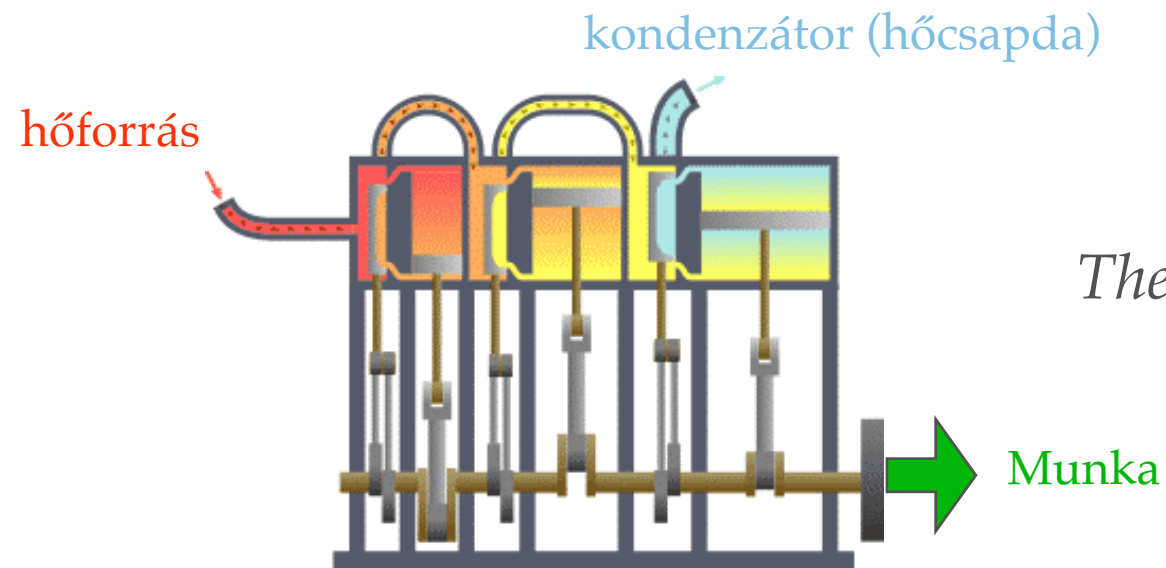


TERMODINAMIKA

KELLERMAYER MIKLÓS

A FIZIKA ENERGIAÁTALAKULÁSOKKAL FOGLALKOZÓ ÁGA



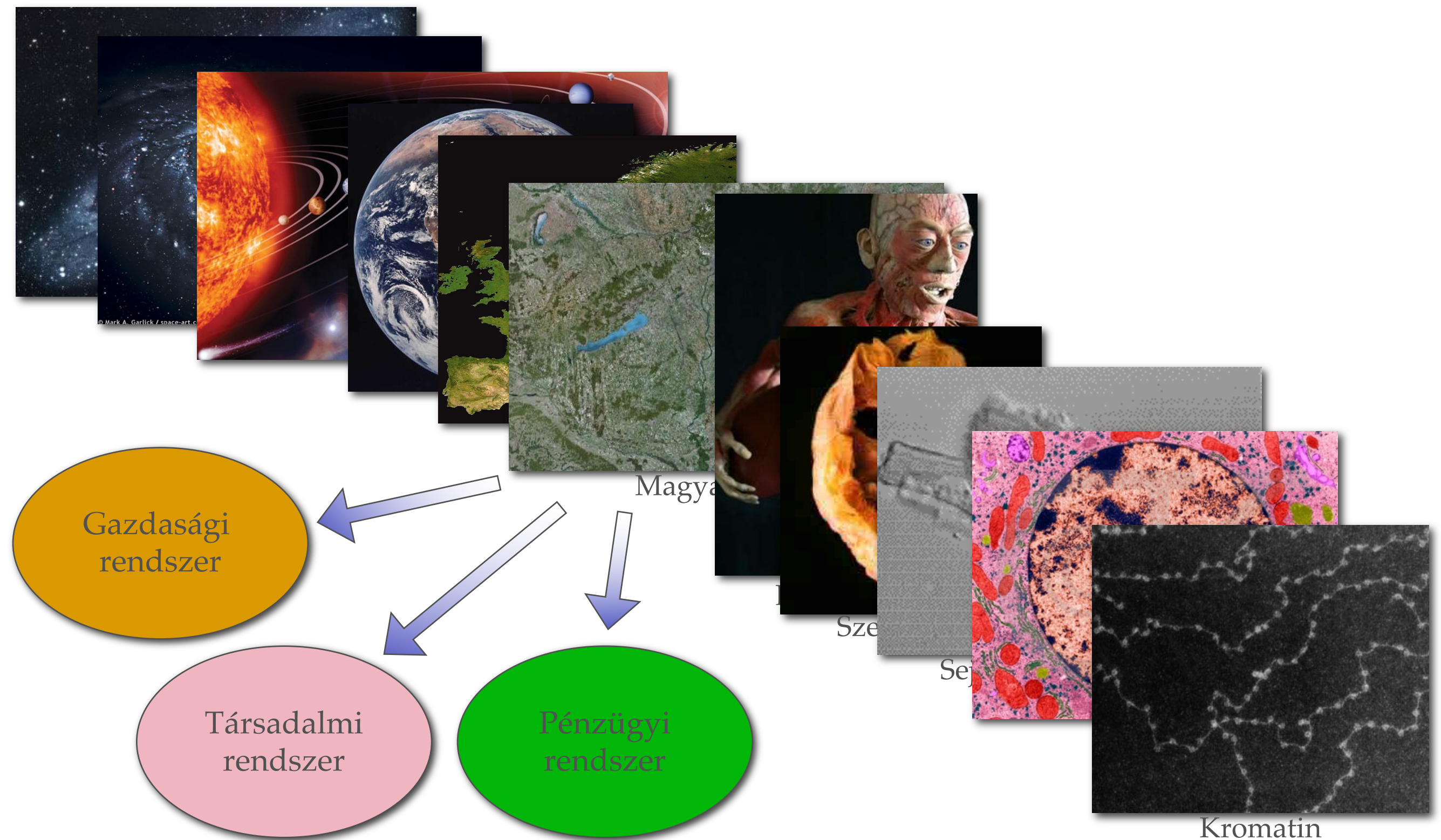
Therme (Gr) hő, dynamis (Gr) erő.

- A *termodinamika* a természeti jelenségek, folyamatok kiváltó okait, mozgató rugóit mutatja meg.
- Fontossága az általánosíthatóságból származik.
- Általánosíthatóság miatt absztrakt, bonyolult, nehezen érthető fogalomrendszere van.

“Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don’t understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don’t understand it, but by that time your are so used to it, it doesn’t bother you any more.”

