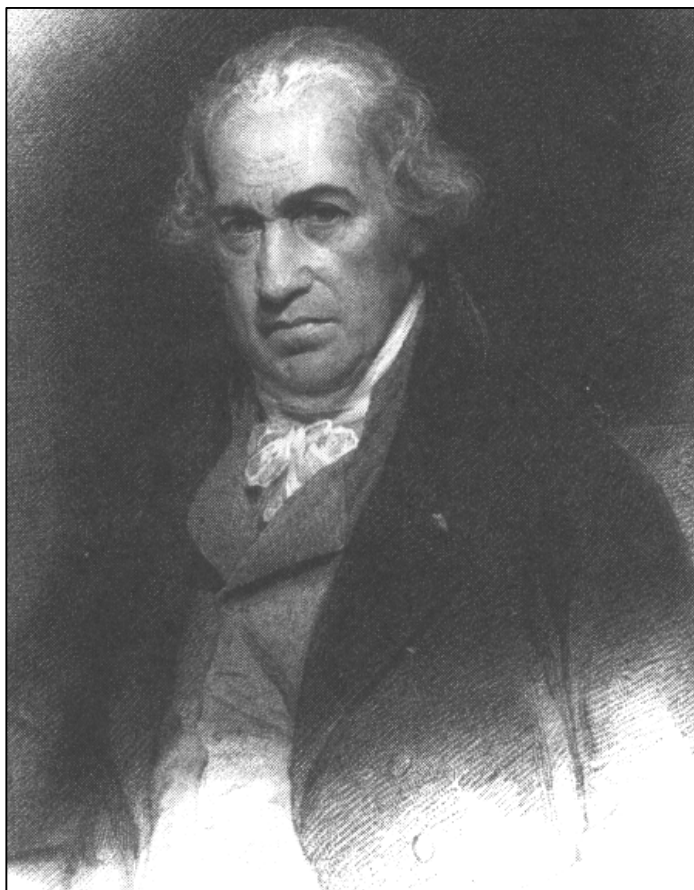


**OKTATÁSI SEGÉDANYAG AZ ORVOSI BIOFIZIKA II**  
**alábbi témáinak elsajátításához**

5	Március 5	Termodinamika. Termodinamikai rendszer, főtételek.	
6	Március 12	Egyensúly és változás. Kinetika. Entrópia és mikroszkópikus értelmezése.	
7	Március 19	Transzportfolyamatok. Diffúzió, Brown-mozgás.	

Szemelvények Zrínyi Miklós: A fizikai kémia alapjai I.( Műszaki Könyvkiadó 2004) című könyvéből.



***James Watt (1736-1819) skót feltaláló, a gőzgép tökéletesítője és szabadalmaztatója***

*A gőz energiájának megnyilvánulásait már az ókori görögök is felismerték. Az alexandriai Héron készítette el az első gőzzel működtetett szerkezetet. Az emberi munka helyettesítésére alkalmas első gőzgép Newcomen nevéhez fűződik. Ezt tökéletesítette James Watt 1765-ben. A gőzgépek széleskörű elterjedésével kezdetét vette az ipari forradalom. A gőzgépnek Watt adta a mai formáját és felkeltette az igényt a hatásfok tudományos igényű vizsgálatára. Ezzel jelentős ösztönzést adott a termodinamika alapjainak lerakásához.*

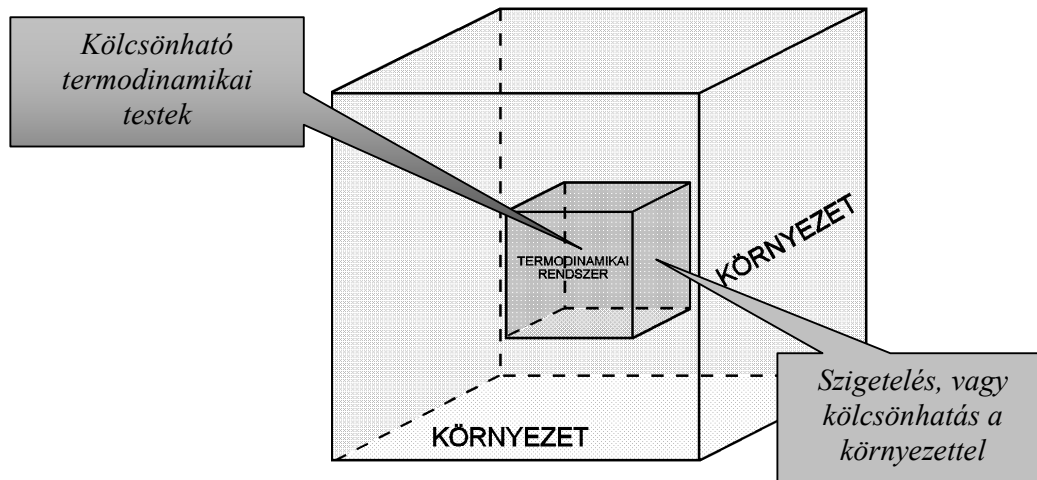
## 1.1 A termodinamikai rendszer

A termodinamika megszületésében az energia hasznosítására vonatkozó kezdeti törekvések alapvető szerepet játszottak. A gőzgép megalkotása után ugyanis fontos kérdéssé vált a hő mechanikai munkává történő átalakítása.

A termodinamika fejlődése során lényegesen módosította szemléletmódját. Kezdetben a hőjelenségekre vonatkozó, az ipari forradalom idején a hőerőgépek hatásfokának meghatározását szolgáló tudományban a nevet adó fogalom a hő (termo), fokozatosan háttérbe szorult. A termodinamika a fizikának a hőjelenségekkel foglalkozó ágából mára az **energetikai kölcsönhatások folytán fellépő egyensúlyok és folyamatok tudományává** vált. Segítségével tanulmányozhatjuk egy rendszerben egyidejűleg ható, de alapvetően eltérő (a fizikában önálló diszciplinaként kezelt) fizikai és kémiai kölcsönhatásokat, valamint folyamataikat. A kémiai termodinamika nem más, mint "vegyész szemléletű" termodinamika kémiai vagy fizikai-kémiai egyensúlyokra és folyamatokra alkalmazva. Fő feladata:

- a változások és átalakulások irányának és az egyensúlyi végállapot felé való törekvésének értelmezése, valamint
- az egyensúlyt és a hozzá vezető folyamatot befolyásoló tényezők felderítése.

Ezeket a feladatokat a klasszikus termodinamika (egyensúlyi termodinamika, termosztatika) az idő, mint változó mellőzésével, a nemegyensúlyi termodinamika (irreverzibilis termodinamika) pedig annak figyelembevételével végzi el.



### 1.1.1 ábra: A termodinamikai rendszer és környezete.

A termodinamikai összefüggéseket ún. **termodinamikai rendszerek** segítségével fogalmazzuk meg. Rendszernek tekintjük a világnak azt a képzelt vagy valós határfelülettel

elkülönített részét, amelynek tulajdonságait vizsgáljuk. A termodinamikai rendszer éppúgy állhat egyensúlyban lévő egykomponensű, egyfázisú anyagból, mint az egyensúly felé törekvő többkomponensű, többfázisú részrendszerek ún. termodinamikai testek halmazából. Mindazt, amit a rendszer nem foglal magában, és amivel a rendszer a határfelületen keresztül érintkezik, **környezetnek** nevezzük.

A rendszer állapotát egyértelműen meghatározó mennyiségeket két nagy csoportra oszthatjuk. Beszélhetünk **extenzív** és **intenzív** mennyiségekről. Az extenzívek függenek a rendszer tömegétől és additívak. Ha a rendszert részrendszerekre osztjuk fel, akkor az extenzív mennyiségek összeadódnak. Extenzív mennyiség pl. a térfogat, a tömeg és az energia.

Az intenzív mennyiségek nem függenek a rendszer méretétől és nem additívak. Ha a rendszert részrendszerekre osztjuk fel, akkor az intenzív mennyiségek értéke nem változik meg. Intenzív mennyiség például a hőmérséklet és a nyomás.

