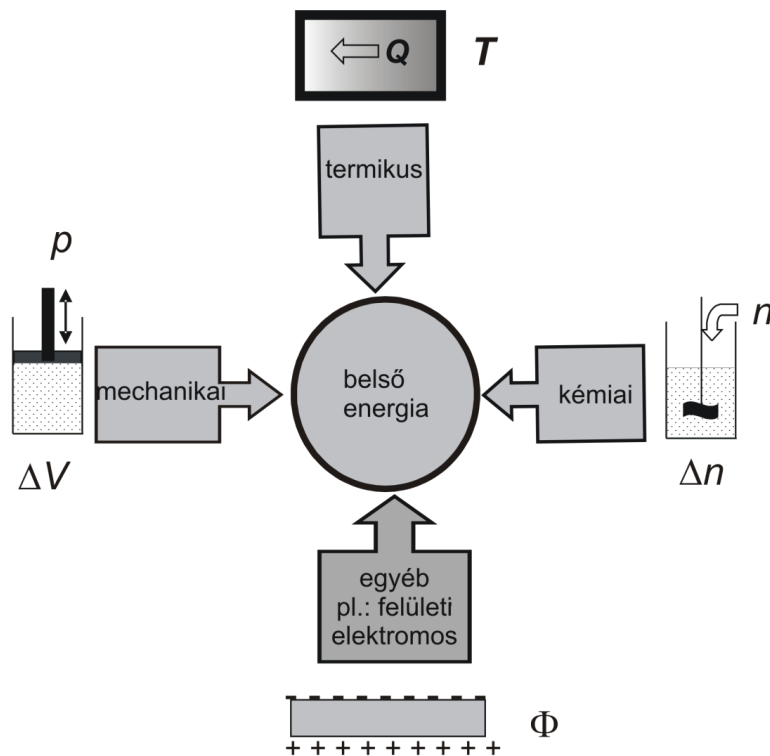
A továbbiakban a belső energia megváltozásának lehetőségeivel foglalkozunk. Az energiamegmaradás törvénye szerint, elszigetelt rendszer belső energiája állandó, nem

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

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 additív tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban a vizsgált termodinamikai rendszer részt vesz.



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 végez munkát a környezeten, azaz a gáz kitágul $\Delta V > 0$, ennek következtében $\Delta U = W_{mech} < 0$, gáz belső energiája csökken.

Példaként a (4)-es egyenlet segítségével megbecsülhetjük a szív bal kamrájának, mint „pumpának” a működéséhez szükséges mechanikai energiát¹⁴.

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)	?	$W_{term} = Td?$

A 2. Táblázatban foglaljuk össze - a termikus kölcsönhatás kivételével – a leggyakrabban előforduló elemi kölcsönhatásokat és az ezekhez tartozó jellemző intenzív és extenzív mennyiségeket. 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**

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.

¹⁴ 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 ($\approx 120\text{mmHg}$). Átlagos nyomással számolva $p_{\text{át}} = (p_{\text{dias}} + p_{\text{szisz}}) / 2 \approx 100\text{mmHg} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$. A mechanikai energia 80 cm^3 vér egyszeri kilökődésénél megközelítőleg: $W_{mech} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \approx 1 \cdot \text{J}$. Ez 60-as pulzusszámot tekintve a bal kamra mechanikai teljesítményére 1W-ot jelent.

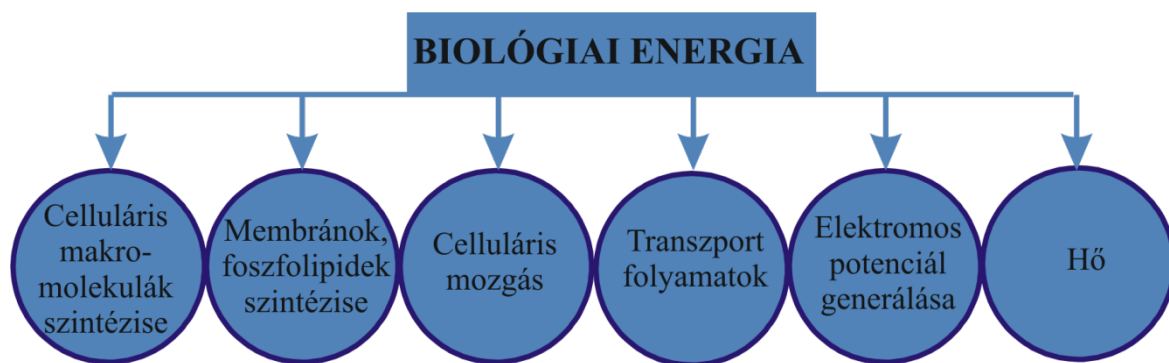
kölcsönhatáshoz tartozik egy-egy jellemző intenzív mennyiség (y_i) és a hozzá tartozó extenzív mennyiség változása (dx_i), amelyeknek szorzata megadja a kölcsönhatáshoz tartozó elemi energiacserét (dW_i)

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

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 biológiai 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

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

luftballonba¹⁷ 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, mert a gáz térfogata is növekszik¹⁸. A rendszerbe juttatott Q nagyságú hő nemcsak a hőmérséklet növelésére, hanem ennek egy, $-p\Delta V$ nagyságú, része térfogati munkájára is 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.

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 azonban 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 a belső**

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.

¹⁸Tételezzük fel, hogy a luftballon gumijának tágításához nem szükséges energia-befektetés!

energia hőhatással előidézett elemi változását adja meg¹⁹. Ez a felismerés Rudolf Clausius érdeme²⁰.