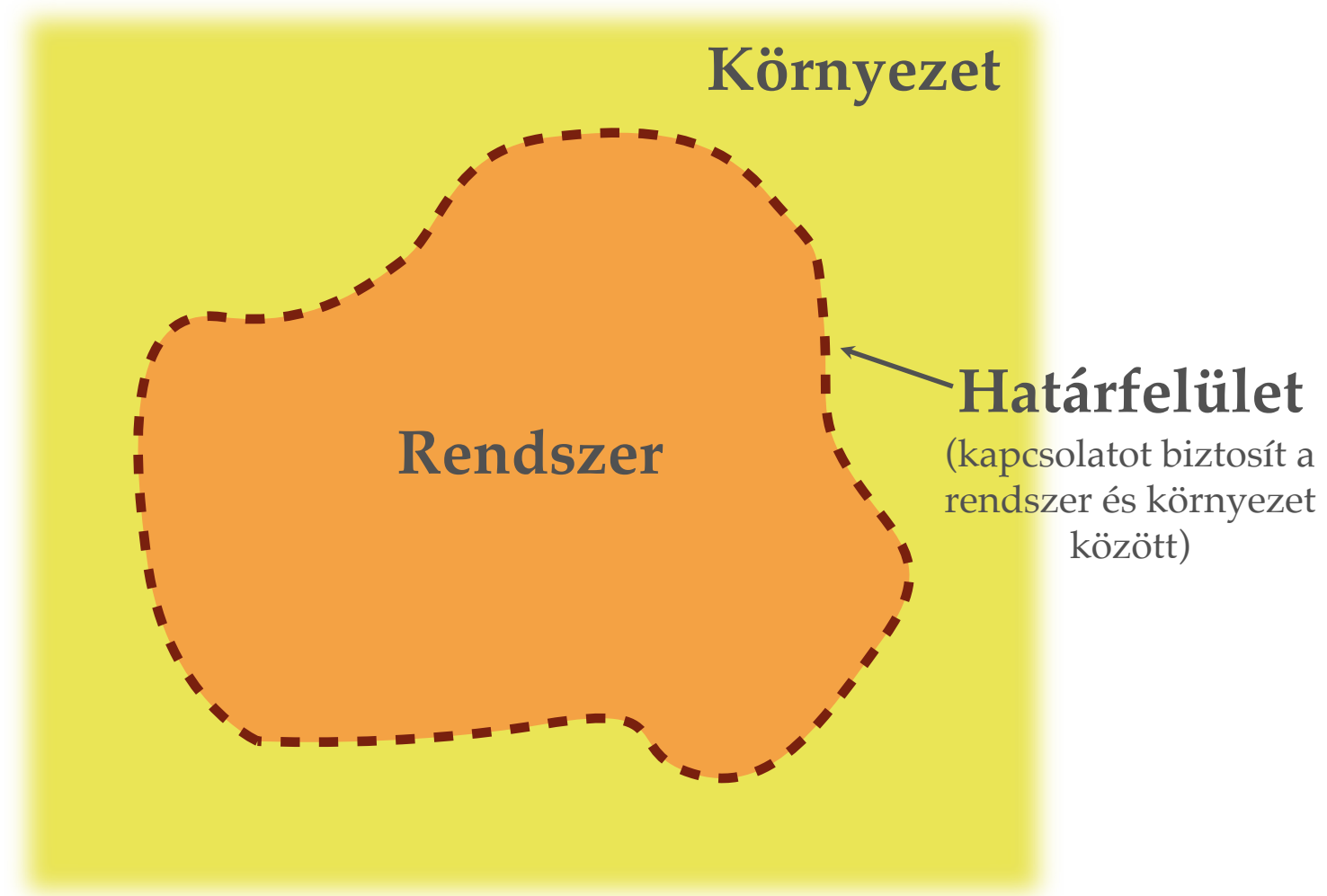
-Arnold Sommerfeld

TERMODINAMIKAI RENDSZER



A TERMODINAMIKAI RENDSZER ABSZTRAKCIÓJA

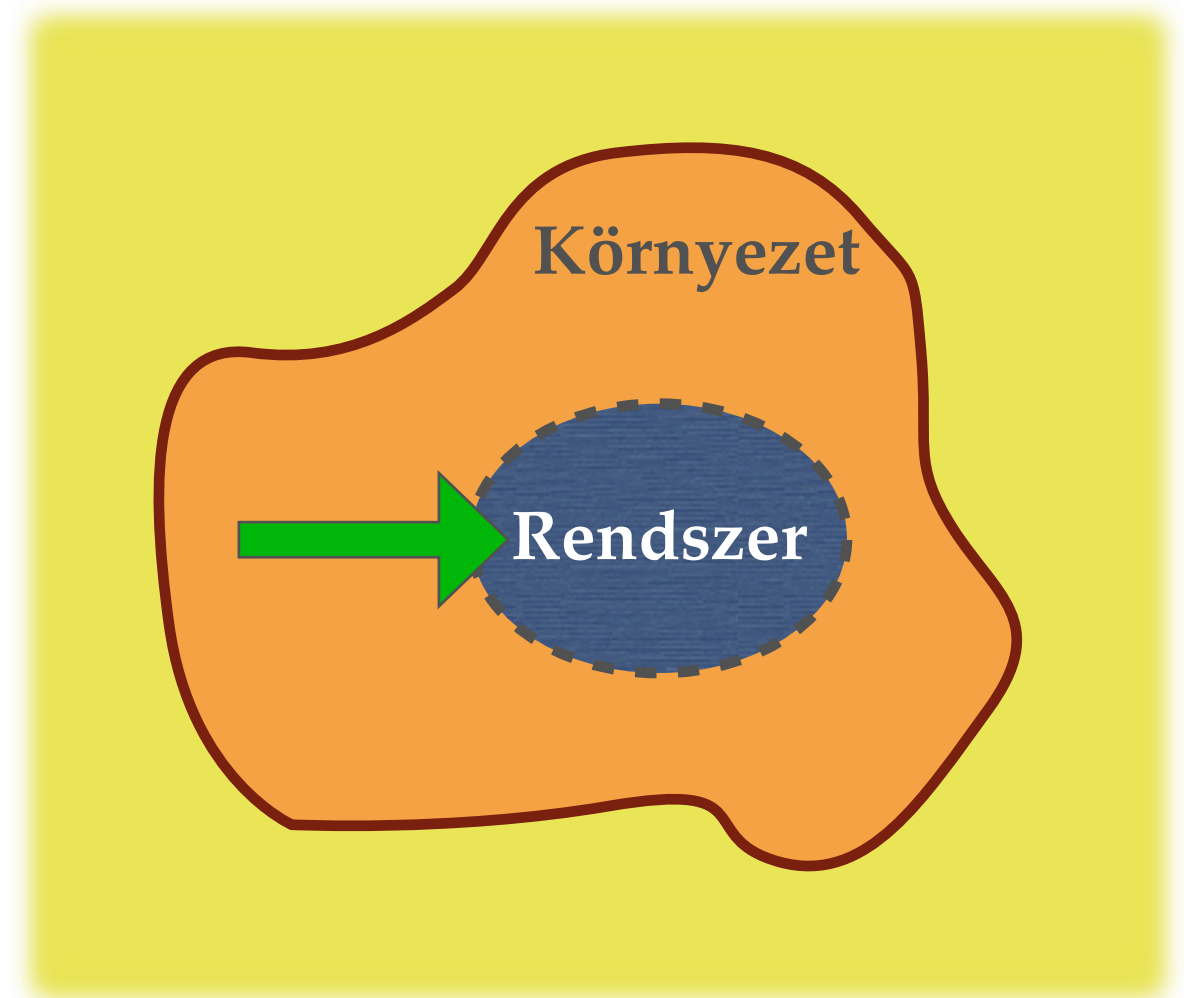
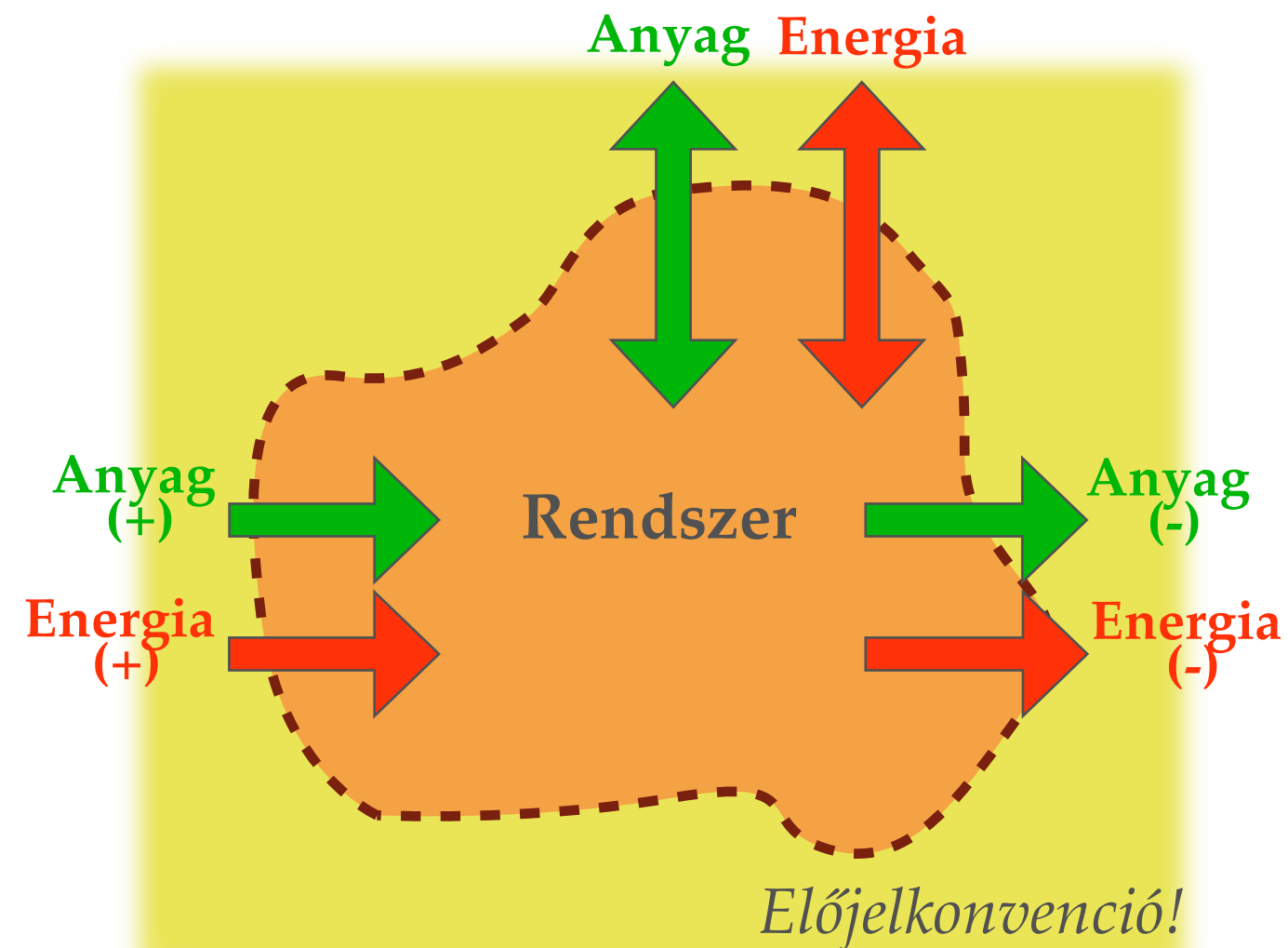
Definíció: a termodinamikai rendszer a természet azon makroszkópikus része, amelyet vizsgálni kívánunk.



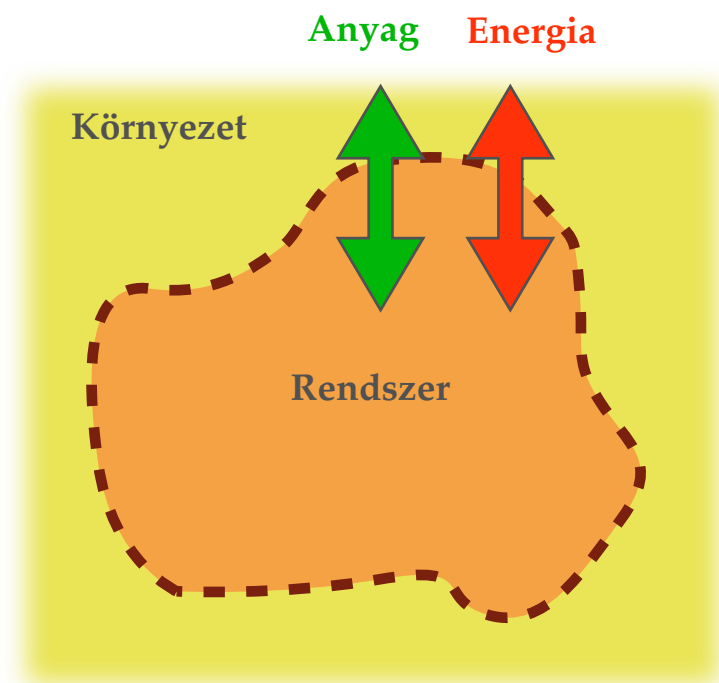
A TERMODYNAMIKAI RENDSZER KAPCSOLATBAN ÁLL A KÖRNYEZETTEL

A határfelületen a rendszer és környezet közötti anyag- és energiacsere valósulhat meg.

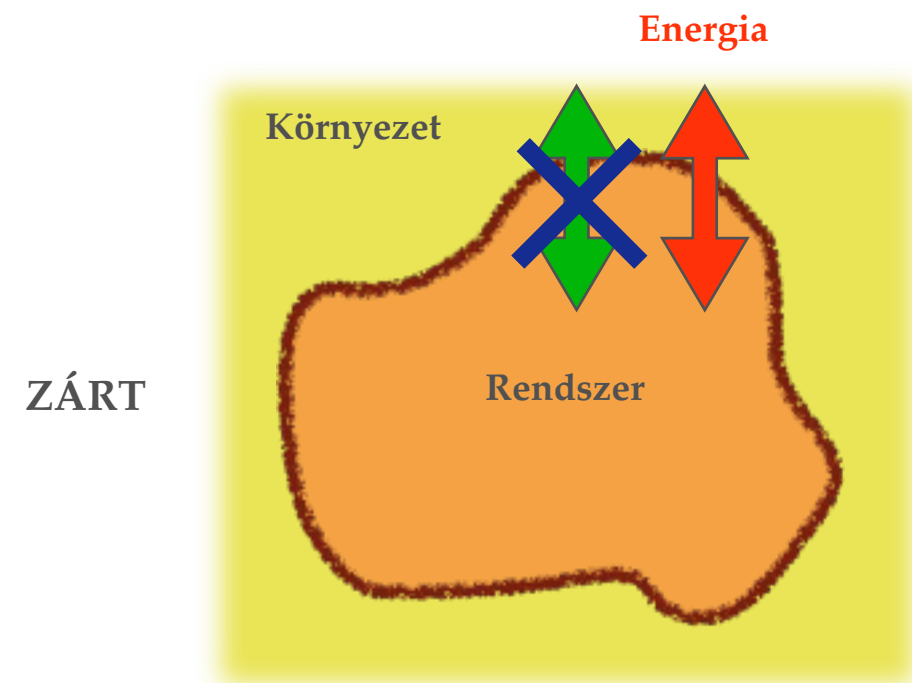
A rendszer azonosítása fontos következményekkel jár a folyamatokra nézve.