A természetben végbemenő folyamatok mindig jól meghatározott korlátozó feltételek mellett mennek végbe. Az egyensúly is csak adott külső feltételek mellett állhat fenn. Ezeket a feltételeket **szigetelők** jelenlétével, vagy hiányával hozhatjuk kapcsolatba. A szigetelők megakadályozzák az extenzív mennyiségek ki- és beáramlását, és így megmaradó mennyiségek esetén, az egész rendszerhez tartozó értékük állandóságát biztosítják. Egy-egy extenzív mennyiség állandóságát megfelelő szigeteléssel biztosíthatjuk. Természetesen a szigetelés lehet részleges is. Egy mennyiség értékének megváltozását megakadályozhatjuk anélkül, hogy egy másik mennyiség áramlására szigetelnénk a rendszert. A szigetelés szelektivitása alapján, háromféle esetet célszerű megkülönböztetni:

- **elszigetelt** a rendszer, ha a határfelületén sem energia-, sem 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.

A korlátozó feltételek másik típusát a környezettel való kölcsönhatások jelentik. Ilyenkor az állapot úgy rögzíthető, hogy a rendszert “végtelen kiterjedésű” környezettel hozzuk kapcsolatba. Mivel a nagy kiterjedésű környezet intenzív mennyiségei állandók, a beléjük ágyazott véges méretű termodinamikai rendszer intenzív mennyiségei a környezettel megegyező értéket vesznek fel. A környezeti kapcsolatok alapján, az alábbi eseteket célszerű megkülönböztetni:

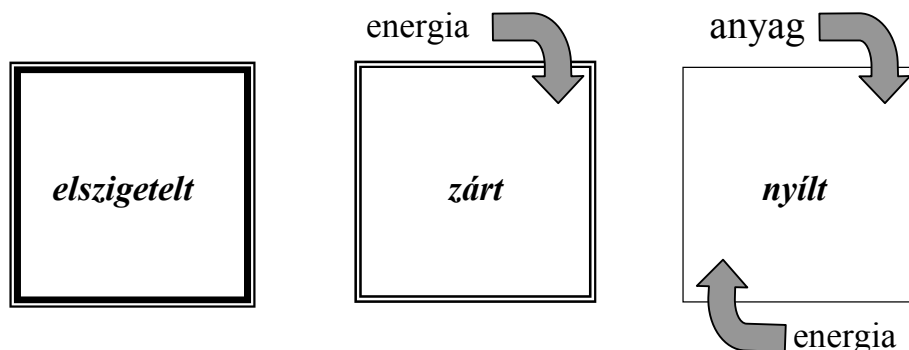
- **izoterm** a rendszer, ha hőmérsékletét a környezet (**termosztát**) állandó értéken tartja,
- **izobár** a rendszer, ha nyomásának állandóságát a környezet (**manosztát**) biztosítja,
- **izoterm-izobár** a rendszer, mindkét fenti feltétel egyszerre teljesül.

A szigetelés és a kölcsönhatási kapcsolat kölcsönösen kizárják egymást.

A kölcsönhatásokat alapvetően két típusba sorolhatjuk: a rendszert alkotó termodinamikai testek közötti kölcsönhatásokra, valamint a rendszer és a környezete kapcsolatát meghatározó környezeti hatásokra. E kétféle kölcsönhatást azonos elvek alapján tárgyalhatjuk.

**Zárt rendszer és környezete** között az energia fajtája szerint különböző típusú kapcsolatok (mechanikai, termikus, elektromos, stb.) alakulhatnak ki. Hatásukra impulzus-,

energia-, töltés- stb. áramlások indulhatnak meg. Az, hogy melyik mennyiség áramlása jön létre, a rendszert a környezettől elválasztó határfelület, az ún. fal tulajdonságaitól függ. A **merev fal** a mechanikai kölcsönhatásokat, az **árnyékoló fal** a külső erők hatását akadályozza meg. Különösen fontos a termodinamikában az **adiabatikus fal**, amely megakadályozza a rendszer és a környezete közötti hőátadást.



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

**Nyílt rendszerek** esetén fontos szerepet játszik a **szemipermeábilis** (féláteresztő) **fal**, amely csak bizonyos komponensek transzportját teszi lehetővé. A **stacionárius** (állandó állapotú) rendszer olyan nyitott rendszer, amelyben a termodinamikai tulajdonságok időben nem változnak.

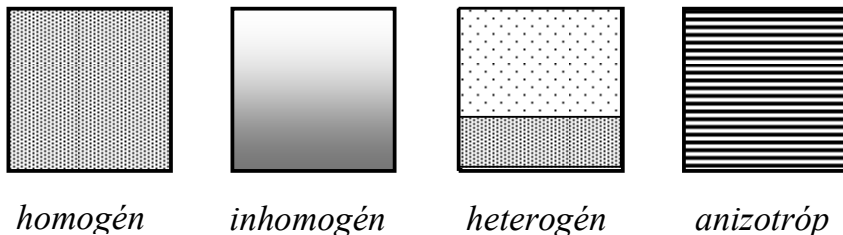
Reagálóképességük alapján is megkülönböztethetjük rendszereinket. Ha kémiai változások is előfordulhatnak, akkor **reaktív rendszerről** beszélünk. Ennek hiányában a termodinamikai rendszerünket **nem-reaktív**nak nevezhetjük.

A termodinamikai rendszer tulajdonságainak térkoordinátáktól való függése alapján lehet:

- homogén:** az egyes makroszkopikus tulajdonságok minden pontban azonos értéket mutatnak (pl. tökéletesen összekevert gázelegy),
- inhomogén:** a makroszkopikus sajátságok helyről-helyre változnak, de a tulajdonságok térbeli eloszlását folytonos függvény írja le (pl. igen nagy térfogatú gázban a nyomás a magasság növekedésével csökken),
- heterogén:** a fizikai és kémiai tulajdonságokban ugrásszerű változások vannak, az egyes fázisokat valóságos határfelület választja el egymástól (pl. víz-jég keverék).

A termodinamikai rendszert komponenseinek irányfüggő tulajdonságai alapján is csoportosíthatjuk. A rendszer lehet:

- izotróp:** az anyagi tulajdonságok a tér minden irányában azonosak, nincsenek kitüntetett irányok (pl. gázok),
- anizotróp:** fizikai és kémiai tulajdonságok a tér különböző irányában nem azonosak, kitüntetett irányok vannak (pl. a réteges szerkezetű grafit).



**1.1.3 ábra:** Termodinamikai rendszerek típusai az anyag eloszlása alapján

A fizikai kémia egyik alapvető célja a kémiai szerkezet és a tulajdonságok közötti kapcsolat felderítése. A kémiai szerkezet az atomok molekulán belüli elhelyezkedésének ismeretét jelenti. A molekulák halmazából alkotott rendszer azonban jelentősen különbözik az egyedi alkotóelemeitől. A termodinamikai rendszer merőben újszerű minősége az alkotóinak egymással történő kölcsönhatásából és szakadatlan rendezett és rendezetlen mozgásából fakad. A molekulák számának növekedésével a rendszer tulajdonságai egyre bonyolultabbá és kiismerhetetlenebbé válnak. Nagyon nagy számú részecske esetében új, sajátos törvényszerűségek jelennek meg. Ezek az ún. **statisztikus törvények**, amelyek csak nagyszámú részecskéből álló rendszerekre érvényesek és nem vezethetők vissza tisztán mechanikai törvényekre. Így bár a kevés számú molekulából álló rendszer tulajdonságait a mechanika törvényei alapján értelmezhetjük, sok részecske együttműködése minőségileg új törvényszerűségeket eredményez.

