

Kiss Ernő

... Nyugalmazott egyetemi tanár  
... ekiss@tf.uns.ac.rs

## A HŐTAN FEJLŐDÉSE ÉS SZEREPE AZ EGZAKT TUDOMÁNYOKBAN

*The Development of Thermodynamics and its Role in Exact Sciences*

*Razvoj termodinamike i njena uloga u egzaktnim naukama*

A XIX. század éveiben, valamint a XX. század első évtizedében a zárt rendszerű egyensúlyi termodinamika főtételei és törvényei megfogalmazódtak. Ezek az ismeretek lehetővé tették a fizika, de különösen a kémia, valamint e két tudományágból kifejlődött újabb tudományok egzakt tudományokká való fejlődését. A XX. században, de különösen a XX. század második felében a kutatások a nyílt rendszerű nem egyensúlyi termodinamika irányába tolódtak el. Az elért eredményeket alkalmazni lehet a fenn említett tudományokban, különösen egyes transzportfolyamatok előrejelzésére és kiszámítására. Ugyanakkor a nem egyensúlyi termodinamika témaköre kibővült a biológiára és a fejlődésstanra is.

*Kulcsszavak:* termodinamika, egyensúlyi, nem egyensúlyi alkalmazás, egzakt tudományok

Az egzakt tudományok bármely területére jellemző, hogy a tudomány képes pontos számszerűsíthető előrejelzéseket adni a lejátszódó folyamatokról, úgy-hogy azok mennyiségi kifejezésekkel is megállapíthatóak legyenek, a pontos és szigorú, valamint reprodukálható kísérleti mérések alapján. Ebben az értelemben a fizika és a kémia is igazi egzakt tudománynak tekinthető. A kémia a fizikából vált ki, és már a XVIII. század folyamán a két tudományból kialakulóban volt egy harmadik, multidiszciplináris tudomány, a fizikai kémia. Lomonoszov (Михаил Васильевич Ломоносов) 1752-ben hirdette meg a fizikai kémia első programját a Szentpétervári Egyetem tanulóinak Курс истинной физической химии címmel (VUCINICH 1963). A fizika és a kémia mint más alap- és alkalmazott tudomány multidiszciplináris készségeket mutatnak, és könnyen átfedésbe kerülhetnek akár egy harmadik tudománnyal is (biológia, orvostudomány). Ezeknek a tudományoknak ma óriási jelentőségük van az anyagismeretekben, különböző természeti és mesterséges folyamatok megismerésében, és ez a felismerés megállapítható az élővilágra is.

A dolgozatom célja, hogy rámutassak arra, hogyan tette a fizika egyik ága, a hőtán, vagyis a *termodinamika* a kémiát, a fizikai kémiát egzakt tudománnyá, noha a termodinamikának hasonló szerepe van a biológiában meg a fejlődés-tanban is.

## EGYENSÚLYI TERMODINAMIKA

### *Termodinamikai fogalmak és a zárt rendszerű termodinamika főtételei*

A termodinamika az energiaátalakulások vizsgálatának tudományterülete. Szigorúan egzakt és alkalmazott tudomány. Írásos kísérlet az energiaátalakulás-ról már az időszámításunk előtti első évszázadban is volt. A termodinamikusok szemében az alexandriai Hérón labdája nem más mint egy gőzturbina, ahol a hőenergia mozgási energiává alakul át. Ha a „szerkentyűt” nem szórakozásra használták volna, hanem valamiféle munka végzésére, akkor Hérón labdáját az első gőzgépnek tekinthetnénk. Így 1712-ig kellett várni, ugyanis Thomas Newcomen ebben az évben megszerkesztette az első gőzgépet, amelyet már munkavégzésre használtak (a bányákban vízkiszivattyúzásra alkalmazták). Newcomen gőzgépének üzemeltetése drága volt, mert sok hőenergiát kellett alkalmazni, az elvégzett munka pedig nagyon kicsi volt. Ezért Newcomen gőzgépét állandóan tökéletesítették, és az évek múltával eredményesebb és eredményesebb gőzgépeket szerkesztettek. Ezek után felmerült az elméleti kérdés, hogy a befektetett hőenergia melyik hányadát lehet munkává alakítani. Erre a kérdésre adott választ Carnot (Nicolas Léonard Sadi Carnot, 1824) egy speciális termodinamikai körfolyamat tanulmányozásával. A tanulmányból kitűnt, hogy a hőerőgép hatásfokát ( $\eta$ ) kizárólag a gép üzemelésének hőmérséklet-határai szabják meg, nem pedig az alkalmazott üzemanyag vagy a hőerőgép mechanikai tulajdonságai. A hőtán szempontjából Carnot tanulmányának sok hozadéka volt. Megszülettek az alapfogalmak, mint például a termodinamikai rendszer, a hőenergia, valamint az elvégzett munka fogalma, a körülményeket leíró fogalmak (reverzibilis, izotermikus, adiabatikus...), a hőerőgép hatásfokának a fogalma, amiből azután újabb termodinamikai fogalmak és mennyiségek alakultak ki.