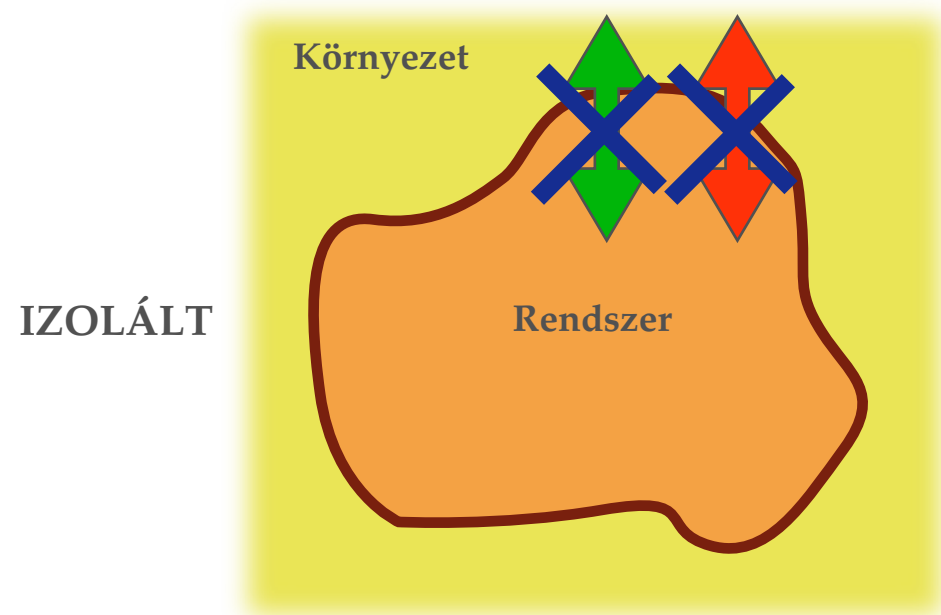
A TERMODINAMIKAI RENDSZER TÍPUSAI



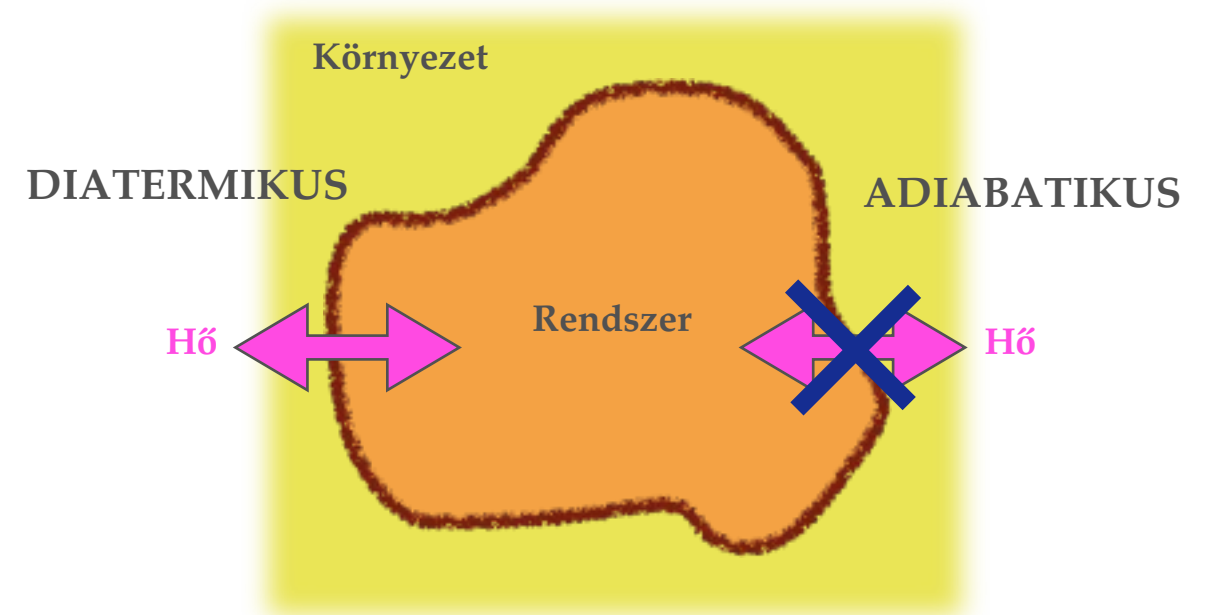
Az élő rendszerek nyitott rendszerek.



ZÁRT



IZOLÁLT



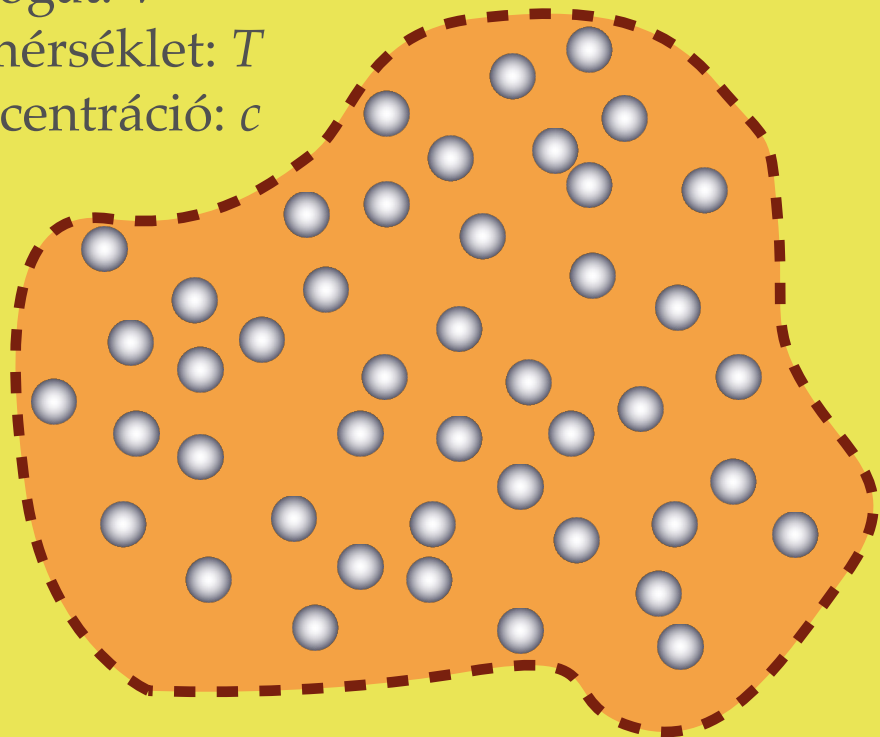
DIATERMIKUS

ADIABATIKUS

A TERMODINAMIKAI RENDSZER JELLEMZÉSE

Makroszkópikus jellemzés:
állapothatározók - egyértelműen meghatározzák a rendszer *állapotát*.

Nyomás: p
Térfogat: V
Hőmérséklet: T
Koncentráció: c



Egyesített gáztörvény: $pV=nRT$

- *Extenzív* mennyiségek: értékük arányos a rendszer méretével
- *Intenzív* mennyiségek: értékük független a rendszer méretétől

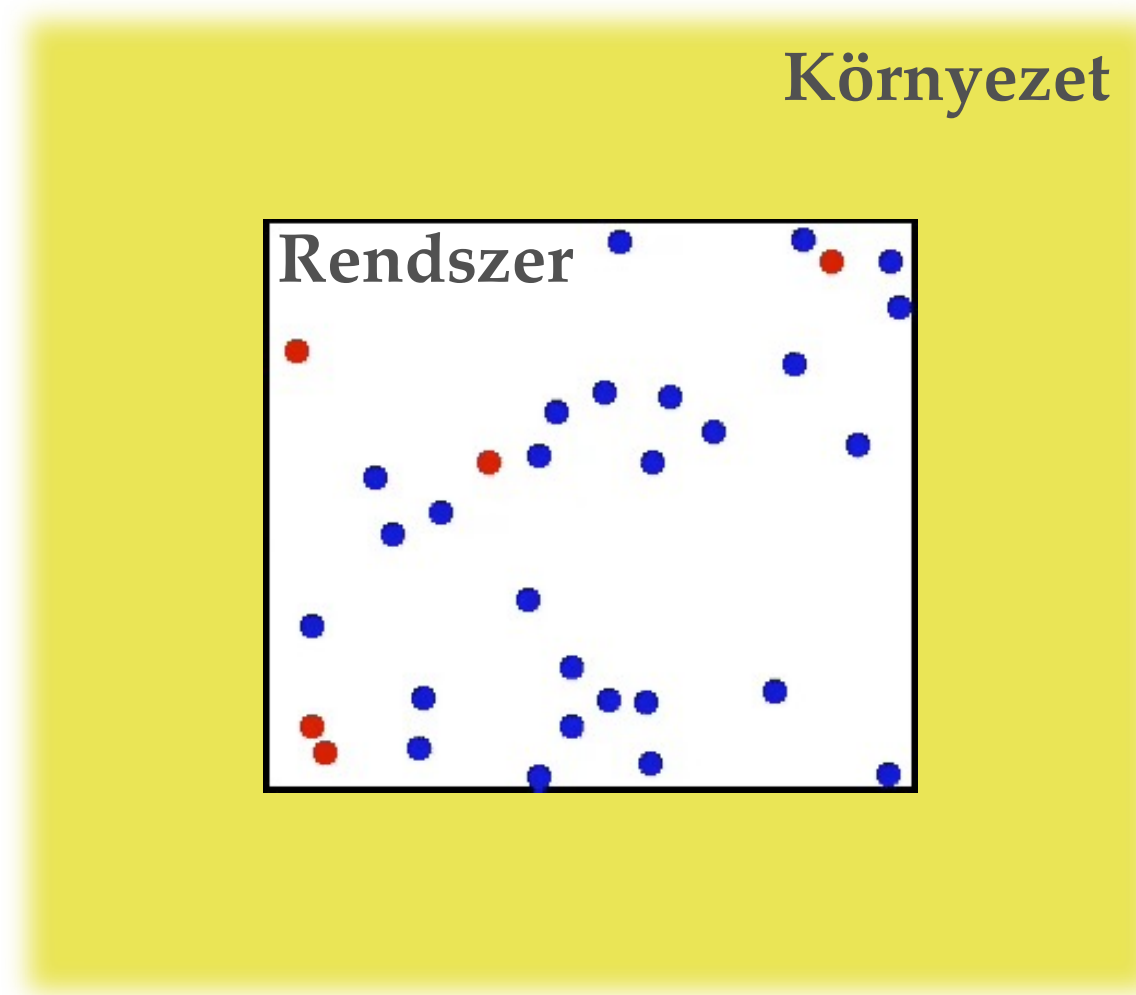
Extenzív mennyiség	Intenzív mennyiség	Szorzat: energiatranszformáció
Térfogat (V) Anyag-mennyiség (n) Töltés (Q) Entropia (rendezetlenség, S)	Nyomás (p) Kémiai potenciál (μ) Elektromos potenciál (ϕ) Hőmérséklet (T)	Térfogati munka ($p\Delta V$) Anyaggal szállított munka ($\mu\Delta n$) Elektromos munka ($\phi\Delta Q$) Hőcsere ($T\Delta S$)

A TERMODYNAMIKAI RENDSZER JELLEMZÉSE

Mikroszkópikus jellemzés: belső energia (E)

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{egyéb}$$

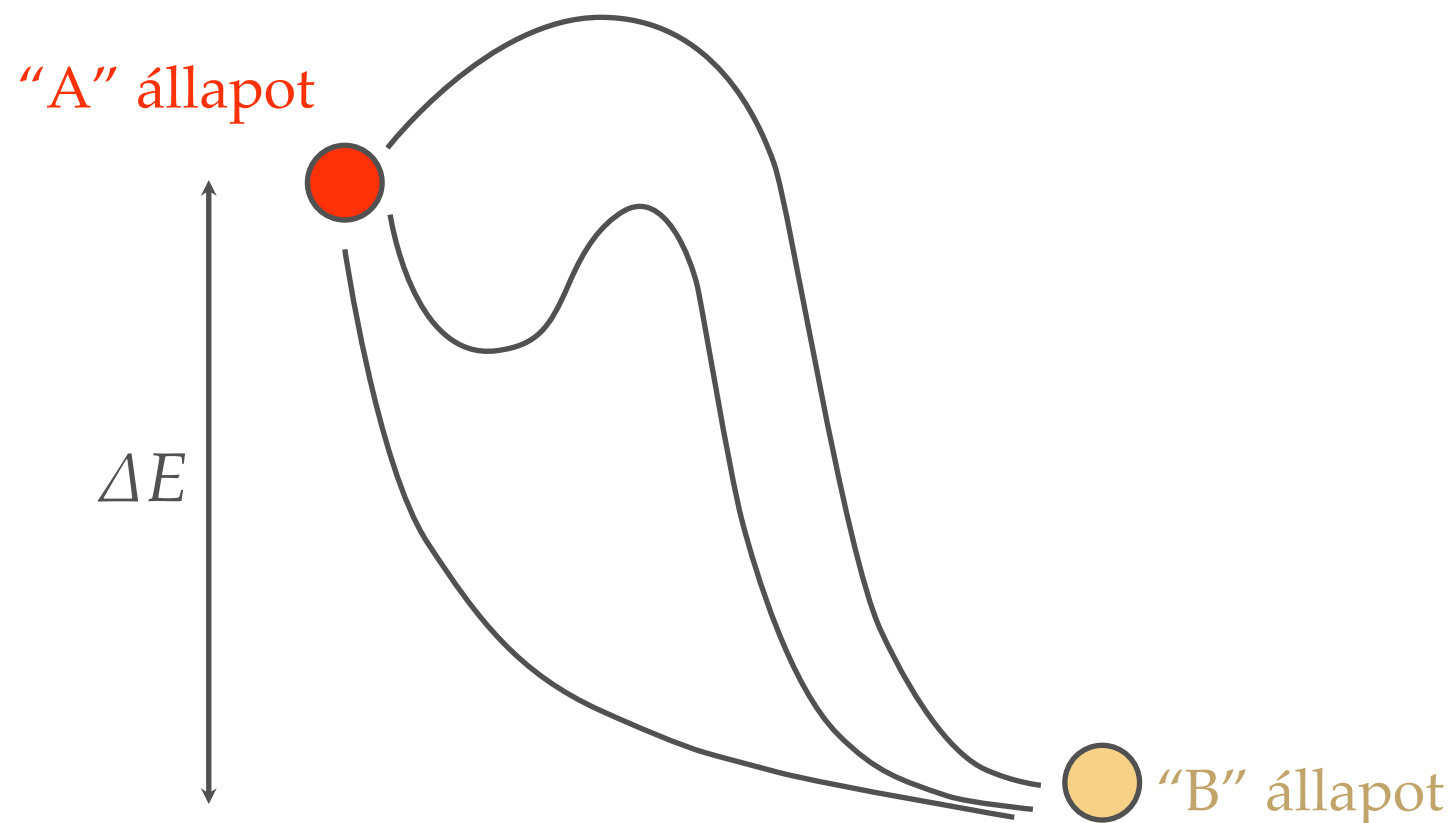
E értéke pontosan nem, csak annak változása (ΔE) határozható meg. (N.B.: $E = E_{Takt} - E_{0abs}$)