Az atomi távolság skálán történő folyamatok összekapcsolása a rendszer egészének globális tulajdonságaival rendkívül nehéz feladat. A nehézség fő oka, hogy nincsenek azonos érvényességű a mikroszkopikus-, valamint makroszkopikus világra vonatkozó törvények, sőt a mikro- és makrovilág számos törvénye egymásnak ellentmondó:

- A mikroszkopikus leírásnál diszkrét részecskékkel, míg a makrovilágban kontinuumokkal dolgozunk.
- A mikrovilág törvényei valószínűségi jellegűek, míg a makroszkopikus rendszerek leírásánál determinisztikus törvényeket használunk.
- Az atomi szintű energiatikai jelenségek a kvantumhatások miatt nem folytonosak, ellentétben a makroszkopikus tulajdonságokra vonatkozó folytonos átmenetekkel.
- A mikrovilág törvényeiben az időnek nincs kitüntetett szerepe, minden elemi molekuláris eseménynek létezik a pontos fordítottja is. A makroszkopikus

anyagalmazok spontán folyamatai mindig határozott irányt követnek, ezzel ellentétes irányú folyamatok nem játszódnak le önként (irreverzibilitás).

- A mikrovilágban az individuális tulajdonságok a meghatározók, míg a makrovilágban a kollektív sajátosságok érvényesülnek.
- A mikrovilágban a mozgás látszólag örökké tartó jellege szöges ellentétben áll a makrovilág egyensúlyra törekvő jelenségeivel.

Ezen eltérések figyelembe vételének és összhangba hozásának érdekében a termodinamika történetében két vonulat ismerhető fel. A **fenomenologikus termodinamika** a makroszkopikusan megnyilvánuló jelenségeket tanulmányozza anélkül, hogy figyelembe venné a rendszer atomos és molekuláris szerkezetét. Csak közvetlenül mérhető, vagy ezekből számítható mennyiségeket használ. Ennek következtében törvényei függetlenek a részletes kémiai szerkezettől, érvényességük általános és mindaddig cáfolhatatlan, ameddig a tapasztalatokon nyugvó két főtétele az energiamegmaradás elvét és az entrópia növekedés tételét kísérleti tények meg nem cáfolják.

A **statisztikus termodinamika** kiinduló pontja az, hogy bármely makroszkopikus test igen nagy számú részecskéből (atomból, vagy molekulából) épül fel. Bár ezek mozgása leírható a klasszikus mechanika (vagy kvantummechanika) törvényeivel, a rendszer nagyon sok molekulájának egyenként történő reménytelen nyomon követése helyett, statisztikus módszerekkel dolgozik. Feltételezi azt, hogy az egyforma atomok és molekulák közül egyiket sem tünteti ki a természet, tehát bármely azonos energiájú elrendezésük (eloszlásuk) ugyanolyan valószínű. Ezen eloszlások számának ismerete teszi lehetővé a makroszkopikus tulajdonságok molekuláris szintű értelmezését, valamint a molekulaszervezetből adódó különbségek makroszkopikus megnyilvánulásainak megértését. A statisztikus törvényszerűségek csak azok között a korlátok között vizsgálhatók, amelyek az ún. **ergodikus feltételt** kielégítik. Ez utóbbi azt jelenti, hogy a nagyszámú részecskéből álló sokaság bármelyik időszakban azonos statisztikai törvényekkel írható le, a statisztikus törvényszerűségek nem változnak az időben.

A statisztikus módszerek alkalmazhatósága elvileg nem korlátozott, a számítások elvégzése azonban magas szintű matematikai és számítástechnikai ismereteket igényel. A fenomenologikus- és statisztikus termodinamika egymást kölcsönösen kiegészítik. A fenomenologikus termodinamika általános eredményei a statisztikus módszerek eredményeivel tehetők teljessé. A termodinamikai rendszer leírásánál fontos szempont az is, hogy a maximális információtartalmat minimális számú mennyiség fejezze ki.

## 1.2 A belső energia megváltozása és az alapvető termodinamikai kölcsönhatások

Az **energiamegmaradás** törvénye szerint energia nem keletkezhet és nem is semmisülhet meg. A termodinamikai rendszer belső energiája csak a környezettel történő kölcsönhatások következtében fellépő **anyagtranszportok** és **energiacserék** során változhat meg. Ennek következtében elszigetelt rendszer belső energiája állandó.

Mivel a belső energia extenzív mennyiség, ezért értéke függ a termodinamikai rendszert felépítő komponensek és fázisok mennyiségétől.

Tekintsünk először egy egyfázisú, egykomponensű rendszert. Ennek belső energiája

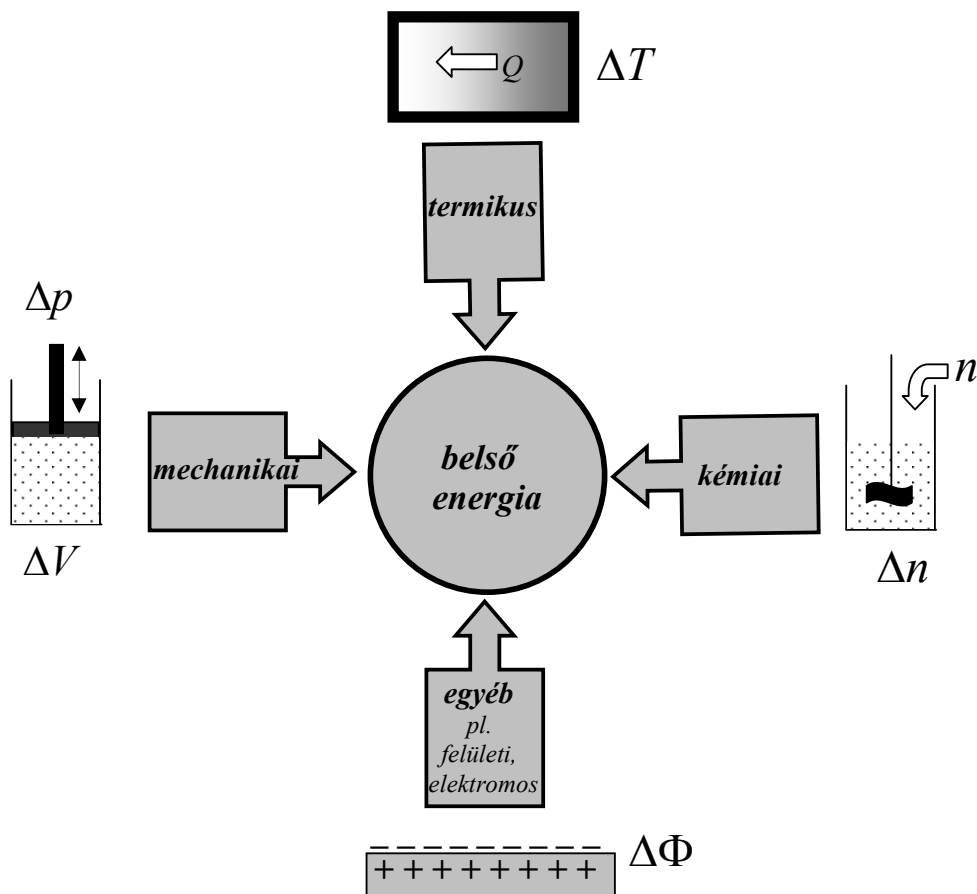
$$U = nU_m, \quad (1.2.21)$$

ahol  $n$  az anyag mennyisége mólokban kifejezve és  $U_m$  a **moláris belső energia**.

A továbbiakban a belső energia kölcsönhatások által okozott megváltozásával foglalkozunk. A kölcsönhatásokat két nagy csoportra oszthatjuk: fizikai és kémiai kölcsönhatásokra.

**Fizikai kölcsönhatások** során a rendszer kémiai szerkezete nem változik meg. Fizikai kölcsönhatás például a hőhatás mindaddig, amíg a hőközlés hatására nem változik meg a kémiai összetétel. Ide sorolhatjuk még a mechanikai, elektromos, felületi és mágneses hatásokat is.

Az energiaváltozásoknak azt a részét, amely együtt jár a kémiai összetétel megváltozásával, **kémiai kölcsönhatásnak** nevezzük. Megjegyezzük, hogy a fizikai és kémiai kölcsönhatásokat nem lehet egyértelműen elkülöníteni. Egy kristályos anyag (pl.  $\text{NaCl}$ ) vízben történő oldása sem tisztán fizikai, sem tisztán kémiai folyamat.



**1.2.5 ábra:** A belső energia és a legfontosabb termodinamikai kölcsönhatások.  $Q$  a hőt,  $T$  a hőmérsékletet,  $V$  a térfogatot,  $n$  az anyagmennyiséget és  $\Phi$  az elektromos potenciált jelöli.