A termodinamikai rendszer az anyagi valóság tetszőlegesen kiválasztott és elhatárolt része, amelyben mechanikai, termikus, kémiai és egyéb (transzport)-folyamatok játszódhatnak le. Az egyensúlyi termodinamika az állapotváltozásokat statikusan, egyensúlyi kezdő- és végállapot alapján írja le. A zárt termodinamikai rendszer anyagot nem cserél a környezetével (szemben az izolált rendszerrel, amely sem anyagot, sem energiát nem cserél). A rendszer lehet homogén, ahol az állapotjellemzők a rendszer minden egyes pontjában egyen-

lők, vagy inhomogén (heterogén), ahol az állapotjellemzők a rendszerben folyamatosan változnak. A vizsgált rendszerek mindig valamilyen állapotban vannak (egyensúlyi/nem egyensúlyi állapot). Az állapotok egyértelmű leírásához állapotjelzőket használhatunk, melyek az egész rendszerre vonatkozó fizikai mennyiségeket jelentenek. Ezek a fizikai mennyiségek lehetnek extenzív (összszeadódó/additív) mennyiségek, tehát a rendszer kiterjedésével arányosak. Ilyen például a tömeg ( $m$ ), a térfogat ( $V$ ) vagy a belső energia ( $U$ ) stb. Az intenzív (kiegyenlítő) mennyiségek nem additív jellegűek. Ilyen például a nyomás ( $p$ ), a termodinamikai hőmérséklet ( $T$ ), valamint a fajlagos extenzív mennyiségek, például a sűrűség ( $\rho = m/V$ ) vagy a fajlagos belső energia ( $u = U/m$ ) stb. A termodinamikai hajtóerő valamely intenzív mennyiség inhomogenitásával arányos hatás, amely meghatározott extenzív mennyiség áramát idézi elő és tartja fenn ( $\epsilon =$  extenzív mennyiség/idő). Az intenzív mennyiség egy „általánosított erő”-nek, az extenzív mennyiség pedig egy „általánosított elmozdulás”-nak tekinthető. Az „általánosított erő” okozza az „általánosított elmozdulás” változását, tehát a kettő szorzatának energiadimenziója kell hogy legyen. Ilyen állapotjelző párok (konjugált állapotjelző párok) a mechanikában a nyomás–térfogat ( $p$ – $V$ ), a termodinamikában a hőmérséklet–entrópia ( $T$ – $S$ ). Az inhomogenitás a nyomásban ( $p$ ) térfogatváltozást okozhat ( $dV$ ); az inhomogenitás pedig a hőmérsékletben ( $T$ ) entrópiaváltozást ( $dS$ ) (LITZ 2005).

A termodinamika főtételei meghatározzák a hő ( $Q$ ), a munka ( $W$ ) és az energia ( $U$ , belsőenergia) közötti viszonyokat. A hő az energia egyik formája, ami átvihető az egyik testről a másikra (vagy az egyik termodinamikai rendszerről a másikra), a hőmérséklet-különbség hatására ( $\Delta T$ ). A rendszeren végzett munka vagy a rendszer által végzett munka a rendszerben energiaváltozással jár. A munka végzése lejátszódhat visszafordítható/reverzibilis és visszafordíthatatlan/irreverzibilis körülmények között. Ha a változások gyorsan játszódnak le, akkor azok a termodinamikai rendszerben a rendezetlenség megnövekedéséhez vezetnek. A termodinamikában a rendezetlenség fokának a mércéje az entrópia.

Az entrópia ( $S$ ), a  $dS = \delta Q/T$ , differenciális mennyiségként kerül meghatározásra, ahol a ( $\delta Q$ ) az elnyelt vagy leadott hőenergia, melyben a rendszer az egyik állapotból a másikba megy át abszolút hőmérsékleten ( $T$ ), visszafordítható körülmények közepette. A ( $\delta$ ) azt jelenti, hogy a hő, akárcsak a munka, nem állapotfüggvény.

A **termodinamika nulladik főtétele** a hőegyensúly beálltát határozza meg. Ha az egyik termodinamikai rendszer egyensúlyban van a másikkal, a másik pedig a harmadikkal, akkor a harmadik termodinamikai rendszer is egyensúlyban van az elsővel.

A **termodinamika első főtétele** az energiamegmaradás elvén alapszik. A környezettől elszigetelt rendszerben, bármilyen folyamatok is mennek végbe a

rendszeren belül, az energiák összege állandó. Ha a rendszer nem zárt, akkor a rendszer energiája pontosan annyival nő, amennyivel a környezeté csökken, és ez fordítva is érvényes. Véges változások esetében  $\Sigma\Delta U=0$ , illetve az infinitezimális kis változások esetében a  $\int dU=0$  képlet használatos. A termodinamika első főtételét a  $\Delta U=Q\pm W$  képlet közelebbről határozza meg. A rendszer belső energiájának megváltozása egyenlő a rendszerrel közölt hő és a rendszeren végzett munka összegével. A rendszeren végzett munka pozitív, a rendszerrel végzett munka pedig negatív előjelű (egyezményes/konvencionális előjel).

A *termodinamika második főtétele* a spontán folyamatok irányát szabja meg. Több megfogalmazása van. A Clausius-féle megfogalmazás (Rudolf Clausius, 1850) értelmében a természetben nincs olyan folyamat, amelyben a hő önként, külső munkavégzés nélkül hidegebb testről melegebbre menne át. A Kelvin–Planck-féle megfogalmazás (William Thomson Kelvin, 1851; Max Planck, 1903) szerint a természetben nincs olyan folyamat, amelynek során egy test hőt veszítene, és ez a hő egyéb változások nélkül teljes egészében munkává alakulna át.

A termodinamika második alaptörvénye az entrópia segítségével a következőképpen fogalmazható meg: a spontán folyamatok esetében a magára hagyott rendszerek entrópiája csak növekedhet:  $dS \geq \delta Q/T$ , illetve  $dS \geq 0$  vagy  $\Delta S \geq 0$ , és az egyensúlyi állapotban eléri maximális értékét. Spontán módra csak az történhet meg, ami a termodinamikai rendszer rendezetlenségét fogja növelni. A kémiában ez azt jelenti, hogy spontán módon csak azok a kémiai folyamatok játszódhatnak le, amelyek entrópiánövekedéshez vezetnek.