A belső energia nem tartalmazza a makroszkópikus test helyzeti és mozgási energiáját!

A BELSŐ ENERGIA (E) “ÁLLAPOTFÜGGVÉNY”

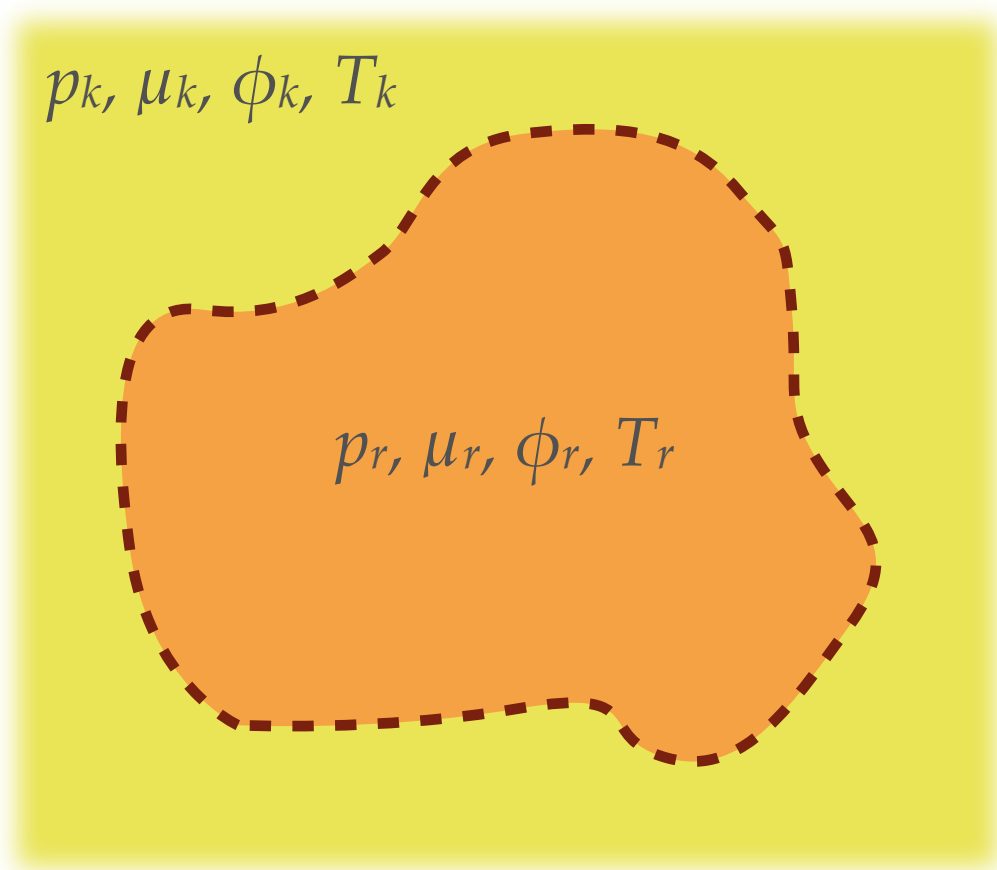
- *Állapotfüggvények*: a rendszer állapothatározóinak (független változóinak) egyértékű függvényei.
- Az állapotfüggvények változása csak a rendszer kiindulási és végállapotától függ; a bejárt úttól független (Hess-tétel).



További állapotfüggvények: entalpia (H), szabadenergia (F), szabadentalpia (G), entrópia (S)

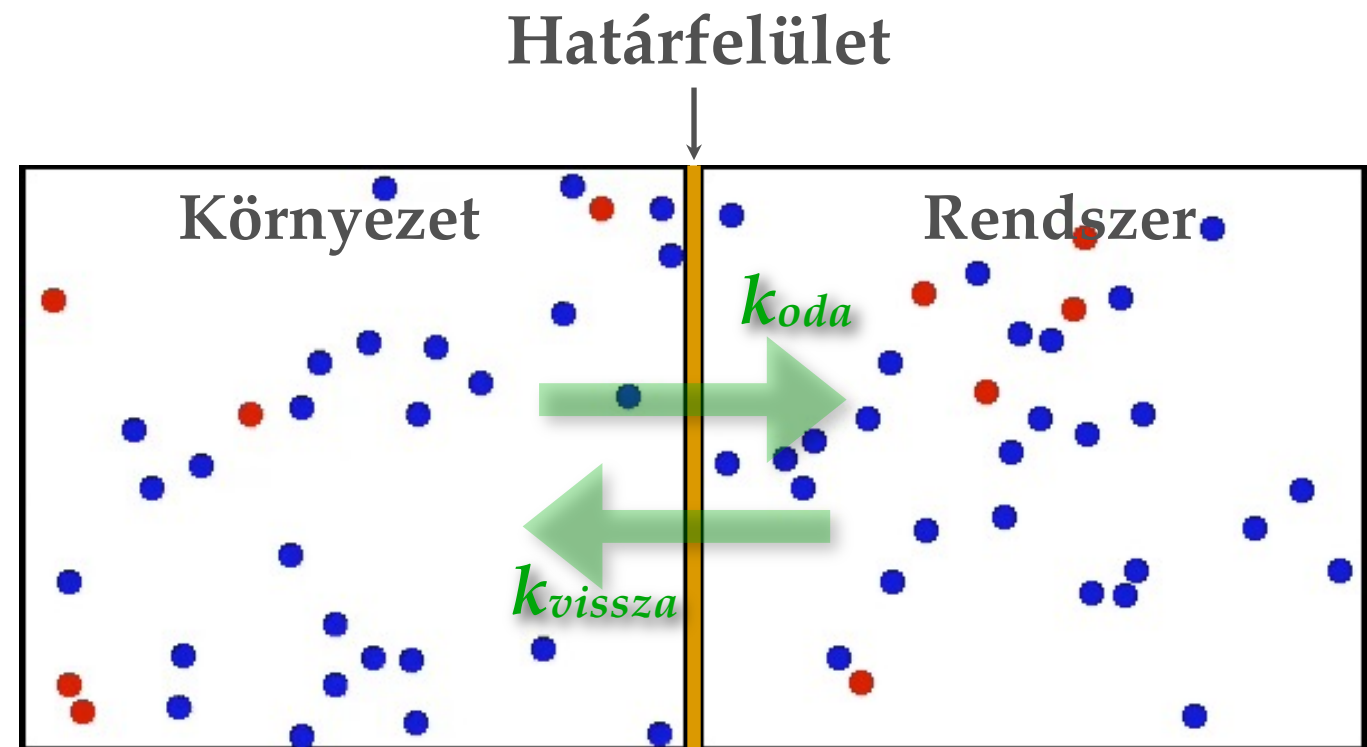
EGYENSÚLY

Makroszkópikus jellemzés:
intenzív változók kiegyenlítettek
(a rendszer és környezete között -
vagy a rendszer különböző
részein - egyenlőek)



$$p_k, \mu_k, \phi_k, T_k = p_r, \mu_r, \phi_r, T_r$$

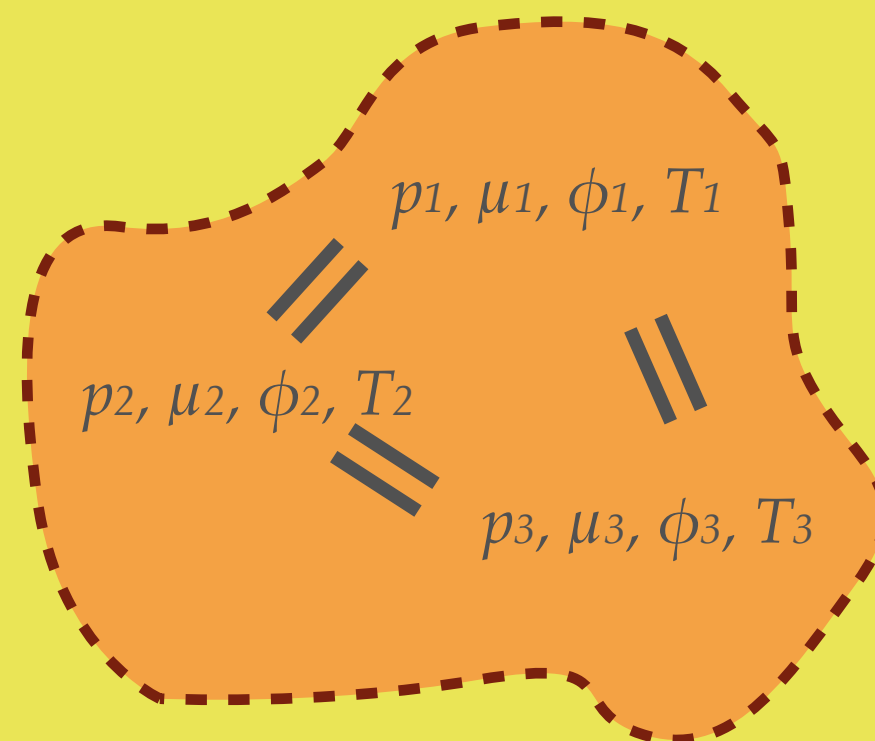
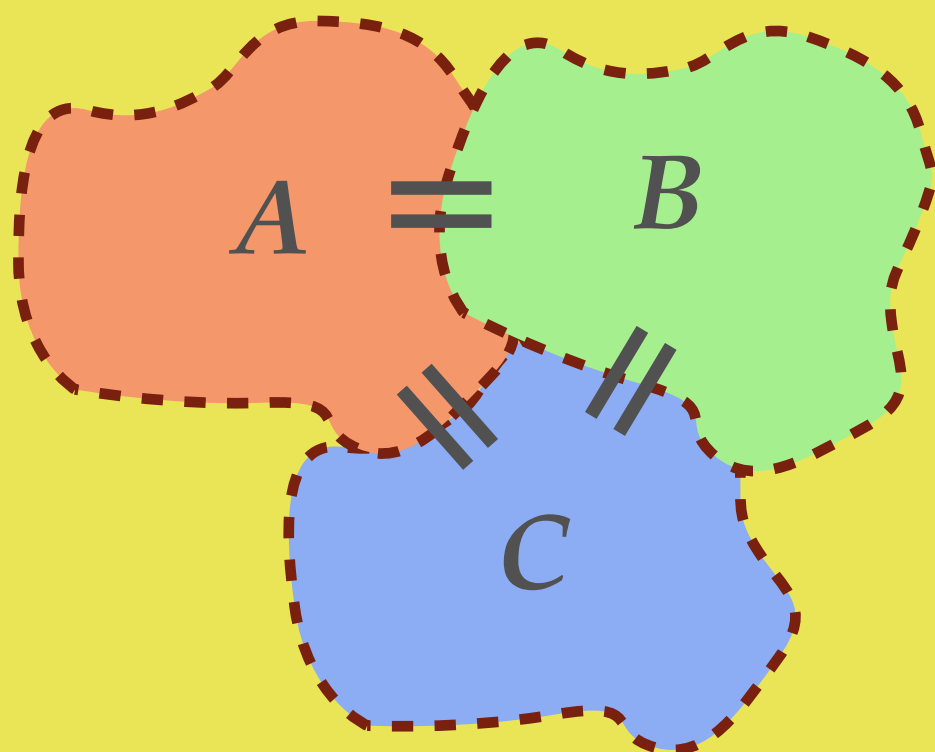
Mikroszkópikus jellemzés:
az oda- és visszaható
folyamatok átlagos
sebessége megegyezik.