A továbbiakban az egyes fizikai kölcsönhatásokat típusonként különböztetjük meg. Beszélhetünk termikus, mechanikai, felületi, elektromos és mágneses kölcsönhatásokról. Ezek mindegyikéhez rendelhető egy kölcsönhatási energia, amely növelheti vagy csökkentheti a rendszer belső energiáját. A belső energia teljes megváltozása az egyes kölcsönhatásokhoz tartozó energiacserék összegeként írható fel:

$$\Delta U = \sum (\text{kölcsönhatásokhoz tartozó energiacserék}). \quad (1.2.25)$$

A belső energia változása tehát annyi tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban a részt vesz a vizsgált test vagy rendszer. A továbbiakban néhány fontosabb kölcsönhatással foglalkozunk részletesebben.

### 1.2.2 A belső energia megváltozása és az alapvető termodinamikai kölcsönhatások

Az **energiamegmaradás** törvénye szerint energia nem keletkezhet és nem is semmisülhet meg. A termodinamikai rendszer belső energiája csak a környezettel történő kölcsönhatások következtében fellépő **anyagtranszportok** és **energiacserék** során változhat meg. Ennek következtében elszigetelt rendszer belső energiája állandó.

Mivel a belső energia extenzív mennyiség, ezért értéke függ a termodinamikai rendszert felépítő komponensek és fázisok mennyiségétől.

Tekintsünk először egy egyfázisú, egykomponensű rendszert. Ennek belső energiája

$$U = nU_m, \quad (1.2.21)$$

ahol  $n$  az anyag mennyisége mólokban kifejezve és  $U_m$  a **moláris belső energia**. A kémiai szerkezetben mutatkozó különbségek a moláris belső energia eltérő számértékeiben tükröződnek. A belső energia megváltozása  $dn$  mól ugyanolyan anyag be-, vagy elvitele során

$$dU = U_m dn. \quad (1.2.22)$$

Ha a rendszer több, egymással kölcsön nem ható fázisból áll, akkor a belső energia  $dU$  teljes megváltozása az egyes fázisokhoz tartozó  $U_{m,i} dn_i$  energiaváltozások összegeként írható fel:

$$dU = \sum_{i=1}^F U_{m,i} dn_i, \quad (1.2.23)$$

ahol az összegzést az összes  $F$  számú fázisra kell elvégezni. Többkomponensű kölcsönható rendszernél az (1.2.23)-es egyenlet nem használható! Az intermolekuláris kölcsönhatások ugyanis módosítják az egyes anyagok moláris energiatartalmát. Gondoljunk például arra, hogy 1 mól  $NaCl$  vizes oldatában - a hidratáció és a kristályrács felbomlása miatt - nem ugyanazzal a moláris energiával rendelkezik, mint szilárd állapotban. Többkomponensű rendszereknél a kölcsönhatások miatt a belső energia növekménye nem a tiszta komponensek moláris energiájából származik, hanem ettől eltérő  $\mu_i dn_i$  értékekből<sup>1</sup>:

$$dU = \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right) dn_i \quad \text{ahol} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right) = \mu_i. \quad (1.2.24)$$

A  $\mu_i$  mennyiséget **kémiai potenciálnak** nevezzük. A kémiai potenciál tehát a belső energia anyagmennyiség szerinti parciális deriváltja. (A parciális deriválás során mindig ki kell kötnünk bizonyos mennyiségek állandóságát, ennek mikéntjéről részletesebben az 1.4.5 fejezetben lesz szó.)

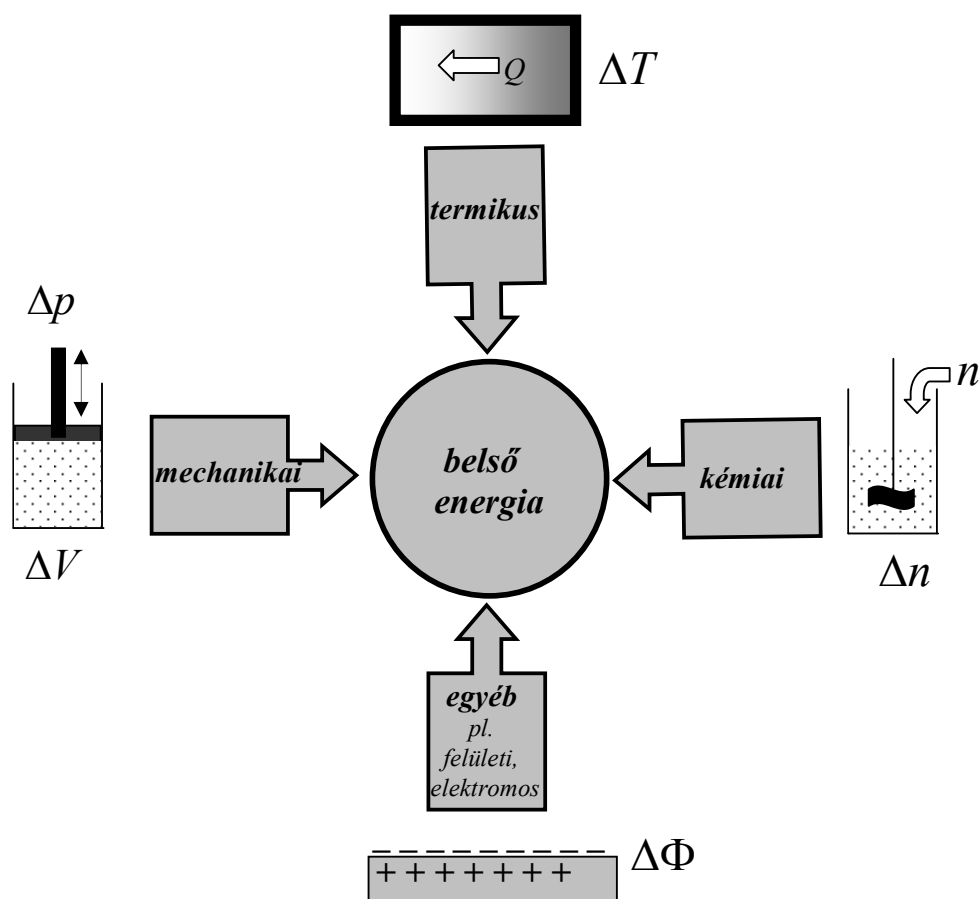
A továbbiakban a belső energia kölcsönhatások által okozott megváltozásával foglalkozunk. A kölcsönhatásokat két nagy csoportra oszthatjuk: fizikai és kémiai kölcsönhatásokra.

---

<sup>1</sup> A parciális deriválásnál mindig ki kell kötni, hogy milyen állapotjelzőket rögzítünk. Ezt csak azután tesszük meg, miután eljutunk az (1.2.49)-es összefüggéssel a belső energia változóihoz.

**Fizikai kölcsönhatások** során a rendszer kémiai szerkezete nem változik meg. Fizikai kölcsönhatás például a hőhatás mindaddig, amíg a hőközlés hatására nem változik meg a kémiai összetétel. Ide sorolhatjuk még a mechanikai, elektromos, felületi és mágneses hatásokat is.

Az energiaváltozásoknak azt a részét, amely együtt jár a kémiai összetétel megváltozásával, **kémiai kölcsönhatásnak** nevezzük. Megjegyezzük, hogy a fizikai és kémiai kölcsönhatásokat nem lehet egyértelműen elkülöníteni. Egy kristályos anyag (pl.  $NaCl$ ) vízben történő oldása sem tisztán fizikai, sem tisztán kémiai folyamat.



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

A továbbiakban az egyes fizikai kölcsönhatásokat típusonként különböztetjük meg. Beszélhetünk termikus, mechanikai, felületi, elektromos és mágneses kölcsönhatásokról. Ezek mindegyikéhez rendelhető egy kölcsönhatási energia, amely növelheti vagy csökkentheti a rendszer belső energiáját. A belső energia teljes megváltozása az egyes kölcsönhatásokhoz tartozó energiacserék összegeként írható fel:

$$\Delta U = \sum (\text{kölcsönhatásokhoz tartozó energiacserék}). \quad (1.2.25)$$

A belső energia változása tehát annyi tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban a részt vesz a vizsgált test vagy rendszer. A továbbiakban néhány fontosabb kölcsönhatással foglalkozunk részletesebben.