Mivel az entrópia a rendezetlenség fokának a mércéje, ebből világos, hogy az entrópia statisztikai mennyiség. Spontánszerűen a természetben mindig olyan folyamatok játszódnak le, amelyek a rendezetlenség megnövekedéséhez vezetnek. Boltzmann (Ludwig Boltzmann) szerint a rendezetlen állapot beállítására a statisztikai valószínűség mindig nagyobb, mint a rendezett állapot megjelenésére:  $S = k \log \Omega$ . Az egyenletben a  $k$  a Boltzmann állandót jelenti (az a munka, amelyet egy gázmolekula végez el tágulás esetén a hő hatására, mikor a hőmérséklet 1 °C-kal megnövekszik), az  $\Omega$  pedig valószínűséget jelent, amit ki lehet fejezni a mikroállapotok számával, amelyek ugyanazon makroállapothoz tartoznak a megfigyelt rendszerben. Boltzmann eredeti dolgozatában a valószínűséget ( $W$ ) (németül Wahrscheinlichkeit) jelölte meg. Mivel ma a termodinamikában a munkát ( $W$ ) (angolul work) jelölik meg, a félreértés elkerülése végett nem használom az eredeti Boltzmann-megjelölést. A Boltzmann-féle entrópiamagyarázatnak a fő mondanivalója az, hogy a természetes folyamatokban mindig az fog megtörténni, ami valószínűbb, az pedig egy rendezetlen állapot.

Az informatikában (az informatika az információtudomány, a matematika és az elektronika elege) az úgynevezett Shannon-féle entrópiafüggvényt alkal-

mazzák  $H(S) = -\sum p_i \log_2 p_i$ . A  $p_i$  a hírek valószínűségeinek egyike. A termodinamikai (Boltzmann-entrópia) és az informatikai (Shannon-entrópia) entrópia között a különbség csak a logaritmusalapban jelentkezik, ugyanis az első függvényben „e” alapú (természetes alapú, e, irracionális szám), a második függvényben pedig „2” alapú logaritmust használnak. A Shannon-entrópia ma már a kémiában is alkalmazást talált (GREGORI-PUIGJANÉ 2006), az új molekulák modellezésében mint molekula deszkriptor (PÓSA 2012).

A *termodinamika harmadik főtétele* (Walther Nernst, 1906) kimondja, hogy a tökéletes kristályos anyag entrópiája abszolút nulla fok hőmérsékleten zérus. A tétel egyik legfontosabb következménye, hogy az abszolút zérus hőmérséklet (0 K) véges, sok lépésben nem érhető el. Továbbá két olyan állapot entrópiájának a különbsége, amelyek kvázistatikusán átalakíthatók egymásba,  $T \rightarrow 0\text{K}$ -nál, nullához tart, azaz:  $\lim \Delta S = 0$  vagy  $S_{0,\text{K}} = 0$ , mikor a  $T \rightarrow 0$ .

Másképpen szólva, az abszolút nullánál a rendezetlenség foka nullához tart. Ez ugyanakkor az abszolút nulla fok elérhetetlenségét is jelenti.

A termodinamikai hőmérsékleti skála nullája az a hőmérséklet, ahol a hőerőgép hasznossági foka 100%. Ez a hőmérséklet formálisan egyenlő az abszolút nullával, 0 K, ami  $-273,15\text{ °C}$ -nak felel meg.

### *A Helmholtz- és a Gibbs-féle szabadenergia*

A termodinamika főtételeinek alapján Helmholtz (Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz) összefüggéseket talált a szabadenergia, a belsőenergia és az entrópia között:  $A(T,V)=U-TS$ . Helmholtz szabadenergiája nem más, mint az izotermikus munka, melyet a rendszer nyújtani tud visszafordítható/reverzibilis folyamatok esetében,  $\Delta A = -W_{\text{max}}$ . A Helmholtz-egyenlet az  $U=A+TS$  alakban rámutat arra, hogy a belsőenergia két részből áll, a szabadenergiából és a TS-energiából. A TS-energia mértékét a hőmérsékleten kívül az entrópia határozza meg. Ez a TS-energia rendezetlensége miatt munka végzésére nem alkalmas. Tehát a termodinamikában indokolt az energia minőségéről is beszélni.

A Gibbs-féle (Josiah Willard Gibbs) szabadenergiát a  $G(T,p)=H-TS$  egyenlettel lehet meghatározni, és ez az energiamennyiség a hasznos munka mértékéről beszél. Az egyenletben a (H) az entalpiát, a hőtartalmat jelenti, ami a belsőenergia és a tágulási munka összegével egyenlő,  $H(S,p)=U(S,V)+pV$ . A Gibbs-féle szabadenergia szerint a hasznos munka mértéke egyenlő az izotermikus-reverzibilis munka és a tágulási munka különbségével  $\Delta G = -(W_{\text{max}} - p\Delta V)$ . Tehát az a munka, melyet a gáz saját tágulására végez el, a rendszeren kívül nem használható. A hasznos munka alatt a kémiában egy kémiai reakció lejátszódásának a lehetőségét kell érteni. Természetes, hogy ez a probléma különösen foglalkoztatta a kémikusokat. Berthelot (Marcelin Berthelot, 1865) volt az első

tudós, aki a kémiai reakciók lejátszódásának lehetőségét termodinamikai fogalommal próbálta megmagyarázni. Berthelot a kémiai affinitást a felszabaduló hő nagyságával kísérte meg kapcsolatba hozni (exoterm reakciók). Végül is ez az elképzelés helytelennek bizonyult, mivel a természetben spontán módra olyan reakciók is lejátszódhatnak, melyek hőelnyeléssel járnak (endoterm reakciók). Ma a spontán kémiai reakciók lejátszódásának a lehetőségét a Gibbs-féle szabadenergia nagyságával állapítjuk meg. Ha a reakció lehetséges, akkor az a reakció a Gibbs-féle szabadenergia csökkenéséhez vezet (a  $\Delta G$  értéke negatív előjelű, mivel a  $p\Delta V$  munka kisebb a reverzibilis munkánál,  $W_{\max}$ ), az adott körülmények között. Ilyenkor az entrópia értéke növekszik (a  $\Delta S$  értéke pozitív előjelű).