$$\bar{k}_{oda} = \bar{k}_{vissza}$$

A TERMODINAMIKA 0. FŐTÉTELE

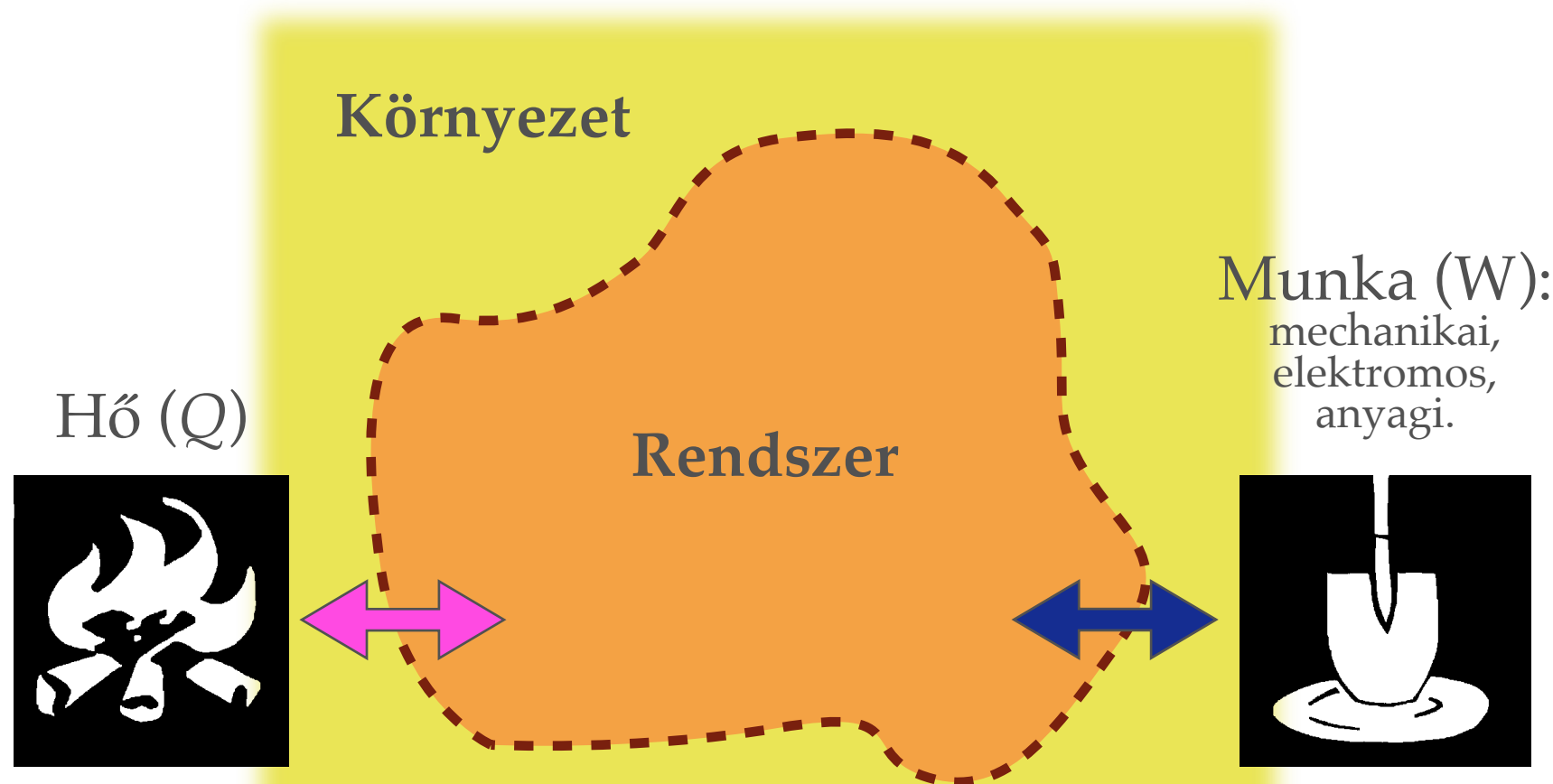
- Ha két rendszer (A és B) külön-külön termodinamikai *egyensúlyban* van egy harmadikkal (C), akkor egymással is egyensúlyban vannak.
- Egyensúlyban levő rendszer különböző pontjain az intenzív mennyiségek egyenlőek (azaz, *nincsenek* termodinamikai *áramok*).



VÁLTOZÁS

- A termodinamika a rendszerben bekövetkező változásokra kíváncsi.
- Változás előidézhető: *hőközléssel, munkavégzéssel.*
- A folyamat eredménye: a rendszer belső energiája megváltozik.
(N.B.: többnyire zárt rendszerrel foglalkozunk.)

N.B.: bármely energia teljes mértékben hővé alakítható, de a hő csak részben alakítható át munkává.



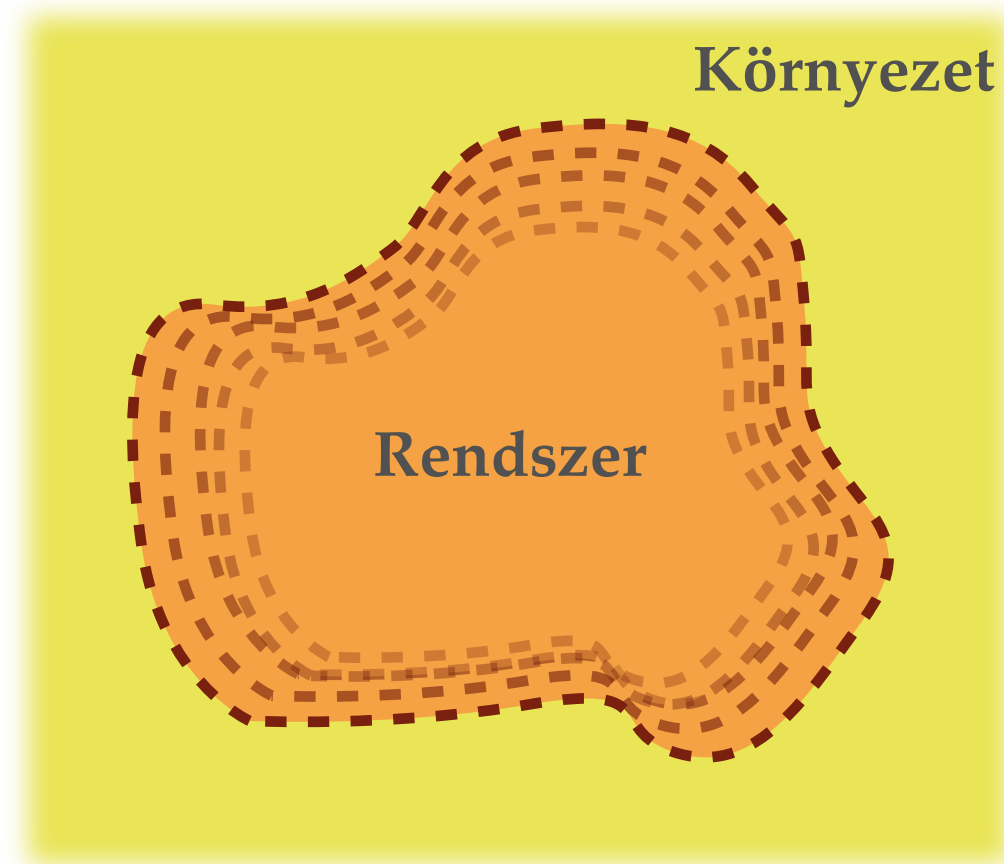
*A változás előjele +, ha a rendszernek adunk át hőt vagy végzünk rajta munkát.
A változás előjele -, ha a rendszer ad át hőt vagy végez munkát.*

EGYENSÚLYI VÁLTOZÁS

Megfogalmazások:

- Reverzibilis változás (reverzibilisen vezetett folyamat).
- Reverzibilis (megfordítható, egyensúlyi, infinitezimális) lépések sorozata; a rendszer a változás minden lépése során egyensúlyban van.
- “Végtelenül lassú”, “kvázisztatikus” folyamat.
- A környezetben nem történik maradandó (kompenzáló) energiaváltozás (a rendszer és a környezet munkája - ellentétes előjellel - megegyezik).

Jellemző: A rendszer munkavégzése maximális.



TERMODINAMIKAI FOLYAMATOK

- *Izobár*: állandó nyomáson végbemenő folyamat.
- *Izochor (izometriás, izovolumetriás)*: állandó térfogaton végbemenő folyamat.
- *Izotermikus*: állandó hőmérsékleten végbemenő folyamat.
- *Adiabatikus*: hőcsere nélkül végbemenő folyamat.
- *Izentrópiás folyamat*: állandó entrópia mellett végbemenő folyamat.
- *Izentalpiás folyamat*: állandó entalpia mellett végbemenő folyamat.
- *“Steady state”*: konstans belső energia mellett végbemenő folyamat.

A TERMODYNAMIKA I. FŐTÉTELE

- *Energiamegmaradás* törvénye: az univerzum energiamennyisége állandó.
- Különböző energiák egymásba átalakulhatnak, de az összenergia állandó marad.
- A rendszer belső energiájának megváltozása egyenlő a közölt hő (Q_E) és rendszeren végzett munka (W) (i.e., különböző munkatagok) összegével.

$$E_2 - E_1 = \Delta E$$

Kezdeti és végállapotok belső energiái közötti különbség.

$$\Delta E = Q_E + W$$

Munkatagok: *Térfogati munka*

$$W_V = -p\Delta V$$

Negatív, mert a rendszeren végzett térfogati munka esetén $V_2 - V_1 < 0$.
(A rendszert összenyomjuk)

Elektromos munka:

$$W_Q = \phi \Delta Q$$

Anyagi munka:

$$W_n = \mu \Delta n$$

Általánosítva:

$$W^i = y^i_{\text{int}} \Delta x^i_{\text{ext}}$$

Izochor folyamat esetében ($\Delta V = 0$):

$$\Delta E = Q_V$$

Belső energiaváltozást a cserélt hő szolgáltatja.

Izobár folyamat esetében ($p = \text{konstans}$):

$$\Delta E = Q_p + W_V = Q_p - p\Delta V$$

N.B.: bármely energia teljes mértékben hővé alakítható, de a hő csak részben alakítható át munkává.