### 1.2.3 A termikus kölcsönhatás és az entrópia

Az előzőekben a termikus kölcsönhatás kivételével minden egyes kölcsönhatáshoz hozzárendeltünk egy-egy jellemző intenzív mennyiséget és egy-egy jellemző extenzív mennyiséget. Az (1.2.34)-es egyenlet számunkra azt jelenti, hogy a belső energia egymástól független extenzív mennyiségek változásával ( $dV, dA_s, dq, dM, dP, dn_i$  stb.) együtt változik. Ha megváltozik a térfogat, ezzel együtt változik a részecskék egymástól mért átlagos távolsága és így a kölcsönhatásokból származó belső energia is. Elektromos és mágneses terek jelenléte a molekuláris kölcsönhatások megváltozásán keresztül hat. Új felület létrehozásával együtt járó energiaváltozás a határfelületi rétegben lévő molekulák a tömbfázistól eltérő kölcsönhatásainak a következménye. Ezeknél a kölcsönhatásoknál a belső energia mindig egy másik mennyiség változásával jár együtt. **Van a belső energiának egy olyan része, amely a többi extenzív mennyiségtől függetlenül is változhat.** Ez a rész a rendszert felépítő atomok vagy molekulák kinetikus energiájával kapcsolatos. Ez a kinetikus energia - ellentétben az egész makroszkópos rendszer kinetikus energiájával - része a belső energiának. Így a termikus kölcsönhatás - a részecskék hőmozgásán keresztül - a többi kölcsönhatástól függetlenül változtatja meg a rendszer belső energiáját. Ezt az "önmagában történő belső energiaváltozást" célszerű az 1.1 Táblázatban megadott elemi energiacserekhöz hasonlóan egy intenzív és egy extenzív mennyiség szorzataként felírni. A hőhatással járó energiacsereét írjuk a következő formában:

$$dQ = TdS \quad (1.2.35)$$

ahol az intenzív jellegű hőmérséklet mellett lévő extenzív mennyiséget,  $S$ -t **termikus entrópiának** nevezzük. A  $TdS$  mennyiség tehát a belső energia csak hőhatással előidézett változása

A termikus kölcsönhatásokat alapvetően két nagy csoportra oszthatjuk. Az első csoportba tartoznak azok a változások, amelyek során a hőmérséklet hőközlés hatására változik. Az entrópiáról eddig elmondottak erre az esetre vonatkoznak.

A második csoportba sorolhatók az olyan változások, amelyek ugyan hőhatással járnak, de eközben a hőmérséklet nem változik. Ilyenek pl. bizonyos fázisátmenetek. A jég olvadásához hőt kell befektetni, de mindaddig amíg a jég teljes mennyisége vízzé nem alakul, a hőmérséklet értéke nem változik. Hasonló a helyzet a forrásnál is. Minaddig amíg az összes folyadék gőzzé nem alakul, a hőmérséklet állandó értéken marad. Az állandó hőmérsékleten lejátszódó halmazszerkezeti átalakulásokkal kapcsolatos hőt **látens hőnek** nevezzük.

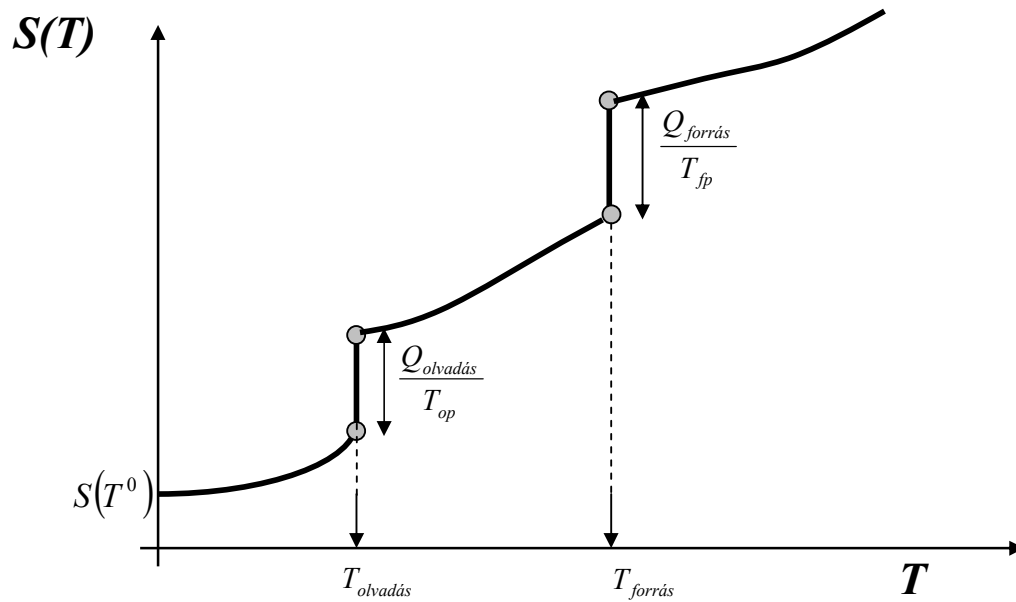
Megjegyezzük, hogy az entrópia hőmérsékletfüggésére vonatkozó (1.2.36)-os összefüggés csak abban a hőmérséklet tartományban ad helyes eredményt, amelyben nem történik fázisátmenet. Fázisátmenet során ugyanis megváltozik a halmazszerkezet, melynek következtében mind a belső energia, mind pedig az entrópia a hőmérséklettől függetlenül is változik. Az izoterm fázisátalakulást kísérő entrópia változás nagysága meghatározható az (1.2.35)-összefüggés segítségével. Az ebből kifejezett entrópia függvény integrálja a  $T = T_0$  állandó hőmérsékleten a következő:

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0}. \quad (1.2.47)$$

ahol  $T_0$  a fázisátalakulás hőmérsékletét jelöli. A fenti összefüggésből következik, hogy az entrópiaváltozás előjele megegyezik a fázisátalakulást kísérő hőeffektus, a látens hő

előjelével. Olvadásnál és forrásnál  $\Delta S > 0$ , míg az ellentétes irányú változásokat entrópia csökkenés kíséri. Az izoterm változáshoz tartozó entrópiaváltozást a szakirodalomban igen gyakran **konfigurációs entrópiának** nevezik és  $\Delta S_{konfig}$ -al jelölik. A hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező teljes entrópiaváltozás tehát a termikus entrópia és a konfigurációs entrópia összege.

Az alábbi ábrán mutatjuk be az entrópia hőmérséklettől való függésének jelleggörbéjét.



**1.2.10 ábra:** Az entrópia változása a hőmérséklettel

Az ábrán a monoton növekvő szakaszok a termikus entrópiának, a szakadásos részek pedig a konfigurációs entrópiának felelnek meg.

## 1.5 A termodinamika első főtétele

Az eddigiek összegzéseként írhatjuk, hogy a belső energia megváltozása termikus, mechanikai és kémiai kölcsönhatások esetén:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i . \quad (1.2.49)$$

A fenti egyenlet jobb oldalának első tagja a hőhatáshoz tartozó  $dQ = TdS$  energiacserét, a második tagja a mechanikai kölcsönhatás  $dW_{mech} = -pdV$  nagyságú térfogati munkáját, míg a harmadik tag a  $dW_{k;m} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$  kémiai munkát jelöli. Mivel más elemi energiacserék is léteznek, ezért a belső energia megváltozására teljesen általánosan írhatjuk, hogy

$$dU = dQ + dW_{mech} + dW_{kém} + \dots + dW_i , \quad (1.2.50)$$

ahol  $dW_i$  a rendszer és környezete közti lehetséges másfajta energiacserét jelöli.