Érdeemes megemlíteni, hogy annak idején Gibbs a szabadenergiát „rendelkezésre álló energiának” (available energy) nevezte. Ezen megfontolások alapján Rant (Zoran Rant, 1956) megfogalmazta az exergia (exergy, ex-ergon, vagyis a „munkából”) fogalmát. Az exergia azt a munkát jelenti, amely ahhoz szükséges, hogy a rendszer az adott helyzetből az egyensúlyi helyzetbe kerüljön izotermikus körülmények között. Az egyensúlyi állapotban az exergia nullával egyenlő, akárcsak a Gibbs-féle szabadenergia.

#### *A termodinamikai, valamint a fizikai és a kémiai egyensúlyi állapot*

A termodinamikai rendszer egyensúlyi állapota a termodinamika nulladik főtételéből vezethető ki, és már a fent említett posztulátumon kívül más posztulátumok is megfogalmazhatók, melyek közül a legismertebbek a következők:

- bármely magára hagyott termodinamikai rendszer egy idő után egyensúlyi állapotba kerül, amelyből önmagától nem mozdulhat ki;
- egy egyensúlyban levő termodinamikai rendszer szabadságfokainak száma a környezetével megvalósítható kölcsönhatások számával egyenlő;
- a két testből álló magára hagyott termodinamikai rendszer egyensúlyban van, ha a testek között fellépő kölcsönhatásokat jellemző intenzív állapot-határozóik egyenlők.

A termodinamika második főtétele szerint a rendszerben csak olyan folyamat játszódhat le, amely a rendszer és a környezet együttes entrópiáját növeli. A termodinamikai egyensúly feltételei matematikailag a következőképpen írhatók le:

- Egyensúlyban az összentrópiának maximuma van:  $\Delta S_r + \Delta S_k \geq 0$ , ahol az  $S_r$  és  $S_k$  a rendszer, illetve a környezet entrópiáját jelenti.
- Zárt rendszerben állandó belső energia és térfogat esetén az egyensúlyt az entrópia segítségével így fejezhetjük ki:  $\Delta S_{U,V} = 0$ .

- Zárt rendszerben az izoterm-izochor folyamatok irányát és az egyensúlyt a Helmholtz-féle szabadenergiával fejezhetjük ki:  $\Delta A_{T,V} \leq 0$  (egyensúly esetében nincs munkavégzés,  $\Delta A_{T,V} = 0$ ).
- Zárt rendszerben az izoterm-izobár folyamatok irányát és az egyensúlyt a Gibbs-féle szabadenergiával fejezhetjük ki:  $\Delta G_{T,P} \leq 0$  (egyensúly esetében nincs hasznos munkavégzés,  $\Delta G_{T,P} = 0$ ).

A fizikai egyensúlyi állapotokat attól függően, hogy a fizika melyik ágát tárgyaljuk, sokféleképpen lehet megfogalmazni, így például a mechanikában az egyensúlyi állapot azt az állapotot jelenti, amelyben egy test minden pontjára ható erők és nyomatékok összege nullával egyenlő. A vízgőz nyomását a folyadék felületéről felszálló vízmolekulák, valamint a lecsapódó vízmolekulák egyensúlya szabja meg. Ilyen esetben fázisegyensúlyi állapotról beszélünk (vízpára és lecsapódott folyadék egyensúlyi állapota). Az adszorpció fizikai-kémiai folyamat. Az egyensúlyi állapot állandó hőmérsékleten az adszorpciós izotermával írható le. Az adszorpciós gázizoterma meghatározza az adszorbens felületén adszorbeált gáz és a szabadgáz molekulák között fennálló egyensúlyi állapotot.

Kémiai egyensúlynak nevezzük azt az állapotot, amely valamely megfordítható kémiai folyamat során jött létre, makroszkopikusan változatlan, és benne az ellentétes irányú reakciók sebessége, valamint szabadenergiája egyenlő. A nem megfordítható reakciók esetében egyensúly állhat be a kiindulási anyagok és a termékek koncentrációja között. A kiindulási anyagok koncentrációja csökken, a termékeké nő az idő függvényében. Bővebben az egyensúlyi állapotokról (KISS 2014).

### *A Gibbs-féle fázistörvény (fázisszabály)*

A Gibbs-féle fázistörvény (1875–1878) a többkomponensű, heterogén rendszer komponenseinek ( $C$ ), fázisainak ( $P$ ), szabadsági fokainak ( $F$ ) száma és a külső állapotjelzők ( $p$ ,  $T$ ,  $c$ -koncentráció stb.) száma között állapít meg egyszerű, de általános érvényű összefüggést:  $F = C - P + 2$ . Az egyenletben a 2-es szám a két független változó ( $p$ ,  $T$ ) számát jelenti. Komponensnek nevezzük a rendszer kémiaiilag független alkotórészeit (egymástól függetlenül létező anyagfajtákat: atom- és molekulafajtákat). Ha a rendszer különféle molekulái között reakciók játszódhatnak le, a komponensek számát a jelen levő anyagfajták és a köztük lehetséges független reakciók számának különbségeként kell figyelembe venni. Fázisnak nevezzük a rendszer azonos fizikai és kémiai paraméterekkel rendelkező (homogén) légnemű, folyadék vagy szilárd halmazállapotú részeit. Nem egyszerűen a halmazállapot-fajtákról van szó, mert mind folyadék, mind szilárd

fázis többféle is jelen lehet a rendszerben. Szabadsági foknak a szabadon változtatható intenzív paraméterek számát nevezzük. Ezen intenzív állapotjelzők értékét egy bizonyos folytonos intervallumon belül szabadon választhatjuk meg anélkül, hogy a fázisok száma megváltozna: a fázis eltűnne vagy új keletkezne.