ENTALPIA

- „Hőtartalom” (H)
- A rendszer által *állandó nyomáson* elnyelt teljes hőmennyiség.
- Termodinamikai állapotfüggvény, mely segítségével kiszámítható a rendszer által *állandó nyomáson* végzett hasznos munka.
- *enthalpein* (Gr) melegíteni

$$\Delta E = Q_p + W_V = Q_p - p\Delta V$$

A rendszerben izobár folyamat során bekövetkező belső energia változás.

Entalpia:

$$H = E + pV$$

E, p, V : egyensúlyi belső energia, nyomás és térfogat.

Entalpiaváltozás:

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

N.B.: Hőközlés hatására, állandó nyomáson, a rendszer belső energiája nő, és térfogati munkát végez a környezeten (ΔV pozitív).

Izobár folyamat esetén
(p =konstans):

$$\Delta H = Q_p$$

Ha a térfogati munkán kívül nincs más energiaváltozás.
 Q_p = állandó nyomáson mért reakcióhő.

Izochor folyamat esetén
(V =konstans):

$$\Delta E = Q_V$$

Térfogati munka = 0.
 Q_V = állandó térfogaton mért reakcióhő.

Standard állapot: 25 °C, 1 atm. Vegyületek standard entalpiája (ΔH°): 1 mól vegyület standard állapotban, állandó nyomáson mért képzéshője.

A TERMODYNAMIKA II. FŐTÉTELE

- “Entrópiatétel.”
- A hő magától a magasabb hőmérsékletű helyről áramlik a hidegebb felé.
- Hő maradéktalanul nem alakítható át semmiféle más energiává.
- Izolált rendszerben önmaguktól csak olyan folyamatok játszódhatnak le, amelyek során az egyes kölcsönhatásokat jellemző intenzív mennyiségek kiegyenlítődni igyekeznek (a rendszer egyensúlyra törekszik).
- Spontán (önként lejátszódó) folyamatok olyan irányban történnek, hogy az “entrópia” növekedik. A termodinamikai egyensúlyt az “entrópiamaximum” jellemzi.
- Spontán folyamatok a valószínűbb állapot felé haladnak (irreverzibilisek).
- Statisztikus törvény.



A leesett és széttrött cserép magától nem emelkedik vissza a helyére.



Az óceánok szinte kimeríthetetlen hőtartalmát nem tudjuk spontán munkavégzésre használni.

ENTRÓPIA

- *Entrópia* (S , *entrepein* (Gr) megfordítani): a termodinamikai rendszer hasznos munkavégzésre való alkalmatlanságának mértéke. Állapotfüggvény (mértékegység: J/K).
- „*Hasznavehetetlen*” energia mértéke.
- Termodinamikai *valószínűség* mértéke.
- *Rendezetlenség* mértéke.
- Az “idő nyila” (arrow of time; az univerzum entrópiája folyamatosan növekedik).

Fenomenologikus meghatározás:

Termodinamikai folyamatok
(kölsönhatások) során
végbemenő energiaváltozás:

$$\Delta E = \sum y^i_{\text{int}} \Delta x^i_{\text{ext}}$$

Intenzív mennyiségek (y) és extenzív
mennyiség-különbségek (Δx) szorzatai.

Termikus kölcsönhatással
kapcsolatos energiaváltozás:

$$Q_E = T \Delta S$$

Intenzív mennyiség: hőmérséklet (T)
Extenzív mennyiség: entrópiaváltozás (ΔS)

Entrópiaváltozás:

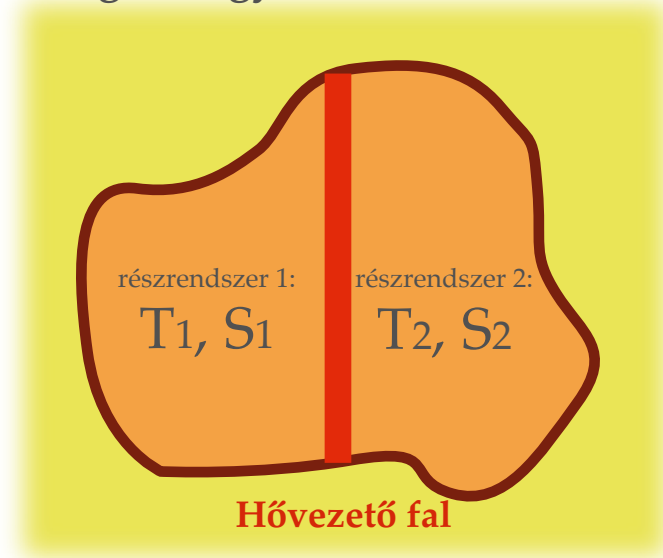
$$\Delta S = \Delta Q / T$$

Reverzibilis (egyensúlyi) izotermális
folyamatban cserélt hő mértéke.

ENTRÓPIA

- Izolált rendszerben hőmérséklet-kiegyenlítődés során az entrópia mindig nő.

Magárahagyott, izolált rendszer



$$\Delta E = \Delta(E_1 + E_2) = \Delta E_1 + \Delta E_2 = 0$$

Izolált rendszer esetén a belső energia állandó ($\Delta E = 0$).

$$\Delta E_1 = T_1 \Delta S_1 \quad \Delta E_2 = T_2 \Delta S_2$$

Termikus kölcsönhatás energiaváltozásai.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Az entrópia extenzív mennyiség.

$$\Delta S = \frac{\Delta E_1}{T_1} + \frac{\Delta E_2}{T_2} = \Delta E_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

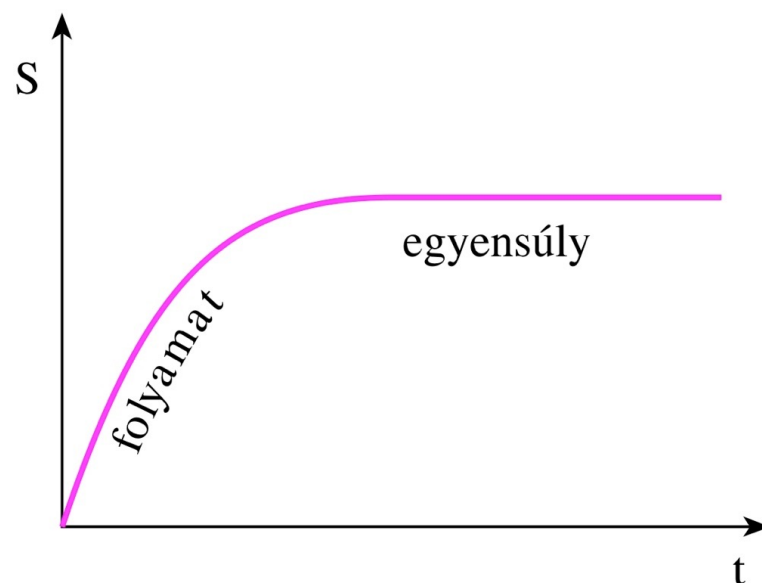
N.B.: $\Delta E_1 = -\Delta E_2$.

$$T_1 > T_2 \quad \text{vagy} \quad T_1 < T_2 : \Delta S > 0$$

Ha a kezdeti hőmérsékletek különböznek, az *entrópia nő*.

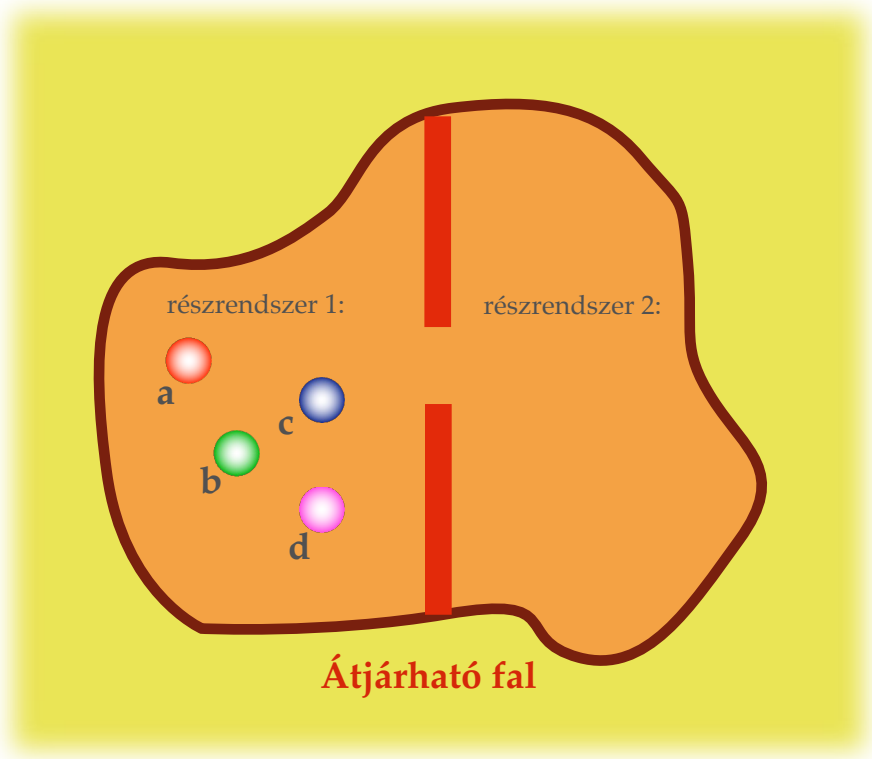
$$T_1 = T_2 : \Delta S = 0$$

Ha a kezdeti hőmérsékletek megegyeznek, az entrópia nem változik.



AZ ENTRÓPIA STATISZTIKUS ÉRTELMEZÉSE

- *Makroállapot*: a rendszer állapothatározókkal jellemzett állapota.
- *Mikroállapot*: a rendszer belső szerkezeti állapota (összes részecske helye, sebessége, stb.)
- A *legvalószínűbb makroállapotban* a lehetséges mikroállapotok száma a legnagyobb.
- Egy makroállapothoz tartozó mikroállapotok száma: *termodinamikai valószínűség* (Ω).



Makroállapot	1. részrendszerben levő részecskék száma	1. részrendszer szerkezete	Mikroállapotok száma (Ω)
A	4	abcd	1
B	3	abc,abd,acd,bcd	4
C	2	ab, ac, ad, bc, bd, cd	6
D	1	a, b, c, d	4
E	0	-	1

Entrópia:

$S=k_B\ln\Omega$

k_B = Boltzmann-állandó ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

A TERMODINAMIKA III. FŐTÉTELE

- Nernst-tétel.
- Egykomponensű, kristályosodó anyag entrópiája 0 K hőmérsékleten 0.

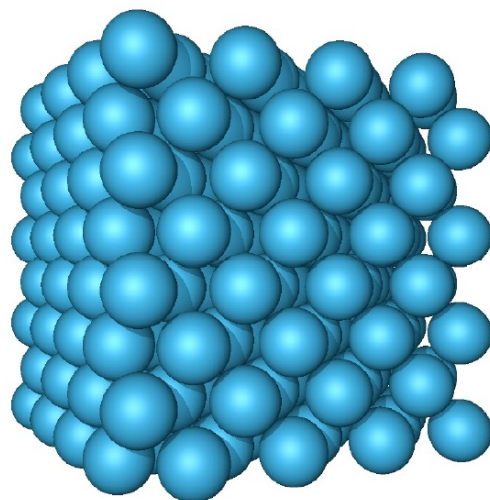
0 K hőmérsékleten a termikus mozgások befagynak, nincs termikus kristályhiba.

$$\Omega = 1$$

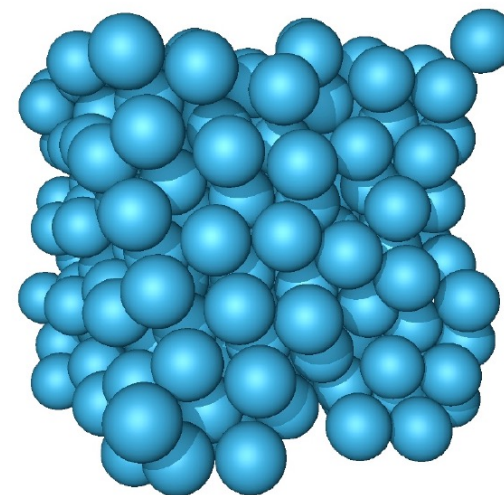
Mikroállapotok száma 1.