Az (1.2.49)-es és (1.2.50)-es egyenletek az energiamegmaradás törvényének legáltalánosabb megfogalmazása. Ezek az egyenértékű kifejezések képezik a **termodinamika I. főtételét**. Az (1.2.49)-es összefüggést - alapvető jelentősége miatt - igen gyakran fundamentális egyenletnek nevezi a szakirodalom. A történeti hűség kedvéért megjegyezzük, hogy véges változásra, ha csak termikus és mechanikai kölcsönhatás van, az első főtétel gyakran idézett formája a következő:

$$\Delta U = Q + W_{mech} . \quad (1.2.51)$$

Az első főtétel segítségével fontos következtetéseket vonhatunk le a termodinamikai rendszer mechanikai munkavégző képességéről, valamint az ehhez szükséges energiákról. Fejezzük ki a fundamentális egyenletből a technika és a mindennapi élet számára elengedhetetlenül fontos mechanikai munkát:

$$dW_{mech} = dU - dQ - \sum_i dW_i . \quad (1.2.52)$$

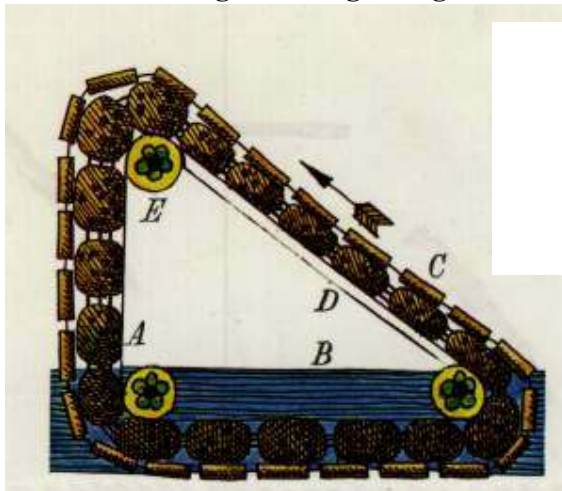
Az első főtételből következik, hogy **egy termodinamikai rendszer akkor képes munkavégzésre ( $dW_{mech} < 0$ ), ha a belső energiáját csökkenti ( $dU < 0$ ), vagy ha környezetéből hőt von el ( $dQ > 0$ ), vagy más formában energiát ( $dW_i > 0$ ) vesz fel.** Megjegyezzük, hogy a tiszta energiacseréken kívül, ezek kombinációja is előfordulhat.

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

Ha a termodinamikai rendszer körfolyamatot végez, azaz az átalakulás után a végállapota megegyezik a kezdeti állapotával, a belső energia nem változik ( $dU = 0$ ). Ilyen ciklikus, periodikus átalakulás eredményeként csak akkor végezhet munkát, ha a környezetéből energiát ( $dQ > 0$ ,  $dW_i > 0$ ) vesz fel. Az olyan gépeket, amelyek mechanikai munkát végeznének anélkül, hogy külső forrásból energiát fogyasztanának, **első fajú**

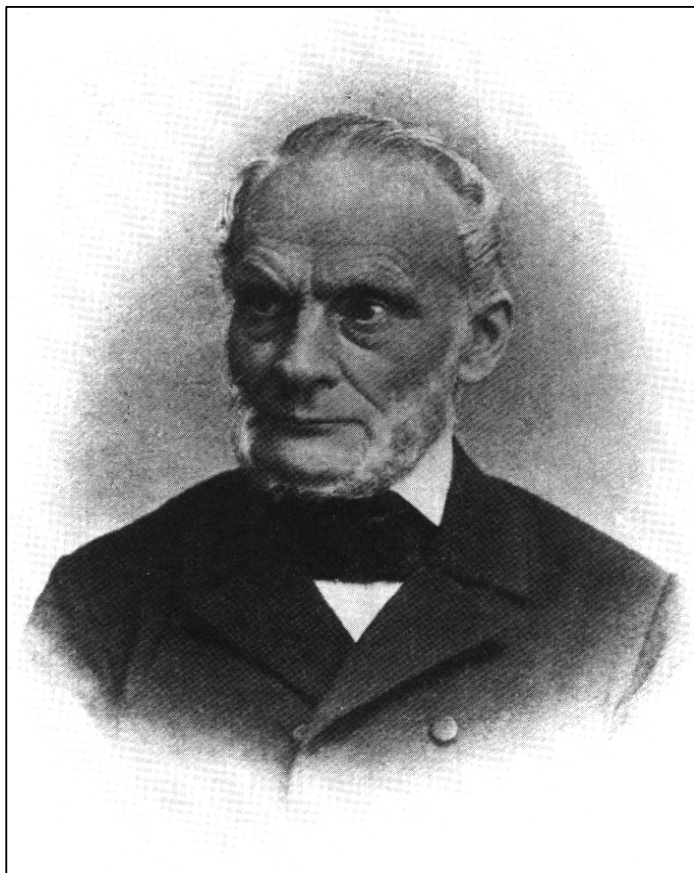
**perpetuum mobile**-nek, vagy más néven **örökmozgónak** nevezzük. A termodinamika első főtételeből következik, hogy első fajú perpetuum mobile nem működhet.

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



**1.2.11 ábra:** Egy perpetuum mobile, aminek a működését kizárja a termodinamika első főtétele.

A fenti ábrán látható egy XIX. század elején szabadalmaztatott “örökmozgó”, amely szivacsokból készített hajtósíjából áll. Az *A* jelű pontnál lévő szivacs érintkezik a víz felszínnel, ott vizet szív fel és ettől nehezebbé válik. A ferde *D* jelű síkon a *C*-vel jelölt lánc kisajtolja a szivacsokból a vizet, ezért ezek könnyebbé válnak. A feltalálónak az volt az elképzelése, hogy a nedves és száraz szivacs súlyának állandóan meglevő különbsége működteti a gépet, és a szíj a görgőkön a nyíl irányában fut majd. A valóságban azonban a szivacsok kisajtolásához szükséges energia kiegyenlítené a szivacsok súlygyarapodásából nyert energiát, így a mozgásra már nem jut energia.



***Rudolf Clausius (1822-1888) német fizikus***

*Bevezeti az entrópia fogalmát és ennek segítségével 1865-ben megfogalmazza a termodinamika II. főtétele. Jelentősek a kinetikus gázelmélet terén végzett kutatásai. Az entrópia szót Clausius alkotta meg a görög „entrepein” (megfordítani) ige felhasználásával. Nevéhez fűződik a hőhalál elmélet, amely szerint az egész világmindenség megállíthatatlanul rohan a maximális entrópiájú állapot felé. E folyamat végén beáll az egyensúlyi állapot, amelynek következtében megáll az összes folyamat, így az élet is. E több mint 100 évig ható végzetes jóslat ma már sokat veszített fenyegető erejéből. Bebizonyosodott ugyanis, hogy a kiegyenlítődési folyamatokkal ellentétes irányú folyamatok is lehetségesek. Ezért a teljes világmindenség olyan hosszú ideig hangoztatott felbomlása talán sohasem fog bekövetkezni.*

## 1.6 A termodinamika II. főtétele

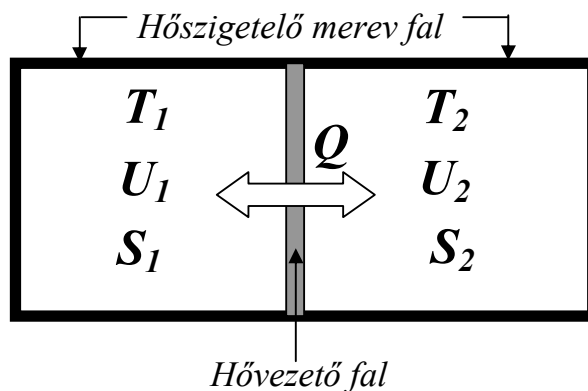
Az eddigiek során láttuk, hogy a belső energia megváltozása annyi tagból áll, ahányféle kölcsönhatásban a vizsgált test részt vehet. Az energiaváltozás mérlege kölcsönhatási típusonként különbözteti meg az energiacsere módját. Ennek megfelelően a belső energia megváltozását a következőképpen fejezhetjük ki, mint (1.2.54)-ben és (1.2.55)-ben:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i^K \mu_i dn_i = dQ + dW_{\text{érf}} + dW_{\text{kém}}. \quad (1.3.1)$$

Ha a fenti összefüggést egymással kölcsönhatásban résztvevő valamennyi testre vonatkozóan megadjuk, akkor az egyes testekhez tartozó  $dU$  belső energia változás összegzésével megkaphatjuk a rendszer teljes belső energiájának a megváltozását. Amennyiben a termodinamikai kölcsönhatásban álló testek rendszerét a környezettől teljes mértékben elszigeteljük (sem anyag- sem energiacsere nem történhet), akkor a rendszer belső energiája - az energiamegmaradás miatt - nem változik, még akkor sem, ha a kölcsönható testek között kiegyenlítődési folyamatok játszódhatnak le. Ez azt jelenti, hogy elszigetelt rendszerben a belső energia nem adhat támpontot az önként lejátszódó folyamatok irányára vonatkozóan. Az 1.3.1 ábrabeli folyamatokra  $dU = dU_1 + dU_2 = 0$ .