A fázisegyensúly általános feltétele, hogy állandó hőmérséklet és nyomás mellett az egyensúlyi fázisokban egyaránt jelen levő minden komponensre nézve be kell hogy álljon az izoterm-izobár egyensúly. Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy a szóban forgó komponens kémiai potenciálja ( $\mu_B$ ) a fázisokban ugyanakkora. A kémiai potenciál alatt parciális moláris szabadentalpiát kell érteni, vagyis parciális moláris Gibbs-energiát,

$$\mu_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{i \neq B}}, \text{ J/mol}$$

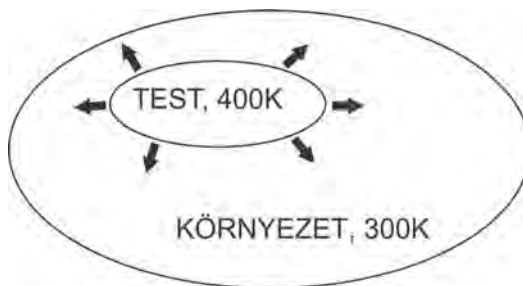
ahol  $G$  a rendszer Gibbs-energiája, J;  $n_B$  a B komponens anyagmennyisége, mol;  $p$  a nyomás, Pa;  $T$  a hőmérséklet, K.

*A zárt rendszerű egyensúlyi termodinamika bemutatása  
számszerű példákon*

Az egyensúlyi termodinamika praktikus alkalmazására a természettudományokban szolgáljon a következő három példa a fizika, a kémia és a fizikai kémia tárgyköréből:

**Első példa:** Miért terjed a hő a melegebb testről a hidegebb felé?

*Adatok:* A test hőmérséklete 400 K, a környezet hőmérséklete 300 K, a lejátszó hőcsere nagysága 400 J.



*Megoldás:* A test entrópiaváltozása  $\Delta S_{\text{test}} = -400 \text{ J}/400\text{K} = -1,00 \text{ J/K}$  (–400 J, mert a test hőt ad le, hőt veszít), a környezet entrópiaváltozása  $\Delta S_{\text{kör}} = +400$



$J/300K = +1,33 \text{ J/K}$  (+400 J, mert a környezet hőt vesz fel). Az entrópiaváltozás summája  $\Delta S_{\text{summa}} = \Delta S_{\text{test}} + \Delta S_{\text{kör}} = -1,00 \text{ J/K} + 1,33 \text{ J/K} = +0,33 \text{ J/K}$ .

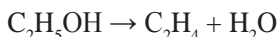
A test és környezet summájának entrópiaváltozása pozitív (+0,33 J/K), tehát a folyamat spontánszerű akkor, amikor a hó a magasabb hőmérsékletű testről az alacsonyabb hőmérsékletű környezet felé terjed.

**Második példa:** Vajon mi fog keletkezni standard körülmények között (25 °C/298K, 1 atmoszféra/101325 Pa) az etilalkohol melegítésekor, etén (etilén) vagy dietiléter?

*Adatok:* A lehetséges kémiai reakciókban szereplő vegyületek standard entalpiája és standard entrópiája ismert (lásd a táblázatot).

	$\Delta H^\ominus$ , J/mol	$\Delta S^\ominus$ , J/mol, K
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-278050	158,84
$\text{C}_2\text{H}_4$	+52330	219,32
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	-281310	250,80
$\text{H}_2\text{O}_{\text{liquid}}$	-285700	70,64

*Megoldás:* Az etén az etilalkoholból a következő kémiai reakció útján keletkezhet:



A reakció entalpia-, illetve entrópiaváltozását kiszámíthatjuk a kémiai reakció termékei összegének és a kiinduló anyagok összegének különbségéből (a végállapot és a kezdőállapot különbsége).

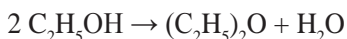
$$\Delta H^\ominus_{\text{reakció}} = (52330 - 285700) - (-278050) = +44680 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S^\ominus_{\text{reakció}} = (219,32 + 70,64) - 158,84 = 131,12 \text{ J/mol, K}$$

$$\Delta G^\ominus_{\text{reakció}} = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus = 44680 - 298 \cdot 131,12 = +5606,24 \text{ J/mol}$$

Az adott körülmények között az etilalkoholból etén nem keletkezhet, mivel a reakció Gibbs szabadenergiája pozitív.

Dietiléter *etilalkoholból* a következő kémiai reakció útján keletkezhet:



$$\Delta H^{\circ}_{\text{reakció}} = (-281310 - 285700) - 2 \cdot (-278050) = -10910 \text{ J/mol}$$

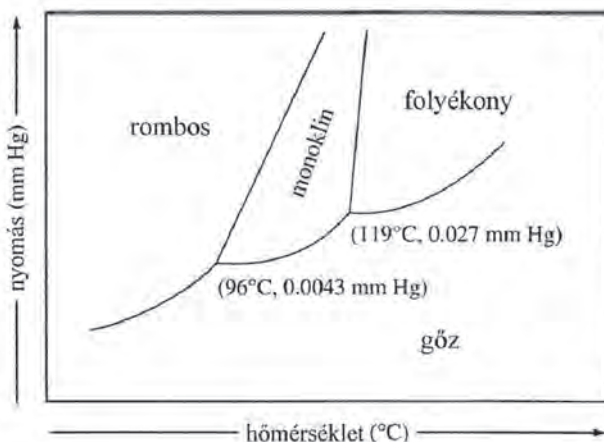
$$\Delta S^{\circ}_{\text{reakció}} = (250,80 + 70,64) - 2 \cdot 158,84 = + 3,76 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reakció}} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = -10910 - 298 \cdot 3,76 = -12030,48 \text{ J/mol}$$

Az adott körülmények megfelelnek a dietiléter keletkezésének, mivel a reakció szabadenergia-csökkenéssel jár (KIS 1987).