Mivel az entrópiát a hőhatás extenzív mennyiségeként vezettük be, célszerű mélyebben megismerni a termikus kölcsönhatásokat. Ezeket 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. Kifejezhetjük a fázisátalakulást kísérő entrópia változást az (7)-es összefüggés segítségével:

$$\Delta S_{\text{config}} = \frac{Q}{T_o} \quad (8)$$

ahol T_o most a fázisátalakulás rögzített hőmérsékletét jelöli. Az entrópia változás (8)-as kifejezésében a ΔS_{config} arra utal, hogy a folyamat során a hőmérséklet nem változik. Az izoterm változáshoz tartozó entrópia változást a szakirodalomban **konfigurációs entrópiának** nevezik. Látszik, hogy az entrópia változás előjele megegyezik a fázisátalakulást kísérő hőeffektus, a látens hő előjelével. Hő közléssel járó olvadásnál és forrásnál $\Delta S_{\text{config}} > 0$, míg az ellentétes irányú változásokat a konfigurációs entrópia csökkenés kíséri. A termikus hatásra bekövetkező teljes entrópia változást a termikus entrópia és a konfigurációs entrópia összege adja meg:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{config}} + \Delta S_{\text{term}} \quad (9)$$

A (7)-es összefüggésből nem olvashatjuk ki azt, hogy hogyan függ a termikus entrópia a hőmérséklettől. A hőmérséklet növelésével vajon növekszik, vagy csökken?

¹⁹ Az eddig vizsgált elemi energiacserékhez hasonlóan a **$Q = T\Delta S$** hő is, útfüggvény.

²⁰ Az entrópia szót Clausius alkotta a „tropy” átalakulást jelentő görög szóból.

Erre a kérdésre megadhatjuk a választ, ha figyelembe vesszük a hő és az általa okozott hőmérsékletváltozást leíró mennyiség, a hőkapacitás, vagy fajhő kapcsolatát.

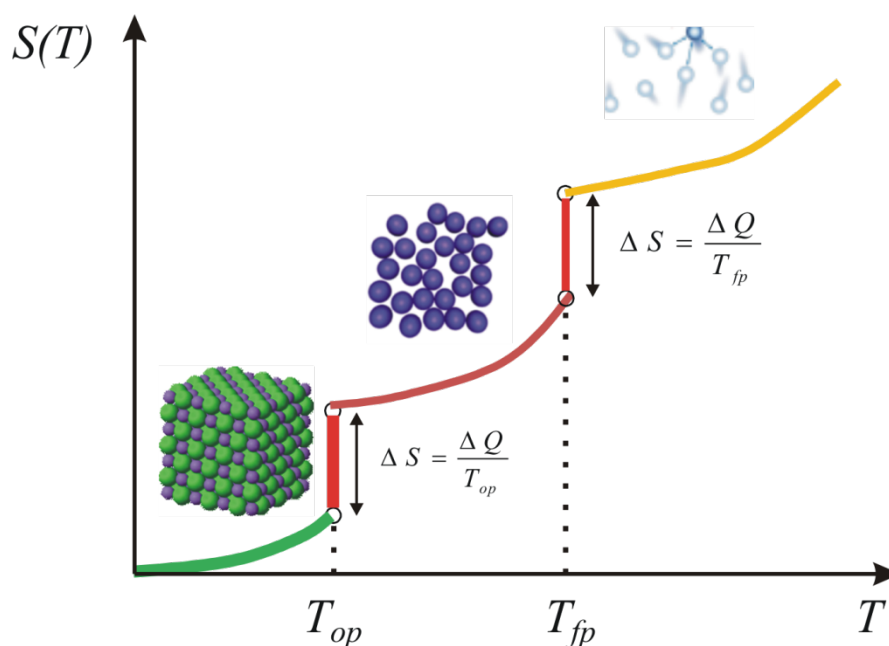
A (7)-es. valamint az (1)-es egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$dS_{term} = C \cdot m \cdot \frac{dT}{T} \quad (10)$$

Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy a termikus entrópia a hőmérséklet növelésével növekszik. Megjegyezzük, hogy a (10)-es összefüggés képezi a termikus entrópiaváltozás kísérleti meghatározásának alapját, mivel

$$\Delta S_{term} = \int_{T_1}^{T_2} C \cdot m \frac{dT}{T} \quad (11)$$

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).



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 molekuláris rendezetlenség növekedésével együtt növekszik**. Egy anyag T

hőmérsékletű entrópiája a termikus entrópia és a konfigurációs entrópia összegéből áll, ahogy azt a (9)-es összefüggés mutatja. Mindkét mennyiséget kalorimetriás mérésekkel határozhatjuk meg a (8)-as és a (11)-es összefüggések alapján.

1.5 A TERMODINAMIKA I. FŐTÉTELE

Az előző fejezetekben láttuk, a belső energia megváltozásának kifejezése annyi tagból áll, ahányféle kölcsönhatásban a vizsgált rendszer részt vehet mivel 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):

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (12)$$

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

$$dU = dQ + dW_{mech} + dW_{chem} + dW_i + \dots + \quad (13)$$

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

A történeti hűség kedvéért megjegyezzük, hogy az I. főtétele gyakran idézett formája a következő:

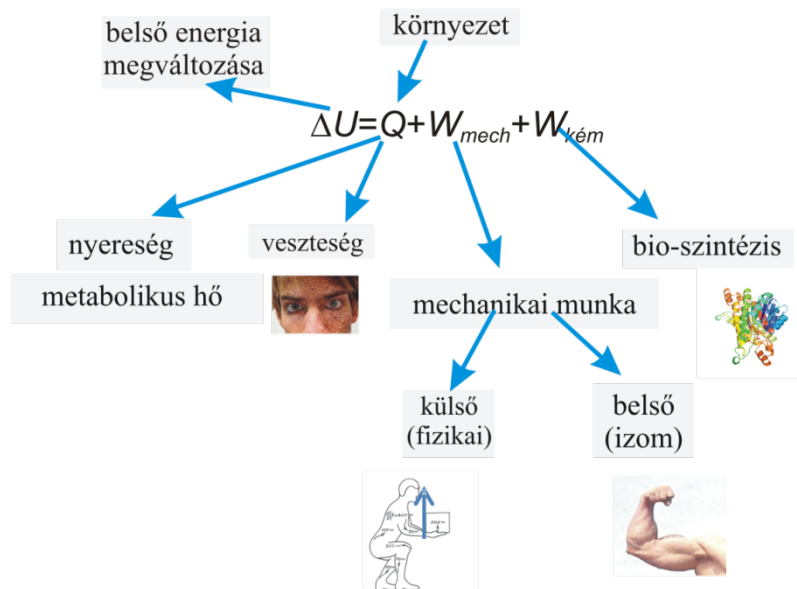
$$\Delta U = Q + W_{mech} \quad (14)$$

Ez azonban nem fejezi ki azt a tényt, hogy a hőhatáson és a mechanikai munkavégzésen kívül, sokféle más energetikai kölcsönhatás is létezik, amelyek befolyásolják a belső energia értékét (lásd 7. ábrát).