Képzeljünk el egy vízzel telt edényt, amelyet egy 300°C-ra felmelegített fémlapra helyezünk. Ezek után képzeljük el, hogy a következő jelenség játszódik le: a fémlap hőmérséklete 400 °C-ra emelkedik, a víz pedig megfagy az edényben. Ez az esemény magától nem játszódik le, jóllehet maga az esemény nem sérti meg az energiamegmaradás törvényét: a víz hőt adott le, a fémlap pedig felvette. Ezen jelenség lehetetlen mivoltára valami másban kell keresni a magyarázatot. Keressük azt a törvényt, amely az energetikailag lehetséges folyamatok közül kiválasztja a valóságosakat.

Vizsgáljuk meg, hogy mi történik az entrópiával a termodinamikai kölcsönhatások során. Vajon az entrópia is - a belső energiához hasonlóan - elszigetelt rendszer esetén állandó?



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

Legyen az 1.3.1. ábrán látható elszigetelt rendszerben a  $T_1$  és  $T_2$  hőmérsékletű testek között diatermikus fallal biztosított termikus kontaktus. Ekkor csak hő cserélődhet, egyébként  $dV_1 = dV_2 = 0$ , és minden komponensre nézve  $dn_1 = 0$  és  $dn_2 = 0$ . Az 1-gyel jelölt test hő formában  $dU_1 = T_1 dS_1$  nagyságú energiát, míg a 2-vel jelölt test  $dU_2 = T_2 dS_2$  nagyságú energiát cserél a másikkal. A teljes entrópiaváltozás a  $dS_1$  és  $dS_2$  entrópia változások összegeként adható meg (az entrópia extenzív mennyiség):

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2. \quad (1.3.2)$$

A szigetelés feltétele miatt, ( $U_1 + U_2 = \text{állandó}$ )  $dU_1 + dU_2 = 0$ , azaz  $dU_1 = -dU_2$ . Ezt figyelembe véve az entrópiaváltozás a következőképpen adható meg:

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 - \frac{1}{T_2} dU_1 = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \cdot dU_1. \quad (1.3.3)$$

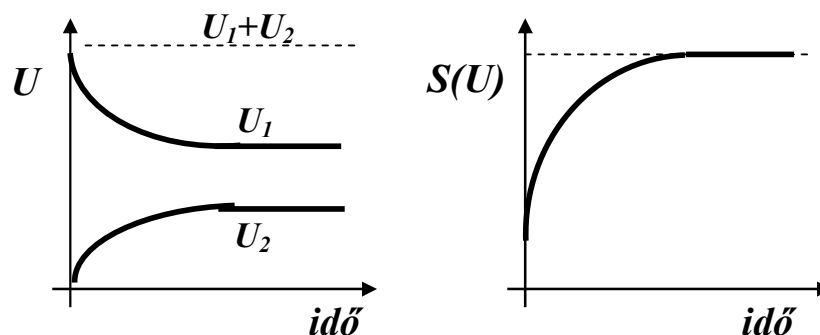
Innét már közvetlenül látszik, hogy **elszigetelt rendszer entrópiájára nem lehet érvényes megmaradási tétel**, mivel  $dS = 0$  feltétel csak a  $T_1 = T_2$  egyenlőség esetén teljesül, ha  $dU_1 \neq 0$ , vagyis van energiacsere a két test között. Minden más esetben,  $dS \neq 0$ .

A továbbiakban vizsgáljuk meg, hogy van-e határozott jellege az entrópia változásának. Tudjuk, hogy  $T_2 > T_1$  esetben az energia a  $T_2$  hőmérsékletű helyről a  $T_1$  hőmérsékletű irányba áramlik, ezért ehhez az esethez  $dU_1 > 0$  tartozik. Fordított esetben, ha  $T_2 < T_1$ , akkor  $dU_1 < 0$ . A 3.3-as egyenlet alapján a rendszer entrópiája mindkét esetben növekszik:

$$\text{ha } T_2 > T_1, \text{ azaz } \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} > 0, \quad dU_1 > 0, \text{ akkor } dS > 0, \quad (1.3.4)$$

$$\text{ha } T_2 < T_1, \text{ azaz } \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} < 0, \quad dU_1 < 0, \text{ akkor } dS > 0. \quad (1.3.5)$$

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



**1.3.2 ábra:** A belső energia és az entrópia változása hőmérsékletkiegyenlítődési folyamatnál ( $T_1 > T_2$ ).

A továbbiakban vizsgáljunk meg másfajta kölcsönhatásokat is. Az eddigiekből kitűnik, hogy elszigetelt rendszer esetén a belső energia változása nem adhat támpontot a folyamatok irányára vonatkozóan. Ezért célszerű az  $U(S, V, n)$  függvény helyett ennek egyik  $S(U, V, n)$  inverz függvényét használni, azaz energia reprezentációról entrópia reprezentációra áttérni. Az entrópia reprezentációnak számukra az az előnye, hogy az új független változóról ( $U$ )-ról lényegesen többet tudunk, mint az entrópiáról, ennek következtében adott kísérleti körülmények között az energia állandó értéken tartása vagy adott nagyságú változtatása könnyebben megvalósítható, mint az entrópia esetében. Azt már láttuk, hogy termikus kölcsönhatás esetén elszigetelt rendszerben az entrópia növekedése jelentette az önként végbemenő folyamatok irányát. Mostantól arra a kérdésre keressük a választ, hogy más típusú kölcsönhatásoknál is megmarad-e az entrópiának ezen kitüntetett szerepe?

Az entrópia megváltozásának differenciális formája közvetlenül adódik az (1.3.1)-es összefüggésből:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i^K \frac{\mu_i}{T} dn_i. \quad (1.3.6)$$

Vegyük észre, hogy ennek a transzformációnak a következtében megváltozik  $S$  és  $U$  jelentése. Az entrópiát független változóként kezelve a  $TdS$  energiaváltozást a hőhatással hoztuk kapcsolatba. Entrópia reprezentációban a hőhatáshoz tartozó belső energiaváltozás  $dU$ , az entrópia termikus része pedig  $dU/T$ . Az (1.3.6)-os összefüggésből az is látszik, hogy **a kölcsönhatások mindegyikéhez hozzárendelhető egy entrópiaváltozás**. Így rendre  $dU/T$  az entrópiának az a része, amely a hőhatás miatt változik,  $(p/T)dV$  a térfogatváltozással kapcsolatos entrópiaváltozás és  $\sum_i^K (\mu_i/T)dn_i$  az entrópia molekuláris változásokkal kapcsolatos része.