**Harmadik példa:** Lehetséges-e a kén ismert változatait egyensúlyba hozni?

*Adatok:* A kénnek a természetben két kristályos változata ismert (rombos és monoklin), valamint a folyékony és gáznemű változata, ahogyan azt a kén fázisdiagramja mutatja.



*Megoldás:* Felírjuk a Gibbs-féle törvény képletét.  $F = C - P + 2$ . Egykomponensű és négyfázisú rendszerről van szó, tehát  $F = 1 - 4 + 2 = -1$ . Az ilyen rendszernek a szabadságfoka (-1) volna. A szabadságfok (0) vagy valamilyen pozitív egész szám lehet. „Negatív szabadság” még a természetben sem létezik. Tehát ne kutassunk azután, hogy a kén lehetséges fázisait egyensúlyba hozzuk, mert az lehetetlen. Az egyensúlyi termodinamika általános fogalmainak bemutatása az irodalmi jegyzékben megjelölt enciklopédia alapján készült (BRLEK 1997).

## NEM EGYENSÚLYI TERMODINAMIKA

A klasszikus termodinamika a folyamatokat zárt rendszerben és egyensúlyi állapotban tanulmányozza. A klasszikus termodinamikát nem érdekli sem a jelenségek történése, sem a sebessége. A klasszikus termodinamika feltárja, mi

nem lehetséges, vagy mi nem valószínű. Ha nyílt termodinamikai rendszereket nem egyensúlyi vagy egyensúlyközeli állapotban tanulmányozunk, akkor a termodinamika újabb lehetőségeket nyújt a természet megismeréséhez.

A *nem egyensúlyi* (irreverzibilis) termodinamika a transzportfolyamatok idő és tér szerinti változásának egységes térelméleti leírására törekszik. A nyílt rendszerű termodinamikai folyamatokban a rendszer környezetével energiát (hő, munka) és anyagot is cserél. A biológiai rendszerek nagy része a nyílt termodinamikai rendszerekhez tartoznak, ahol az energia és az anyagcsere állandó folyamatban van. Ezek a folyamatok már olyan gyorsan játszódnak le, hogy visszafordíthatatlanná válnak, és ezért a rendszeren tartós változásokat idéznek elő. Az élővilágban ennek a folyamatnak a legismertebb természetes következménye az öregedés. Ez a jelenség természetesen jelen van a mechanikában (anyagöregedés, vasúti sínek előregeredése), az elektrotechnikában (elektromos vezetőkábelek öregedése) stb. A gyors változások a termodinamikai rendszerekben entrópia-energiavesztést okoznak. A transzport folyamatokban (energia- és anyagátvitel) egyes energiaformák visszafordíthatatlanul hőenergiává alakulnak át. Ezt a jelenséget Lord Rayleigh (John William Strutt, fizikai Nobel-díj, 1904) 1873-ban disszipációnak (vesztései függőségnek) nevezte el. Onsager (Lars Onsager, kémiai Nobel-díj, 1968) a jelenséget a következő egyenlettel általánosította:  $dS/dt - I = \text{maximum}$ . Az egyenletben a  $dS/dt$  kifejezés az entrópiaváltozás sebességét jelenti (entrópiaváltozás  $dS$ , a megfigyelt időben,  $dt$ ), az  $I$  pedig azt az akadályt/ellenállást jelenti, ami az entrópianövekedést okozza (ONSAGER 1931a) és (ONSAGER 1931b). Egyes tudósok az Onsager-féle egyenletet *a termodinamika negyedik főtételének* nevezik. Morel és Fleck a termodinamika negyedik főtételét a következőképpen fogalmazták meg: „a termodinamikai rendszerek növelik az entrópiát a számukra elérhető maximális sebességgel” (MOREL 2006).

Az Onsager-féle egyenlet alkalmazást talált – mint már említettem – több tudományág területén, az elektrokémiában, a vegyészmérnöki számításokban stb. A nem egyensúlyi termodinamika mozgásegyenletét Onsager a következőképpen posztulálta:  $J_k = \sum_j L_{kj} F_j$ . Ahol a  $J_k$  – a  $k$ -adik extenzív érték átáramlása/fluxusa;  $F_j$  – az átáramlást előidéző erő;  $L_{kj}$  – az Onsager-féle állandó, vagyis a fenomenológiai együttható, amire a reciprocitási reláció érvényes, vagyis az  $L_{kj} = L_{jk}$ . Ez az egyenlet érvényes azokra a termodinamikai rendszerekre, amelyekben irreverzibilis folyamatok játszódnak le, és közel vannak az egyensúlyi állapothoz (ONSAGER 1968).

A biológiában, de különösen a fejlődésben, hogy az életet termodinamikai alapon meg lehessen magyarázni, az entrópiának egy „anti” változata született meg Schrödinger fejében (Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger, fizikai Nobel-díj, 1933), a negentrópia. Ezen elmélet szerint a nyílt termodinamikai