Egykomponensű rendszer lévén, egyféle elrendezés lehetséges.

$$S = k_B \ln 1 = 0$$

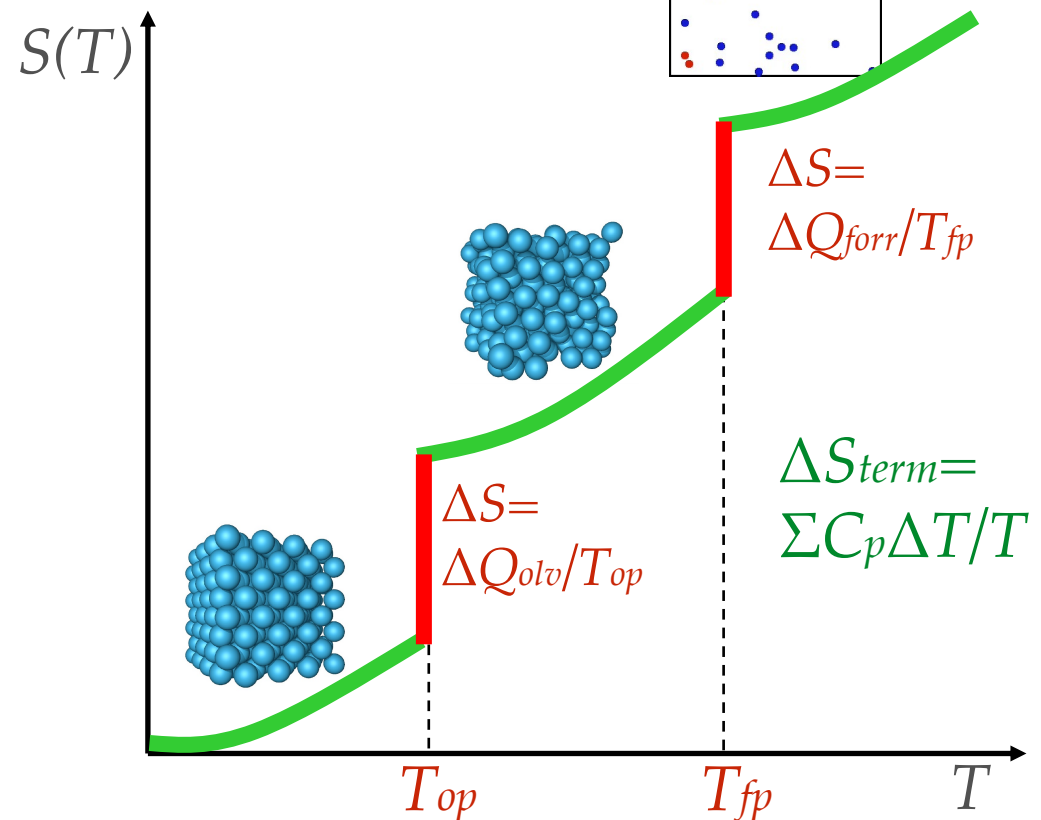
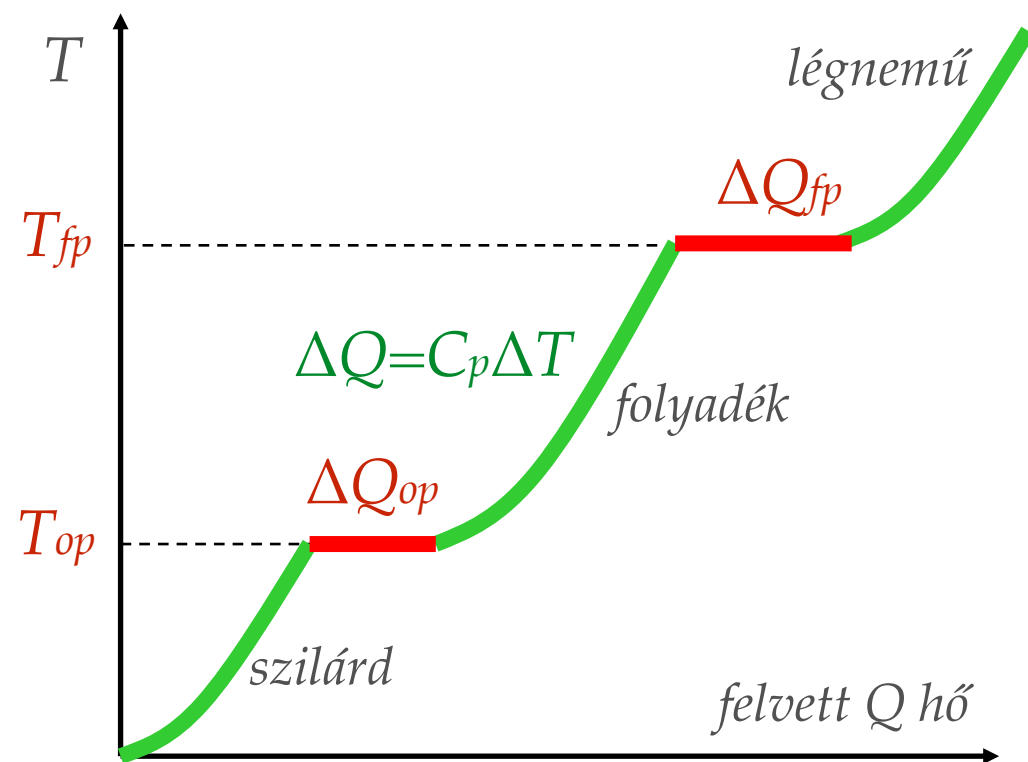
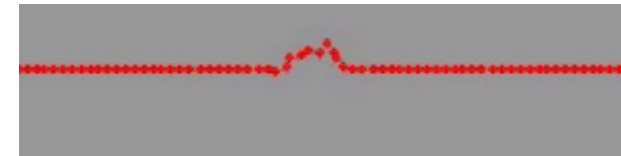
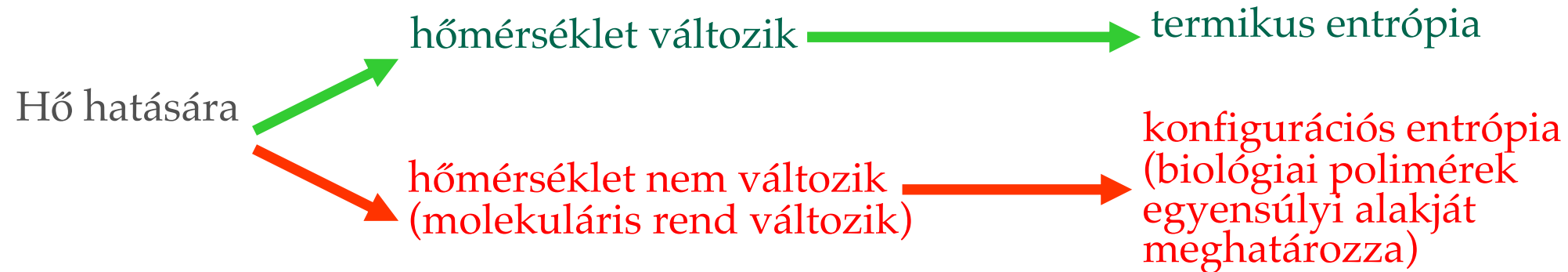


Rendezett kristály:
Alacsony entrópia
(0 K hőmérsékleten $S=0$)



Redezetlen folyadék:
Magas entrópia

HŐMÉRSÉKLET ÉS ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA TERMÍKUS KÖLCSÖNHATÁS SORÁN



SZABADENERGIA ÉS SZABADENTALPIA

- Szabadenergia: “free energy” (F), Helmholtz-féle szabadenergia
- Izoterm, izochor (állandó térfogatú) (nem izolált) rendszerből kinyerhető hasznos munka.
- Állapotfüggvény

$$F = E - TS$$

F : szabadenergia
 E : belső energia
 T : abszolút hőmérséklet
 S : entrópia

Állapotfüggvények közötti összefüggések:

H		
E		pV
TS	F	pV
TS	G	

- Szabadentalpia: Gibbs-féle szabadenergia (G), Gibbs-potenciál.
- Izoterm, izobár (nem izolált) rendszerből kinyerhető hasznos munka.
- Állapotfüggvény

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_r + \Delta S_k$$



$$\Delta S_k = -\Delta H_r / T$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_r - \Delta H_r / T$$



$$-T\Delta S_{tot} = \Delta H_r - T\Delta S_r$$



$$\Delta G = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

S_{tot} = teljes entrópia (univerzum entrópiája)
 S_r = rendszer entrópiája
 S_k = környezet entrópiája
 H_r = rendszer entalpiája

$$H = G + TS$$

Entalpia = $\frac{\text{hasznos munka}}{\text{munka}}$ + $\frac{\text{hasznavehetetlen energiaváltozás}}{\text{energiaváltozás}}$

Spontán folyamatok során az univerzum entrópiája nő ($\Delta S_{tot} > 0$):

$$\Delta S_r > \Delta H_r / T$$

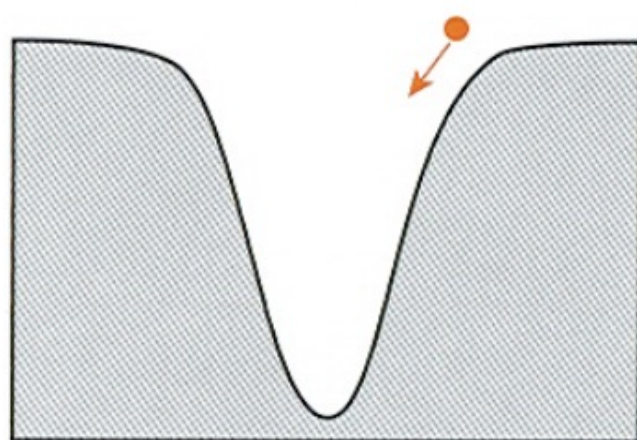
Spontán folyamatok során a szabadentalpia csökken ($\Delta G < 0$):