A (13)-as I.főtétele segítségével fontos következtetéseket vonhatunk le a termodinamikai rendszer munkavégző képességéről, valamint az ehhez felhasznált energiá(k)ról. A termodinamikai rendszer akkor képes mechanikai munkavégzésre

$dW_{mech} < 0$, ha a belső energiáját csökkenti $dU < 0$, vagy ha környezetéből hőt von el $dQ > 0$, vagy más formában energiát vesz fel $dW_i > 0$.

Biológiai rendszereknél a 9. ábrán sematikus módon bemutatott kölcsönhatásokat kell figyelembe venni. A mechanikai kölcsönhatás egyaránt tartalmazza a test olyan munkavégzését, ami az erő és az erő irányában vett elmozdulás szorzatából származik. 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 salak anyagok energiája lesz. Ez azt jelenti, hogy mindaddig, amíg a rendszer életfunkciókat mutat, nem beszélhetünk termodinamika egyensúlyáról. A belső energia segítségével azt sem tudjuk megmondani, hogy milyen messze vagyunk a végső egyensúlyi állapottól. Ha a folyamat (pl. kiegyenlítődés) 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. főtételeinek 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, 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 energiacserével járó folyamatok játszódnak le.

$$dU = dU_1 + dU_2 + dU_3 + \dots + dU_i = 0 \quad (15)$$

Ez azt jelenti, hogy az **elszigetelt rendszerben a belső energia megváltozása nem adhat támpontot a folyamatok irányára vonatkozóan**. 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 összes energiája 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. Erre a választ a termodinamika II. főtétele adja meg.

1.6 Környezeti hatások

A termodinamikai objektum és a környezete között lehetséges kölcsönhatások jelentősen befolyásolják a belső energia hasznosítható részét. Gondoljunk például arra, hogy rendszerünk 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, mivel másik része az állandó hőmérséklet fenntartására fordítódik. Ezen utóbbi kijelentés értelmezését, 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 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 $-p\Delta V$ nagyságú 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 nyílt rendszerekkel dolgozunk, amelyek a környezetükkel hőt, mechanikai energiát és anyagot cserélhetnek. A továbbiakban megadjuk azokat a termodinamikai függvényeket, amelyekkel izobár, izoterm és izoterm-izobár rendszerek energiahasznosítási képességét jellemezhetjük. Először vizsgáljuk meg a hőközlés hatását állandó nyomású környezetben.

1.6.1 A belső energia izobár környezetben hasznosítható része: az entalpia

Induljunk ki az első főtételből. Kémiai kölcsönhatás nélkül, csak termikus és mechanikai energiacserét feltételezve írhatjuk, hogy

$$dU = TdS - pdV \quad (16)$$

Fejezzük ki ebből a $dQ = TdS$ nagyságú hőt.

$$dQ = dU + pdV \quad (17)$$

Ha a hőközlés állandó térfogaton történik ($dV = 0$), akkor a hő a belső energiát növeli. Ha azonban nyomást tartjuk állandó értéken, akkor pdV energia tag jelenléte miatt, a belső energia dQ -nál kisebb mértékben változik. Ekkor mi adja meg a belső energia adott körülmények között ($p = \text{áll.}$) hasznosítható részét? Ha a nyomás állandó, akkor pdV helyett írhatjuk, hogy $d(pV)$. Ez ugyanolyan energia jellegű mennyiség, mint a belső energia, ezért összevonhatjuk a (17)-es egyenlet jobb oldalán lévő két differenciált.

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

²² Az egyetemes gáztörvény $pV = nRT$

$$dQ = d(U + pV) = dH \quad \text{ahol} \quad H = U + pV \quad (18)$$

A zárójelben lévő két energiatag összevonásával definiáltunk egy új, H jelű termodinamikai függvényt, amelynek neve: **entalpia**. Megvizsgálhatjuk, hogy az entalpia megváltozása valóban visszaadja-e a $dQ = TdS$ nagyságú hőt. Induljunk ki az entalpia függvény teljes differenciáljából:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (19)$$

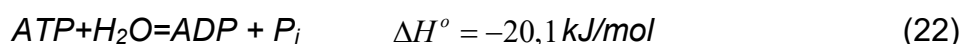
Ha a fenti egyenletbe beírjuk a belső energia kémiai kölcsönhatások nélküli (16)-os kifejezését, akkor azt kapjuk, hogy

$$dH = TdS + Vdp \quad (20)$$

Ez mutatja, hogy **az állandó nyomáson ($dp = 0$) az entalpia változása a közölt-, vagy elvont hőt jelenti: $\Delta H_p = Q$** . Ez az oka annak, hogy az kalorimetriás méréseknél a hő helyett, az entalpia fogalmat használjuk. Kísérletekben az entalpia megváltozását kaloriméterben meghatározott hőből, vagy dT hőmérsékletváltozás és az állandó nyomáshoz tartozó C_p hőkapacitás szorzatának integrálásával kapjuk meg. Ez utóbbi persze csak akkor igaz, ha nem történik fázisátalakulás (olvadás vagy forrás):

$$\Delta H_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \quad (21)$$

Kémiai reakció estén a reakcióhő is az entalpia megváltozását adja meg. Például az *ATP* hidrolízisének exoterm hőeffektusa 310 K hőmérsékleten:



Ahol ΔH° a standard állapothoz tartozik²³. Mivel az entalpiaváltozás a mért hő, ezért a (11)-es összefüggés segítségével, kalorimetriás mérésekből az átalakulás entrópiája is meghatározható. Az ATP hidrolíziséhez $\Delta S^\circ = +33,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ standard entrópia változás tartozik. Az entrópiaváltozás a makromolekulák térszerkezetének változásával is kapcsolatos, ezért a kalorimetriás módszer alkalmas fehérjék denaturációjának vizsgálatára is. Megjegyezzük, ahogy a belső energiának nem ismerjük az abszolút értékét, úgy az entalpiának sem. Az összehasonlítás kedvéért standard állapothoz tartozó önkényes skálát vezettek be²³.