rendszerekben, melyek még nem érték el az egyensúlyi állapotot, valamilyen elrendeződés állhat be, melynek a mértéke a negentrópia. A részlegesen rendezett termodinamikai rendszerek egymástól megkülönböztethetők a jelenség kezdetétől fogva. Ezek a különbségek fokozódhatnak a különböző sebességű anyag- vagy energiacsere következtében. A részlegesen rendezett termodinamikai rendszer egyes részei különböző távolságra lehetnek az egyensúlyi állapottól. A rendszer rendeződésének sebessége és tökéletesedése az anyag- és energiacsere sebességének a függvénye (Maximum Power Principle). Az Odum fivérek szerint (Howard Thomas Odum és Eugene Pleasants Odum, Crafoord Prize, 1987) az egyik energiafajta átalakulása valamilyen másik energiafajtvá különböző sebességgel játszódhat le. Ha például az egyik energiafajta gyorsan hővé alakul át, nem épülhet be a rendszerbe, mert szétszóródik a rendszer környezetére, és nem fog hozzájárulni a rendszer tökéletesedéséhez (ODUM 1955). Az Odum fivérek szerint a változásoknak vagy transzformációknak bizonyos optimuma van. Ez a gondolat tökéletesítette és közelebről meghatározta Lotka „Maximum Power Principle”-ét (CAI 2004). Az Odum fivérek elve „Maximum Em-Power Principle”-ként vált ismertté. Az Odum fivérek szerint minden rendszer arra törekszik, hogy maximalizálja a rendszerbe beépülhető energiát, amit *emergianak* neveztek el („Every System tends to maximize the Flow of Processed Emergy“). Az emergia két szóból kovácsolódott össze (Embodied és Energy), amit magyarul talán a „megtettesült emergia” szavakkal írhatnánk le. Az emergiát az emergia minőségének és mennyiségének szorzata határozza meg. Az emergia minősége alatt az emergia átalakíthatóságát, az emergia mennyisége alatt pedig az exergiát kell érteni, vagyis azt az energiamentisítést, amely a rendszert az adott helyzetből az egyensúlyi állapotba eljuttatja.

$$Emergy = Energy\ transformity \cdot Exergy$$

$$Emergy = Energy\ Quality \cdot Energy\ Quantity$$

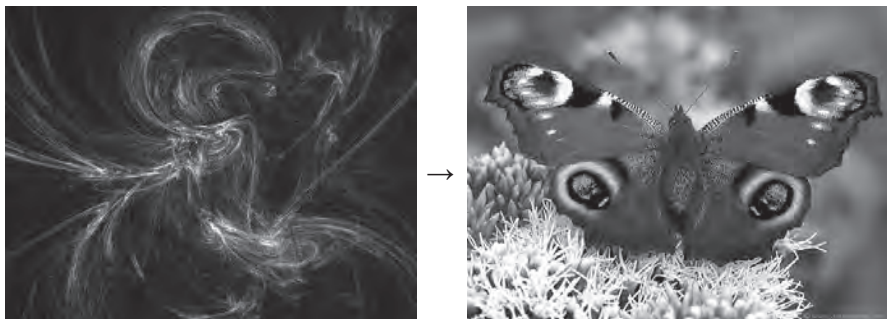
$$Megtettesült\ emergia = Energia\ átalakíthatósága \cdot Exergia$$

$$Megtettesült\ emergia = Energiaminőség \cdot Energiamentiség$$

Az energiaminőség mérhető tulajdonság. Két azonos hőmennyiség közül az a minőségesebb, amelyik magasabb hőmérsékleten van. Ugyanaz a fényenergia-mennyiség esetében, az a fényenergia-mennyiség a minőségesebb, amelyiknek magasabb a frekvenciája. Elvben úgy lehetne fogalmazni, hogy az az emergia a minőségesebb, amely gyorsabban átvihető, átalakítható. Számos tudós az Odum-féle „Maximum Em-Power Principle”-t a termodinamika negyedik főtételének tekinti, ami természetesen csak a nyitott termodinamikai rendszerekre érvényes (ODUM 1963). Világos, hogy az Onsager, főleg kémiai tudományokban alkalmazott egyenlete és az Odum fivérek fejlődéstani elmélete között je-

lentsős különbségek vannak. A tudósok kutatási területüktől függően a termodinamika negyedik főtételét különböző módon fogalmazták meg. Ez alapján véve nem is hiba és nem is szokatlan, hiszen a klasszikus termodinamika második főtételét is többféle módon fogalmazták meg és definiálták. A nem egyensúlyi termodinamikában a hő/anyag terjedésének sebességét vesszük figyelembe, és az akadályokat, amelyeket a transzport folyamán le kell küzdeni, a klasszikus termodinamikában pedig csak a változások irányáról beszélünk. Mégis joggal feltehetjük a kérdést: „Hány főtétele van a termodinamikának?” (KISS 2011)

Onsager óta több nagynevű tudós foglalkozott a nem egyensúlyi termodinamikával, mint például a Nobel-díjas Prigogine is (Ilya Romanovich Prigogine, kémiai Nobel-díj, 1977), de a nem egyensúlyi termodinamikát ma mégsem lehet teljesen kidolgozott és szigorúan meghatározott tudománynak tekinteni. Higgyünk abban, hogy jó utakon járunk, noha olyan szépség és szimmetria kifejlődése a káoszról, mint a vidékünkön is jól ismert nappali pávaszem lepke, egyenesen egyenlő a csodával (1. ábra).



1. ábra. A természet egyik remekműve, a káoszból lett pillangó

## ZÁRÓSZÓ

A termodinamika minden olyan jelenség leírására alkalmas, ahol a hő vagy a hőmérséklet központi szerepet játszik. A zárt rendszerű termodinamika elvei alapján magyarázhatóak az alapvető termikus jelenségek (melegítés, hűtés, fázisátalakulások stb.), de a termodinamika szolgáltatja az alapot a kémiai és a fizikai folyamatok megértéséhez is. A kémia csak a termodinamika főtételeinek megfogalmazása után vált modern egzakt tudománnyá. A termodinamika (kémiai termodinamika) lehetővé teszi a kémiai reakciók lehetőségének előrejelzését és a fizikai-kémiai folyamatok kivitelezésének matematikai kiszámíthatóságát. A klasszikus termodinamika csak arra mutat rá, hogy a szóban forgó kémiai reakció lehetséges-e vagy sem, de nem foglalkozik a kémiai reakciók sebességével. Megtörténhet, hogy a kémiai reakció lehetséges, de csak nagyon

lassan játszódhat le. Ilyenkor a vegyészeknek megfelelő reakciógyorsítók után (katalizátorok) kell kutatniuk, de ez már egy újabb tudományterület (kinetika) feladata.