$$\Delta G = \Delta H_r - T\Delta S_r < 0$$

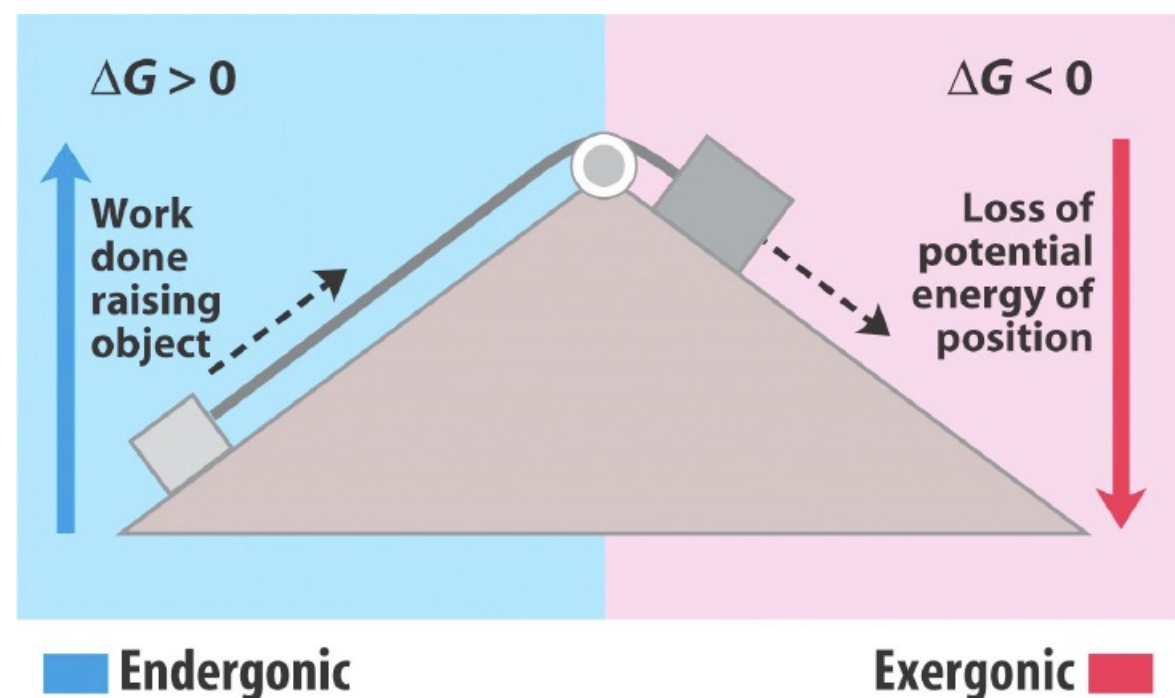
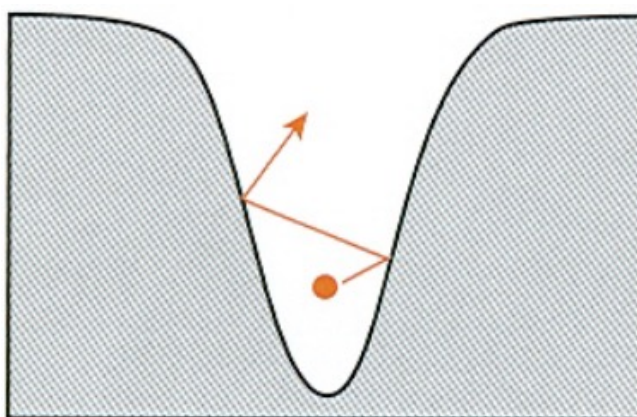
SZABADENTALPIA ÉS ENTRÓPIA JELENTŐSÉGE

- Spontán folyamatok azok, amelyek során a szabadentalpia-változás negatív ($\Delta G < 0$), illetve az univerzum entrópiája nő ($S_{tot} > 0$).

Szabadentalpia-csökkenés:
stabilizál



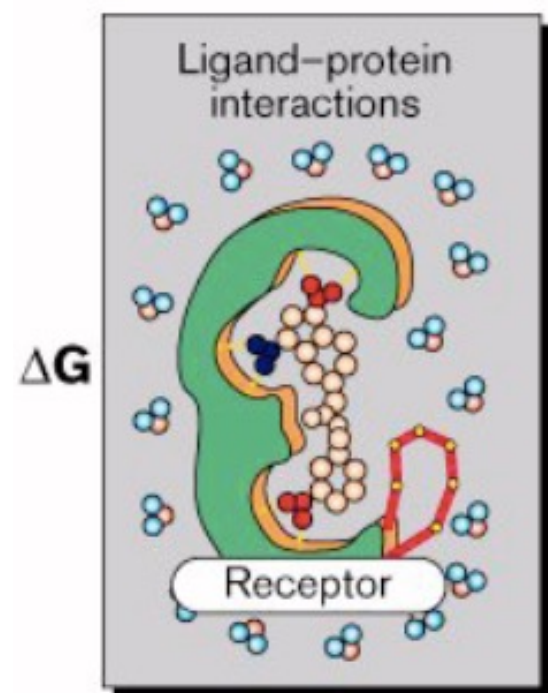
Entrópiánövekedés:
randomizál



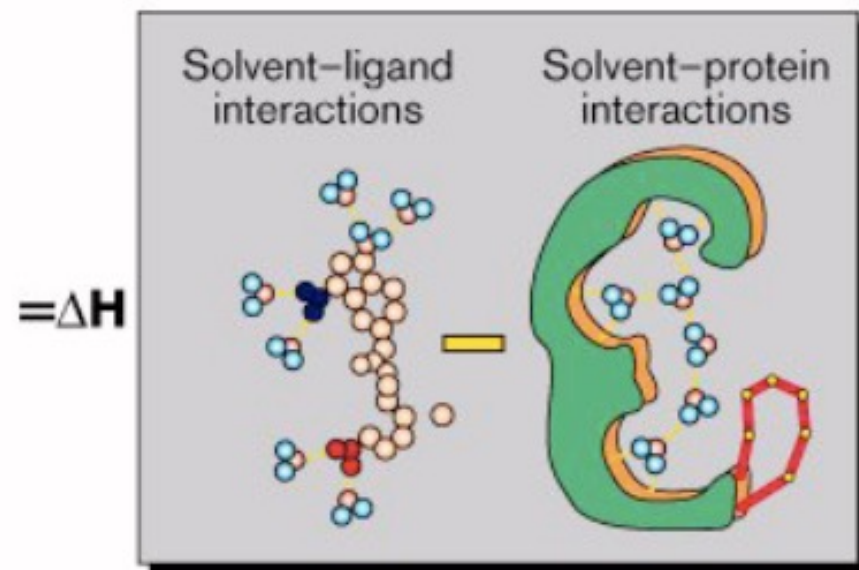
- Csatolt folyamatok segítségével munkavégzés.
- Lokális entrópiacsökkenés érhető el.
- Az élet *entrópiafaló* rendszer (az univerzum entrópiánövekedése révén saját entrópiája csökken).

SZABADENTALPIA ÉS ENTRÓPIA JELENTŐSÉGE

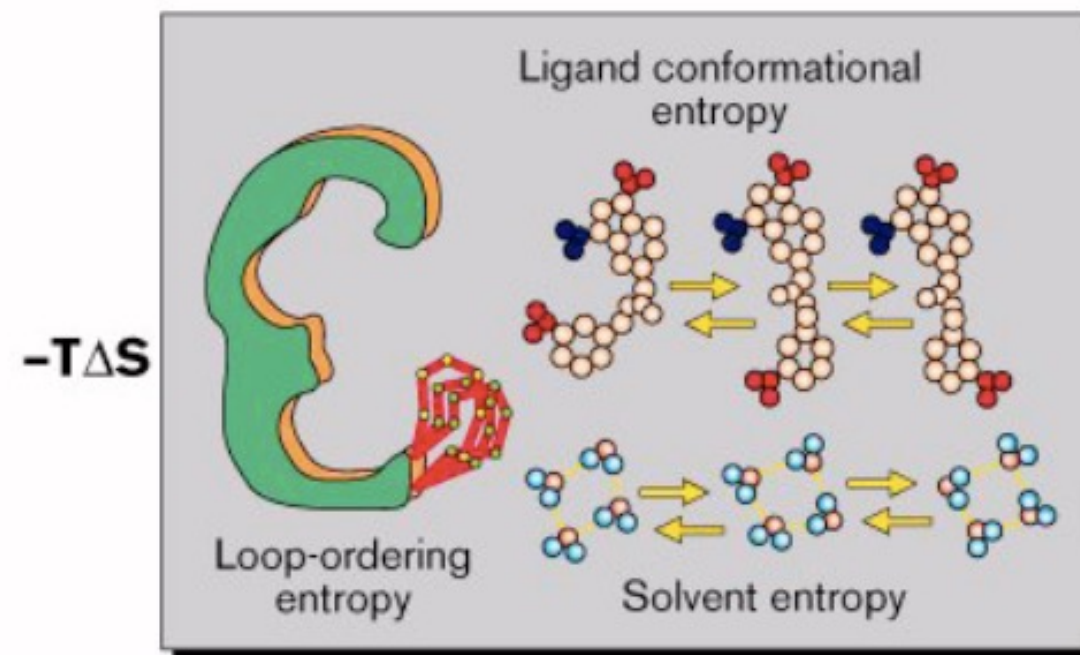
- *Entalpikus* tag: molekuláris kölcsönhatások (kovalens, van der Waals, elektrosztatikus, hidrogén-híd)
- *Entrópikus* tag: belső szerkezeti rendezetlenség (oldószermolekulák és ionok elrendeződése, szabadsági fok, rotációs és transzlációs átrendeződések)



Receptor-ligandum
kötődéssel járó
szabadentalpiaváltozás



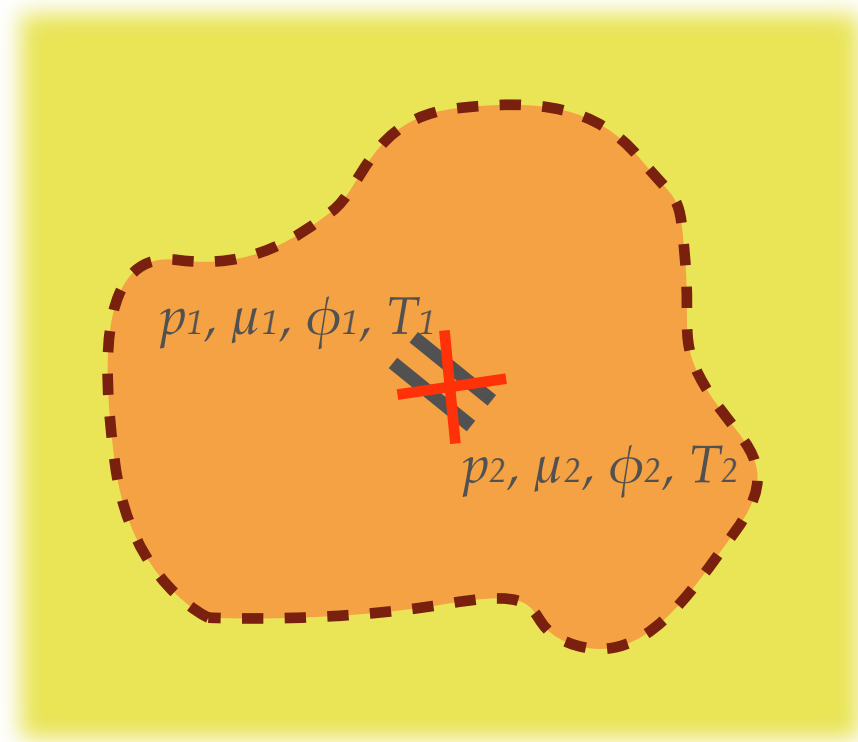
Entalpikus tag:
molekuláris
kölcsönhatások változása



Entrópikus tag:
konformáció-változások

TERMODINAMIKAI ÁRAMOK — IRREVERZÍBILIS TERMODINAMIKA

- A természeti folyamatok ritkán reverzibilisek.
- Ha a rendszer különböző pontjain különbségek vannak az intenzív mennyiségekben, áramok (termodinamikai áramok) lépnek fel. Ezek az **irreverzibilis** folyamatok) az egyensúly helyreállítására irányulnak („irreverzibilis termodinamika”).



Onsager-féle
lineáris törvény:

$$J = LX$$

Extenzív mennyiség áramsűrűsége
(termodinamikai áram):

$$J = \frac{\Delta x_{ext}}{A \Delta t}$$

Vezetési együttható
(termodinamikai koefficiens):

$$L$$

Intenzív mennyiség térbeli grádiense
(termodinamikai erő):

$$X = -\frac{\Delta y_{int}}{\Delta x}$$

Termodinamikai áram	Áramot fenntartó intenzív mennyiség-különbség	Áramsűrűség	Törvény
Hőáram	Hőmérséklet (T)	$J_E = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$	Fourier
Térfogati áram	Nyomás (p)	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta x}$	Hagen-Poiseuille
Elektromos áram	Elektromos potenciál (ϕ)	$J_Q = -\frac{1}{\rho} \frac{\Delta \phi}{\Delta x}$	Ohm
Anyagáram (diffúzió)	Kémiai potenciál (μ)	$J_n = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$	Fick

OMHV



https://feedback.semmelweis.hu/feedback/index.php?feedback_qr=PBD4ZGQ6QQO9H2RJ