1.6.2 A belső energia állandó térfogatú izoterm környezetben hasznosítható része: a szabadenergia:

Induljunk ki az első főtétel (16)-os egyenlettel megfogalmazott alakjából.

$$dU = TdS - pdV \quad (23)$$

Fejezzük ki ebből a mechanikai kölcsönhatás $dW_{\text{mech}} = -pdV$ elemi energiacseréjét:

$$dW_{\text{mech}} = -pdV = dU - TdS \quad (24)$$

Ha a hőmérséklet állandó, akkor TdS helyett írhatjuk, hogy $d(TS)$. Ez ugyanolyan energiajellegű mennyiség, mint a belső energia, ezért összevonhatjuk a (24)-es egyenlet jobb oldalán lévő két differenciált és írhatjuk, hogy

$$dW_{\text{mech}} = dF = d(U - TS) \quad \text{ahol} \quad F = U - TS \quad (25)$$

A fenti összefüggésből következik, hogy a mechanikai munkavégzésre fordítható energia nem a belső energia megváltozásával, hanem az F -el jelölt új termodinamikai függvény, a **szabadenergia** megváltozásával adható meg.

²³ A standard állapot 25 °C hőmérsékletéhez és 1 bar nyomáshoz tartozó állapotot jelöl.

Képezzük a szabadenergia teljes differenciálját:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (26)$$

Ezt összevetve a belső energia (12)-es kifejezésével, azt kapjuk, hogy

$$dF = -SdT - pdV \quad (27)$$

A fenti összefüggés azt mutatja, hogy **állandó hőmérsékleten a szabadenergia megváltozása mechanikai kölcsönhatás energiát adja meg**²⁴: $\Delta F_T = W_{mech}$.

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

A szabadentalpiát igen gyakran kémiai folyamatok leírására használják. ennek megfelelően a belső energia kifejezésében szerepeltetni kell a kémiai kölcsönhatások energia járulékát, $dW_{chem} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$. Ez nem csak a kémiai reakcióval járó belső energia változását, hanem a kémiai környezet megváltozásával (pl. szolvatáció, oldószercseré) járó kölcsönhatási energiákban bekövetkező változások energiáját tartalmazza.

Kiindulópontunk most is a (12)-es egyenlet. Ennek átrendezésével kifejezhetjük a kémiai reakció, vagy a kémiai kölcsönhatások energiáját:

$$\sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = dW_{chem} = dU + pdV - TdS \quad (28)$$

Vegyük észre, hogy állandó nyomás esetén a fenti kifejezésben a $dU + pdV$ mennyiség, a (20)-as összefüggés szerint, az entalpia megváltozása, tehát írhatjuk, hogy

$$\sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = dW_{chem} = dH - TdS \quad (29)$$

²⁴ A szabadenergia változás alsó T indexe, az állandó hőmérsékletre utal

Ha a hőmérséklet és a nyomás is állandó, akkor TdS helyett írhatjuk, hogy $d(TS)$, és összevonhatjuk az egyenlet jobb oldalán lévő két tényező különbségét, és kapjuk, hogy

$$dW_{chem} = dH - TdS = d(H - TS) = dG \quad \text{ahol} \quad G = H - TS \quad (30)$$

A kémiai reakció vagy a kémiai kölcsönhatások energiacserréje nem a belső energia változásával, hanem a G -vel jelölt új termodinamikai függvény, a **szabadentalpia** megváltozásával jár együtt. Vizsgáljuk meg a szabadentalpia megváltozását.

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (31)$$

Ha a (31)-es egyenletbe behelyettesítjük a belső energia (12)-es kifejezését, azt kapjuk, hogy

$$dG = -SdT - Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (32)$$

A fenti összefüggés is mutatja, hogy **állandó hőmérsékletű és nyomású** környezetben **a belső energiának kémiai reakcióval hasznosítható része a szabadentalpia megváltozásával egyezik meg.**

$$dW_{chem} = dG_{T,p} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (33)$$

1.7 A TERMODINAMIKA II. FŐTÉTELE

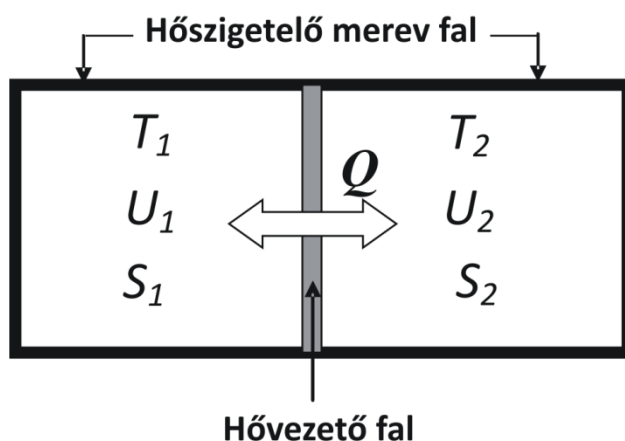
Kezdjük egy kérdéssel: vajon az entrópia - a belső energiához hasonlóan – megmaradó mennyiség-e, azaz elszigetelt rendszer esetén értéke állandó? Ennek megválaszolása érdekében vizsgáljuk meg, azt, hogy mi történik az entrópiával - az egyszerűség kedvéért - két eltérő hőmérsékletű termodinamikai test kölcsönhatása során (10. ábra). Legyen az ábrán bemutatott teljes rendszer a környezettől elszigetelt, de a két részrendszer egymással szemben már nem az. Ha két részrendszer hőmérséklete közt különbség van ($T_1 \neq T_2$), akkor a hőcsere miatt mindkét test belső energiája és termikus entrópiája is megváltozik. Tételezzük fel, hogy a két térfél állapotában a hőcserén kívül

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

$$dU_1 = -dU_2 \quad (34)$$

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 termikus entrópiaváltozások összegeként adható meg, mivel az entrópia extenzív mennyiség:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} \quad (35)$$



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.