A nyílt rendszerű nem egyensúlyi termodinamika szintén alkalmazást nyert az egzakt tudományokban, kémiában, fizikai kémiában, sőt a biológiában és a fejlődéstanban is. A nem egyensúlyi termodinamikát ma mégsem lehet teljesen kidolgozott és szigorúan meghatározott tudománynak tekinteni.

**Megjegyzés:** Az egyensúlyi termodinamika jelentős részét bemutattam a Bonaventurianum Ferences Fiúkollégium és Művelődési Ház lakóinak és vendégeinek *Az emberek, akik az alkémiát eltemették* címmel, Újvidéken, 2007-ben. A nem egyensúlyi termodinamikáról bővebben a *Hány főtétele van a termodinamikának?* című dolgozatomban írtam (lásd az idézett irodalmat).

## IRODALOM

- BRLEK, Veljko 1997. *Termodinamika. Tehnička Enciklopedija*. Tom 13, Ter–Ž. (Glavni urednik Duško Štefanović). Leksikografski zavod „Miroslav Krleža”, Zagreb
- CAI, T. T., OLSEN, T. W., CAMPBELL, D. E., 2004. Maximum (em)power: a foundational principle linking man and nature, *Ecological Modelling* 178, 115–119.
- GREGORI-PUIGJANÉ, E., MESTRES, J., 2006. *SHED: Shannon Entropy Descriptors from Topological Feature Distributions*. J. Chem. Inf. Model., 46, 1615–1622.
- KISS, E. Ernő, KISS, E. Ferenc 2011. *Hány főtétele van a termodinamikának?* A Magyar Tudomány Napja a Délvidéken, Újvidék, 2010. Proceedings 413–432. (Szerkesztő Szalma József). Vajdasági Magyar Tudományos Társaság, Újvidék
- KISS, E. Ernő, KISS, E. Ferenc 2014. *Termodinamika – hőtan és közgazdasági paradigmák és analógiák*. A Magyar Tudomány Napja a Délvidéken, Újvidék, 2013. Proceedings 631–658. (Szerkesztő Szalma József). Vajdasági Magyar Tudományos Társaság, Újvidék
- KIŠ, E., LOMIĆ, G., MARINKOVIĆ-NEDUČIN, R., 1987. *Zbirka zadataka iz fizičke hemije*. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad
- LITZ, József 2005. *Fizika II*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest
- MOREL, R. E., FLECK, G., 2006. *A fourth law of thermodynamics*, Chemistry (History and Philosophy of Chemistry), 15, 4, 305–310.
- ODUM, H. T., PINKERTON, R. C. 1955. *Time's speed regulator: The optimum efficiency for maximum output in physical and biological systems*, Am. Sci., 43, 331–343.
- ODUM, H. T., 1963. *Limits of Remote Ecosystems Containing Man*. The American Biology Teacher, 25, (6), 429–443.
- ONSAGER, Lars 1931a. *Reciprocal relations in irreversible processes. I*. Physical Review, 37, 405–426.
- ONSAGER, Lars 1931b. *Reciprocal relations in irreversible processes. II*. Physical Review, 38, 2265–2279.
- ONSAGER, Lars 1968. *The motion of ions: principles and concepts*, Nobel Lecture, December 11, 272–288.

- PÓSA, Mihály 2012. *A Shannon-féle entrópia, mint molekula deskriptor a szteroid vázas vegyületeknél*. A Magyar Tudomány Napja a Délvidéken. Újvidék, 2011, Proceedings 560–566. (Szerkesztő Szalma József). Vajdasági Magyar Tudományos Társaság, Újvidék
- VUCINICH, Alexander 1963. *Science in Russian Culture: 1861–1917*. Stanford University Press, Stanford

### *The Development of Thermodynamics and its Role in Exact Sciences*

During the nineteenth century and during the first decade of the twentieth century, the basic principles and laws of equilibrium thermodynamics for closed systems were defined. These findings have enabled the disciplines as physics, chemistry in particular, and the newly developed disciplines, as physical chemistry, etc. to become an exact science. In the twentieth century, especially in the second half of this century, research has shifted toward non-equilibrium thermodynamics for open systems. The achieved results of these studies have become applicable in predicting and calculating the corresponding transport processes in the above-mentioned disciplines. However, today's scope of the survey of non-equilibrium thermodynamics for open systems also spread to two new scientific disciplines, to biology and evolution.

*Key words:* thermodynamics, equilibrium and non-equilibrium thermodynamics, application, exact sciences

### *Razvoj termodinamike i njena uloga u egzaktnim naukama*

U toku XIX veka i u prvoj deceniji XX veka definisani su osnovni principi i zakoni ravnotežnih zatvorenih termodinamičkih sistema. Ova saznanja su omogućila fizičari, a naročito hemiji, i iz ovih predmeta novo razvijenim disciplinama da postanu egzaktne nauke. U XX veku, a naročito u drugoj polovini XX veka istraživanja su pomerena prema ne-ravnotežnim otvorenim termodinamičkim sistemima. Postignuti rezultati ovih istraživanja postali su primenljivi u pretkazivanju i izračunavanju odgovarajućih transportnih procesa u gore navedenim naučnim disciplinama. Delokrug ne-ravnotežne termodinamike istovremeno se proširio i na dve nove naučne discipline, na biologiju i evoluciju.

*Ključne reči:* termodinamika, ravnotežna, ne-ravnotežna primena, egzaktne nauke

Beérkezés időpontja: 2014. 10. 25.

Közlésre elfogadva: 2014. 11. 30.