A hőmérséklet kiegyenlítődésre vonatkozó gondolatmenethez hasonlóan, megadhatjuk tetszőleges termodinamikai kölcsönhatásban álló elszigetelt rendszer entrópia változását. Figyelembe véve az elszigeteltség feltételeit, ( $U_1 + U_2 = \text{állandó}$ ,  $V_1 + V_2 = \text{állandó}$ ,  $n_1 + n_2 = \text{állandó}$ ) az entrópia megváltozására azt kapjuk, hogy

$$dS = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dn_1. \quad (1.3.7)$$

Ezen összefüggés jobboldalának első tagjáról már beláttuk, hogy  $T_1 \neq T_2$  esetben mindig pozitív. A második tagra vonatkozóan is belátható, hogy izoterm nyomás kiegyenlítődési folyamatoknál:

$$\text{ha } \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} > 0, \text{ akkor } V_1 \text{ növekszik, azaz } \left( \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} \right) dV_1 > 0 \text{ és } dS > 0, \quad (1.3.8)$$

$$\text{ha } \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} < 0, \text{ akkor } V_1 \text{ csökken, azaz } \left( \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} \right) dV_1 > 0 \text{ és } dS > 0. \quad (1.3.9)$$

Az eddig elmondottakat általánosíthatjuk, és megfogalmazhatjuk a termodinamikai egyensúly feltételét az entrópia maximum segítségével is. Beláttuk ugyanis azt, hogy elszigetelt rendszerben a hőmérséklet és a nyomás kiegyenlítődési folyamatok során az entrópia növekszik, egyensúlyban eléri a maximális értékét. Használjuk ki ezt az állítást és nézzük meg, hogy mit jelent ez az anyagtranszport számára. Ha a nyomás és a hőmérséklet a rendszer minden pontjában azonos, akkor az entrópia megváltozása csak a kémiai potenciálok különbségétől függ:

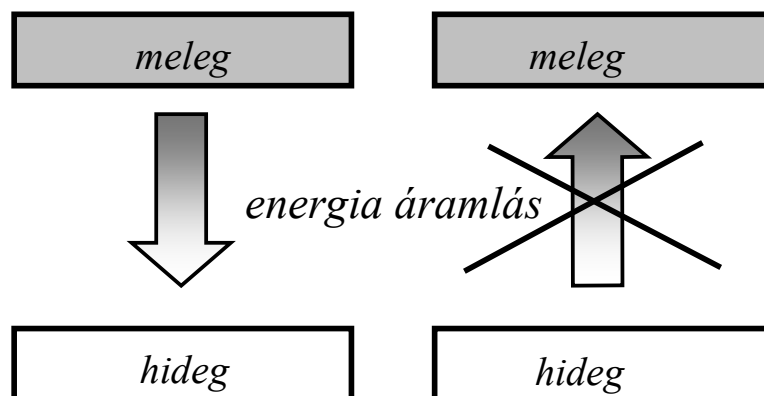
$$dS = \frac{(\mu_2 - \mu_1)}{T} \cdot dn_1. \quad (1.3.10)$$

A fenti egyenletben  $dS$  akkor pozitív, ha  $\mu_2 > \mu_1$  esetén  $dn_1 > 0$ , vagy ha  $\mu_2 < \mu_1$ -nél  $dn_1 < 0$ . Ez azt jelenti, hogy komponens transzport csak a nagyobb kémiai potenciálú helyről a kisebb irányába történhet. Az is kiolvasható az (1.3.10)-es összefüggésből, hogy termodinamikai egyensúlyban – a hőmérséklethez és a nyomáshoz hasonlóan – a kémiai potenciálok is kiegyenlítődnek.

Összefoglalásként levonhatjuk azt a következtetést, hogy **elszigetelt rendszerben a kiegyenlítődési folyamatok mindig entrópia növekedéssel járnak együtt**. Az is belátható, hogy a kiegyenlítődésre való törekvés az alapvető, az entrópiánövekedés tétele csupán ugyanezt más formában fejezi ki. Az entrópia meg nem maradása éppen annak a következménye, hogy az őt meghatározó extenzív mennyiségek megmaradóak. Általában igaz, hogy megmaradó extenzív mennyiségek homogén elsőrendű függvénye, mint amilyen az entrópia is, nem lehet megmaradó mennyiség.

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

A termodinamika igen sok természeti folyamat megfordíthatatlan voltát egyetlen axiómára, a II. főtételre vezeti vissza. Ez a felismerés **Rudolf Clausius** érdeme. A II. főtételeből következik az a technikai alkalmazások számára olyan fontos, **Max Planck**tól származó megfogalmazás, miszerint **lehetetlen olyan periodikusan működő gépet szerkeszteni, amely egyetlen hőtartályból hőt von el, és azt teljes egészében munkává alakítja**. Ilyen gép rendkívül hasznos lenne, mert pl. a tengerek óriási hőtartalmát munkává alakíthatná. Az egyetlen hőtartály lehűlése árán energiát termelő gépet **másodfajú perpetuum mobile**nek nevezzük. Ennek működése nem ellenkezik az első főtéttel, de megvalósítását a termodinamika második főtétele kizárja.



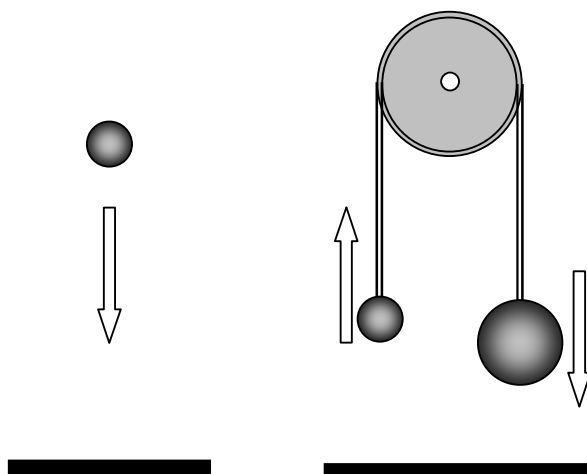
### 1.3.3 ábra: Az energia áramlásának természetes iránya és a II. főtétel által kizárt módja

A természeti folyamatok irreverzibilitása azt jelenti, hogy a termikus energia különleges abból a szempontból, hogy a legtöbb folyamat természetes „végterméke”. Gondoljunk például a sűrűlésre. 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 termodinamikai rendszer termikus energiáját a rendezett mozgások terhére növeli**. Más szavakkal ez azt jelenti, hogy önként lejátszódó folyamatok során az irányított (rendezett) molekuláris mozgások egy jelentős része rendezetlenné válik. Ebből következik, hogy nem lehet olyan gépet készíteni, amelynél a **hasznosított és a befektetett energia viszonyát kifejező hatásfok eléri a 100 %-ot**.

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

A hűtőszekrény működése látszólag ellentmondásban van a termodinamika II. főtételével, mivel az alacsonyabb hőmérsékletű térrész, ahelyett hogy melegedne, tovább hűl. A hűtőszekrény belsejében ezért az entrópia csökken. Ne felejtjük el azonban, hogy a második főtétel csak elszigetelt rendszerekre alkalmazható. A hűtőszekrény nem az. Ennek kompresszora melegíti a konyhát. Ha összegezzük a hűtőszekrény belsejében az entrópia csökkenést a konyha entrópiájának növekedésével, akkor az eredmény pozitív. A konyha entrópiája nagyobb mértékben növekszik, mint a hűtőben az entrópia csökken. Ebben az esetben a konyhát egy elszigetelt rendszernek tekinthetjük. A teljes rendszer entrópiája így – a második főtételnek megfelelően – növekszik.

Olyan esetekben, amikor két rendszer kapcsolt, gyakran előfordul, hogy az egyik rendszer entrópiája csökken, a másiké pedig úgy nő, hogy közben a teljes entrópiaváltozás pozitív. A kapcsolt rendszer eme tulajdonságát az alábbi mechanikai analógiával illusztrálhatjuk. Minden magára hagyott test a nehézségi erő miatt a földre esik. Meglepő az lenne, ha a test a földről felemelkedne. Ez is megvalósítható, ha ezt a testet egy csigán keresztül egy nagyobb tömegű testtel kapcsoljuk össze. A nagyobb tömegű test lefelé mozdul, miközben a csigán átvett huzal segítségével felemeli a kisebb tömegű testet. Ha külön nézzük a két testet, akkor a kisebb tömegű viselkedése értelmezhetetlen. A kapcsolt rendszer mozgása természetes következménye a gravitációnak.



**1.3.4 ábra:** Csatolt rendszer mechanikai modellje