Az elszigetelt rendszer entrópia változása a következőképpen adható meg:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} - \frac{dU_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} dU_1 \quad (36)$$

Ebből már 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 már nem ($dS \neq 0$).

A továbbiakban vizsgáljuk meg, hogy van-e határozott jellege az entrópia megváltozásának. 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 (36)-os összefüggés alapján megállapíthatjuk, hogy az elszigetelt rendszer entrópiája mindkét esetben növekszik:

$$\text{ha } T_1 > T_2, \quad \text{azaz } \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} > 0, \quad \Delta U_1 > 0, \quad \text{akkor } \Delta S > 0, \quad (37)$$

$$\text{ha } T_1 < T_2, \quad \text{azaz } \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} < 0, \quad \Delta U_1 < 0, \quad \text{akkor } \Delta S > 0 \quad (38)$$

Beláthatjuk tehát, hogy **különböző hőmérsékletű térrészek közt lejátszódó hőcsere során az 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 kiegyenlítődéssel kapcsolatos gondolatmenethez hasonlóan, megadhatjuk más, tetszőleges termodinamikai kölcsönhatáshoz tartozó (pl. nyomás-, vagy koncentráció kiegyenlítődéssel) folyamatot kísérő entrópiaváltozását. Eredményül ugyanezt kapjuk: az entrópiaváltozás irányának határozott jellege van: **Elszigetelt rendszerben a hőmérséklet, a nyomás és a koncentráció kiegyenlítődéssel járó folyamatok során az entrópia növekszik, egyensúlyban éri el a maximális értékét. Az eddig elmondottakat általánosíthatjuk, és megfogalmazhatjuk a termodinamikai egyensúly feltételét az entrópia maximum segítségével is: elszigetelt rendszerben a kiegyenlítődéssel járó folyamatok entrópia növekedéssel járnak együtt mindaddig, amíg el nem érjük az egyensúlyi állapotot. 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 kiegyenlítődéssel való törekvés az alapvető, az entrópiánövekedés tétele csupán ugyanezt más formában fejezi ki.

1.8 A termodinamika III. főtétele

Herman Nernst német kutató különféle anyagok entrópiáját vizsgálta a hőmérséklet függvényében. Számtalan anyagon végzett kísérletei alapján arra következtetésre jutott, ahogy a hőmérséklet csökken, ezzel együtt a termikus entrópia is csökken. Megállapította,

hogy tiszta, **kristályos anyagok entrópiája az abszolút zérus ponthoz közeledve nullához tart**. Ebből azt a következtetést vont le, hogy az ilyen anyagok entrópiája abszolút zérus fokon zérus. Ez a jelentős felismerés megteremtette **abszolút entrópia skála** megalkotását²⁵.

Nernst kísérleti eredményeit, az abszolút entrópia adatokat - az összehasonlíthatóság érdekében - 298 K hőmérséklethez tartozó, ún, **standard entrópia** adatokkal adják meg. Ennek kiszámítása a (8)-as és (11)-es összefüggések alapján történhet meg. A termikus mérések kiértékelése lehetővé tette különböző anyagok molekula-szerkezetének és standard entrópiájának összehasonlítását, ahogy azt a 3. Táblázat néhány adata mutatja.

3.Táblázat: Néhány anyag standard entrópiája $J/molK$ 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 táblázatban lévő entrópia adatok jól szemléltetik az entrópia és a molekuláris rendezettség kapcsolatát. 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 állapothoz ugyanazon hőmérsékleten nagyobb entrópia érték tartozik, mint a folyadék és a szilárd halmazállapothoz.

1.9 A termodinamika II. főtételeinek általánosítása

Vajon miért nevezte Einstein a termodinamika II. főtételeit „az összes tudományok első törvényének”? Első pillanatra ezt nem érthetjük, mert a II. főtétel, szigorúan véve, csak elszigetelt rendszere vonatkozik. Az ilyen rendszerek pedig nem adnak lehetőséget a beavatkozásra, és nem vizsgálhatjuk a folyamatokat az általunk tetszőlegesen alkalmazott kísérleti feltételek mellett. A mindennapi életben többnyire **zárt** és **nyílt** rendszerekkel van dolgunk. Mi veszi át az entrópia szerepét, ha az elszigeteltség nem teljesül?

Vizsgáljuk meg azt, hogy a II. főtétel alapján milyen következtetést vonhatunk le a zárt, izoterm, izobár, és a leggyakrabban előforduló nyílt rendszerekben lejátszódó folyamatok

²⁵ A belső energia abszolút értékét nem ismerjük, annak csak a megváltozását határozhatjuk meg. Ezzel szöges ellentétben áll az entrópia, amelynek abszolút értékéről beszélhetünk.

irányára. 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 minden külső kényszer nélkül, önként lejátszódnak. Olyan esetről is beszélhetünk, amikor 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 $\Delta U_m = +4,2\text{ kJ/mol}$ belső energia növekedés kíséri.

Ahogy a 1.1 fejezetben hangsúlyoztuk, a vizsgált termodinamikai rendszer kiválasztásánál - a praktikusság figyelembevételével - önkényesen járhatunk el. Ha a vizsgálatunk tárgya (továbbiakban objektuma) olyan állandó hőmérsékletű környezetben van, hogy a termikus folyamatok következtében az objektum és a környezet közti hőcsere nem okoz érzékelhető hőmérsékletváltozást (izoterm rendszer), akkor a vizsgált objektumot és a lokális környezetet (termosztátot) együtt tekinthetjük olyan rendszernek, amit a világ többi részétől elszigeteltnek tekinthetünk. Ebben az esetben az erre az újra definiált „elszigetelt rendszerre” alkalmazhatjuk a termodinamika II. főtétele. A rendszer hőmérsékletének állandó értéken tartása a termosztát és a vizsgált objektum közti folytonos hőcserével valósítható meg. Legyen a termosztát mérete és hőkapacitása olyan nagy, hogy a közte és a vizsgált objektum között fellépő $dQ = dU$ nagyságú hőcsere során a teljes rendszer hőmérséklete ne változzon²⁶.

Jelöljük az objektumunk entrópiáját S_o -val, a lokális környezetet (a termosztát) entrópiáját pedig S_K -val. A dS_{Σ} teljes entrópiaváltozást a két entrópia tag összege adja meg:

$$dS_{\Sigma} = dS_o + dS_K \quad (39)$$

Ha a vizsgált térrészben a molekulák száma nem változik meg, valamint a térfogat is állandó marad, akkor a lokális környezet entrópiájának a változása a hőcsere során:

$$dS_K = \frac{dU_K}{T_K} \quad (40)$$

Mivel a rendszerünk csak a vele azonos $T \equiv T_o = T_K$ hőmérsékletű termosztáttal cserélhet energiát, ezért kihasználtuk, hogy $dU_K = -dU_o$. Ezt figyelembe véve, a teljes entrópiaváltozást kifejezhetjük a vizsgált objektumunk paramétereivel:

²⁶ Ezt a gyakorlatban nagy kiterjedésű (hőkapacitású) termosztáttal lehet megvalósítani.

$$dS_{\Sigma} = dS_o - \frac{dU_o}{T} \quad (41)$$

Vegyük észre, hogy a fenti kifejezés átrendezése összekapcsolja a rendszer entrópiáját az objektumunk szabadenergiájával.

$$dS_{\Sigma} = -\frac{1}{T} d(U_o - TS_o) = -\frac{1}{T} dF_o \quad (42)$$

Ez azt is jelenti, hogy izoterm környezetben az önként lejátszódó folyamatoknál a szabadenergia csökkenése jelöli ki a spontán folyamatok irányát. Ebből az következik, hogy **izoterm körülmények között vizsgált objektumunk szabadenergiája adhat támpontot az önként végbemenő folyamatok lefolyásának irányára.**

$$dS_{\Sigma} > 0 \quad \longrightarrow \quad dF_o < 0 \quad (43)$$

Állandó hőmérsékletű nyomás-kiegyenlítődési folyamat a szabadenergia csökkenésével jár együtt. Ez a csökkenés a termodinamikai egyensúly eléréséig tart, amikor már a nyomások kiegyenlítődnének. Ekkor a szabadenergiának minimuma van $dF_T = 0$.

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 lokális környezet szerepét a termosztát és a manosztát együttese jelenti. Legyen a manosztát kapacitása is olyan nagy, hogy térfogatának megváltozásakor nyomása ne változzon. Az új rendszer entrópiájának megváltozása ebben az esetben is a (40)-es összefüggéssel adható meg. Az objektum és a manosztát közötti entrópiacserére írhatjuk, hogy

$$dS_K = \frac{dU_K}{T_K} + \frac{p}{T_K} dV_K \quad (44)$$

ahol $p \equiv p_o = p_K$ a nyomást, $T \equiv T_o = T_K$ a hőmérsékletet, valamint a dV_o a manosztát térfogatának megváltozását jelöli. Mivel a rendszer csak az azonos nyomású manosztát rovasára változtathatja meg a belső energiáját és térfogatát (a teljes rendszer térfogata állandó), ezért írhatjuk, hogy $dU_o = -dU_K$ és $dV_o = -dV_K$. A teljes entrópiaváltozás:

$$dS_{\Sigma} = dS_o + dS_K = -\frac{1}{T} d(U_o + pV_o - TS_o) \quad (45)$$

Vegyük észre, hogy a fenti egyenlet jobb oldalának zárójeles része nem más, mint az objektumunk izoterm és izobár körülmények közötti szabadentalpiája. Levonhatjuk tehát

azt a következtetést, hogy izoterm-izobár rendszer entrópiájának II. főtétel szerinti növekedése együtt jár az objektum szabadentalpiájának csökkenésével.

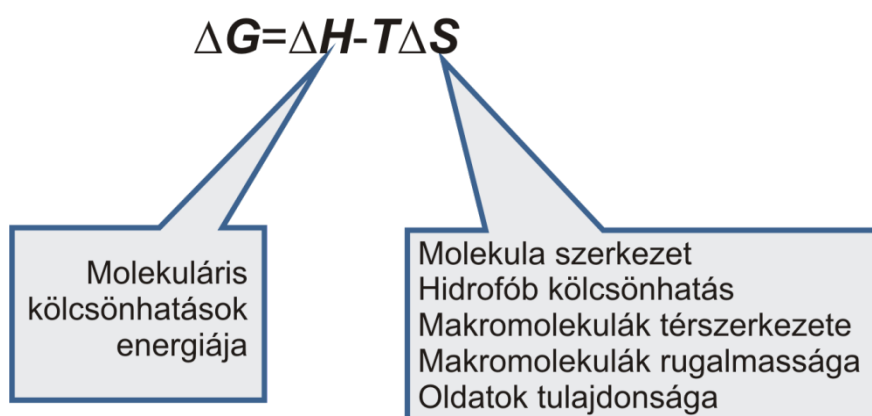
$$dS_{\Sigma} = -\frac{dG_o}{T} \quad (46)$$

és izoterm-izobár körülmények között vizsgált objektumunk szabadentalpiája adhat támpontot az önként végbemenő folyamatok lefolyásának irányára.

$$dS_{\Sigma} > 0 \quad \longrightarrow \quad dG_o < 0 \quad (47)$$

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

A szabadentalpiára vonatkozó összefüggést leggyakrabban akkor használjuk, ha vizsgálatainkat állandó nyomású és állandó hőmérsékletű környezetben végezzük. A két részből álló szabadentalpia első tagja az entalpiaváltozás, az átalakulás energetikájával, a második tag, a hőmérséklet és az entrópia változásának szorzata ($T\Delta S$), amely, a folyamat során bekövetkező molekuláris **rendeződési jelenségekkel** kapcsolatos.



11. ábra: Izoterm-izobár rendszerben lejátszódó fizikai változások leírásakor alapvető 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**

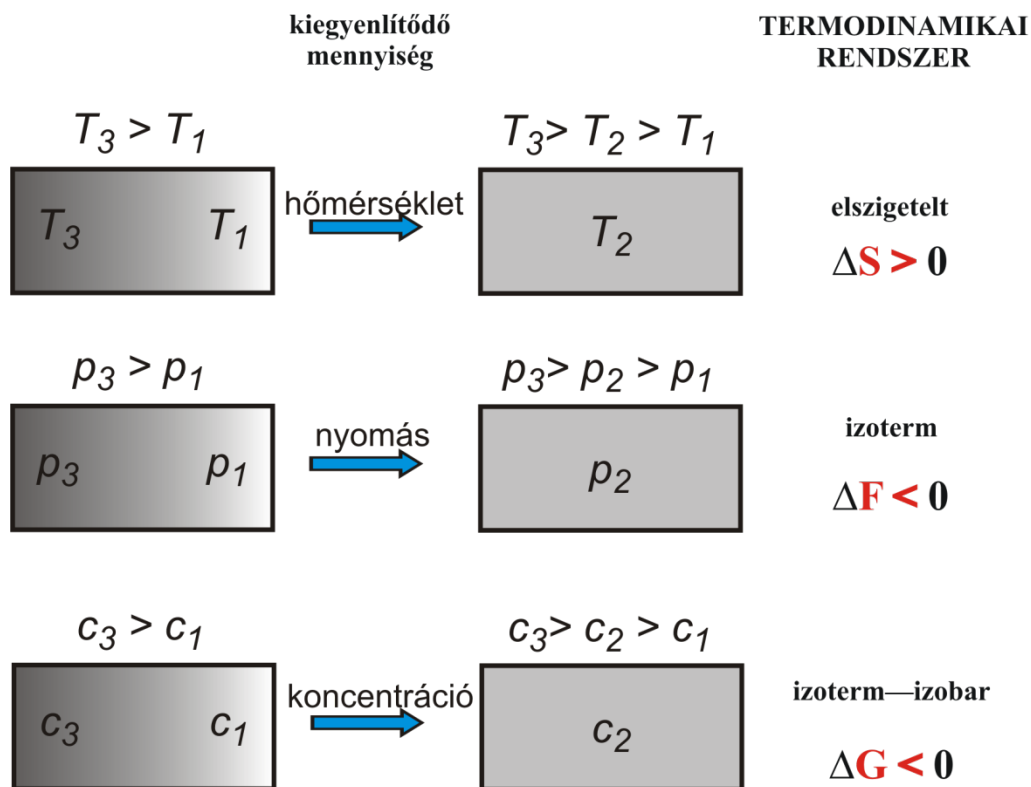
kialakulásának kedvez. Mindig az aktuális hőmérséklet dönti el, hogy melyik mennyiség hatása érvényesül.

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 táblázat második oszlopban feltüntettük a termodinamikai függvény változóit.

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

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	$G = H - TS$

A táblázatban szerepelő termodinamikai (potenciál)függvények mind állapotfüggvények és additívak, de az entrópiához hasonlóan nem megmaradó mennyiségek. A 12. 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.



12.ábra: A termodinamikai egyensúlyra való törekvés különböző környezetben.

A termodinamika igen sok természeti folyamat megfordíthatatlan voltát a II. főtételre vezeti vissza. 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 hűtőszekrényben lehűtöm az árut azáltal, hogy hőt vonok ki ($\Delta S < 0$), ezt azon az áron teszem meg, hogy a készülék hátlapján lévő csőkiágó, az előző hőnél nagyobb hőmennyiségű hőt juttat a környezetbe. Összességében a teljes entrópiaváltozás pozitív ($\Delta S > 0$). Ez a példa rávilágít arra is, hogy lehetséges olyan lokális tartomány (pl. a hűtőszekrény belseje), ahol a hűtött anyag entrópiája csökken, de ezt a csökkenést a környezet entrópia produkciója túlkompenzálja.

A második főtételek 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***²⁷.

Az életfolyamatokról tudományos igényrel 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 az egyéb salakanyagok mind nagyobb mértékben növelik az entrópiát, 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 csökkenő 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.

1.10 AZ ENTRÓPIA STATISZTIKUS ÉRTELMEZÉSE

Az entrópia elméleti módszerekkel is meghatározható. Ha egy rendszer belső energiáját az egyedi részecskék mozgási energiájának szemszögéből vizsgáljuk, akkor egy adott időpillanatbeli állapotának 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 részecske 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***

²⁷ Erre példákat az 1.11-es fejezetben találunk.

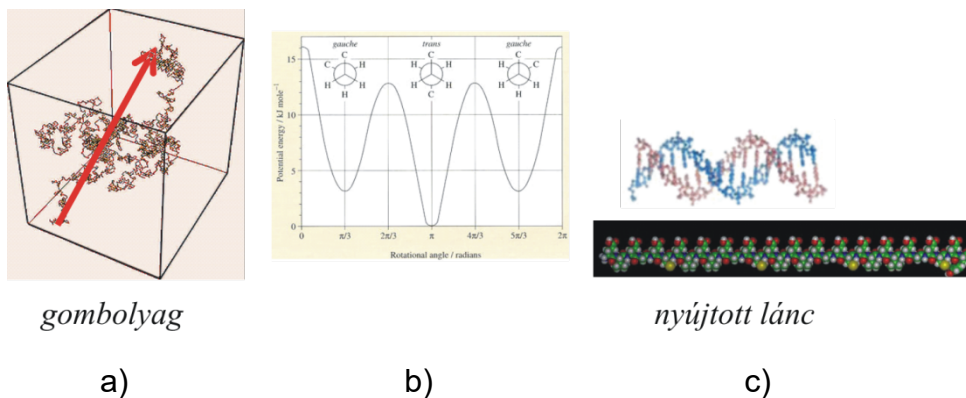
fogalmát. A termodinamikai jelzőt azért tesszük ki, mert amíg a matematikai valószínűség maximális értéke 1, a termodinamikai valószínűség igen nagy szám is lehet. Egy tetszőleges termodinamikai rendszer állapothatározókkal megadható állapotát **makroállapot**nak nevezzük. Makroállapot például a rendszer energiája, oldatoknál a koncentráció, vagy hajlékony láncú makromolekuláknál a láncvégek távolsága. Minden makroállapot számtalan mikroállapottal valósítható meg. 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 logaritmusaként definiálta.**

$$S = k_B \ln \Omega \quad (48)$$

Ahol Ω termodinamikai valószínűség és k_B a Boltzmann-állandó, amelynek értéke: $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. A (48)-as 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 (12.a ábra). 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.



12. ábra: (a) hajlékonyláncú makromolekula egy térszerkezete. (b) kovalens kötéssel egymáshoz kapcsolódó rotációs egységek energiája az elfordulás szögének függvényében, (c) rendezett szerkezetű makromolekula.

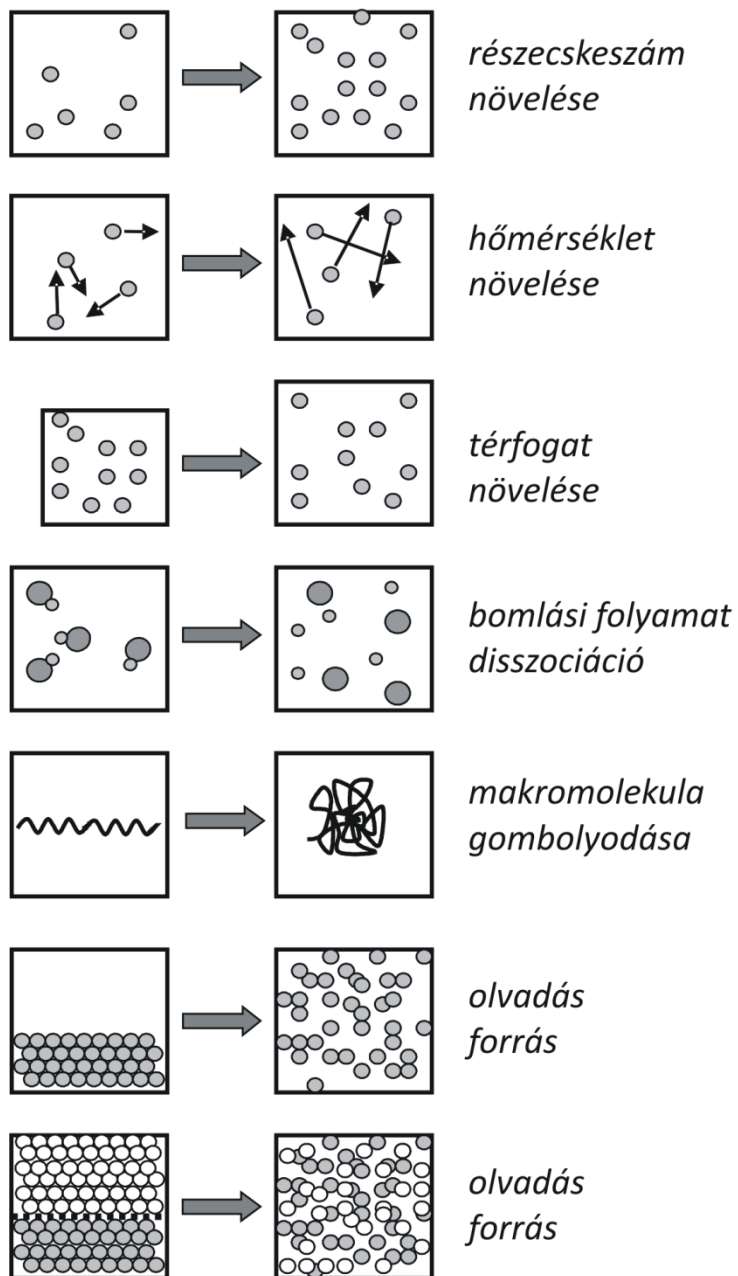
Tegyük fel, hogy a hajlékonyláncú makromolekulánk 10^4 számú szén atom kovalens kötésű vázából áll, amelyek mindegyike körül a szabad rotáció három stabil, a rotációs potenciális energia minimumához tartozó elfordulást tesz lehetővé (12.b ábra).

Ebben az esetben az összes rotációs lehetőség, a mikroállapotok száma: $\Omega = 3^{10000}$. Ehhez a (48)-as 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 pedig²⁸ $S_{konf} = k_B T \ln 1 = 0$.

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 13. 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 13. ábrán mutatjuk be azokat a folyamatokat, amelyek során konfigurációs entrópia változik.



13. ábra: A konfigurációs entrópia növekedésével járó folyamatok.

²⁸ Ez persze nem jelenti azt, hogy a nyújtott molekula teljes entrópiája is zérus, mivel a konformációs entrópia mellett még figyelembe kell venni az entrópia termikus részét is.