

KIRÓL NEVEZTÉK EL?

Inzelt György

■ ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

# Gibbs, Duhem, Lippmann és Helmholtz egyenletei, függvényei

A kémiai és a fizikai tanulmányaink során nagyon sok törvényt, egyenletet, eszközt úgy tanulunk, hogy azokat egy vagy több személy nevéhez kötjük. Hosszú évekre visszanyúló oktatói tapasztalatom, hogy azokról a kutatókról, akiknek a nevével így ismerkedünk meg, nagyon keveset vagy éppen semmit sem tud a hallgatóság, sőt a tanároknak sincs mélyebb ismeretük a tevékenységükről, életükről. Kivétel néhány kiemelkedő tudós, például Michael Faraday, akinek rövid életrajzáról általában már a középiskolában is szó esik. Róla nagyon sok minden van elnevezve, sőt az elektrolízisre vonatkozó Faraday-törvényt tiszteletből emlegetjük a nevével mind a mai napig, hiszen ez két később felfedezett alaptörvényünk közül, a tömeg- és töltésmegmaradás törvényeiből következik. De hát mit tudnánk hirtelen mondani Ohmról, Fickről, Duhemről, Lippmannról vagy Brunauerről? Az életutak is tanulságosak. Erőt adhatnak az ifjú, de akár az idősebb olvasónak is, hiszen sokuk nagy nehézségek legyőzése után lett olyan tudós, akinek neve évszázadokra fennmaradt. Azzal is megismerkedhetünk, hogy nem minden törvény vagy egyenlet viseli az igazi felfedező nevét, például ilyen a Boyle–Mariotte-törvény, a Lambert–Beer-törvény, a Butler–Volmer-egyenlet és még sorolhatnánk. Sajnálatos, de ez azzal függ leginkább össze, hogy az adott korban melyik nemzet az a tudományos nagyhatalom, ahol és akik nyelvén a könyvek és folyóiratok megjelennek. Ezért változnak is az elnevezések. Kibővülnek újabb szerzőkkel, és mivel három név már sok, egy-egy kezd elmaradni. A sorozat írásai mindig az adott törvényt, szabályt, egyenlet ismertetésével kezdődnek, majd a névadók életével foglalkozunk.

**B**ármelyik fizikai kémiai könyvben Gibbsről elnevezett mennyiségek, szabályok, törvények sokaságával találkozunk. Ebben kétségtelenül ő a csúcstartó. Josiah Willard Gibbsről (1839. február 11., New Haven, Connecticut, USA – 1903. április 28., New Haven) van szó (1. ábra). (Van egy másik, Gibbs nevű amerikai kémikus is, Oliver Wolcott Gibbs (1822–1908), akit számontart a

tudománytörténet, az ő nevéhez kötődik az elektrogravimetria.) A **Gibbs-energia** ( $G$ ) vagy Gibbs-energiafüggvény (régbben használatos volt a Gibbs-féle szabadenergia vagy szabadentalpia [1–4] megnevezés is, mértékegysége:  $J$ ):

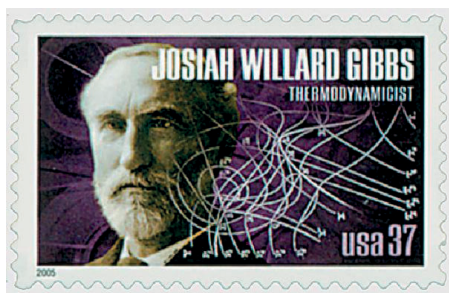
$$G = H - TS, \tag{1}$$

ahol  $H$  az entalpia,  $S$  az entrópia és  $T$  a hőmérséklet. A  $G$  teljes differenciálja:

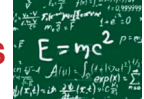
$$dG = dH - SdT - TdS. \tag{2}$$

Mivel  $H = U + pV$ , ahol  $U$  a belső energia,  $p$  a nyomás és  $V$  a térfogat,  $T$  és  $p$  változókra felírva

$$dG = -SdT + Vdp. \tag{3}$$



1. ábra. Bélyeg Gibbsről 2005-ből (a négytagú bélyegsorozat egyikén John von Neumann (Neumann János, 1903–1957) látható)



Ha  $dT = 0$  és  $dP = 0$ , akkor  $dG = 0$ . Tehát ezt az összefüggést használhatjuk izoterm-izobár körülmények között (a vegyészek általában állandó hőmérsékleten és nyomáson dolgoznak) a belső energia helyett az egyensúly feltételeként. Önként végbemenő folyamatban  $G$  csökken.

Többkomponensű és többfázisú rendszerre:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha, \quad (4)$$

ahol  $\mu_i^\alpha$  az  $i$  részecske kémiai potenciálja az  $\alpha$  fázisban,  $n_i$  a részecskék mennyisége.

Ezt az összefüggést használjuk kémiai reakciók esetén is. Egy kémiai reakciót így írhatunk fel:

$$\sum_\alpha \sum_i \nu_i^\alpha A_i^\alpha = 0, \quad (5)$$

ahol  $A_i$  a reakcióban részt vevő részecskéket jelenti, míg  $\nu_i$  a megfelelő sztöchiometriai együttható (fogyó anyagokra negatív, a termékekre pozitív). A reakció Gibbs-energiaváltozása ( $\Delta G$ )

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \Delta G = \sum_\alpha \sum_i \nu_i^\alpha \mu_i^\alpha, \quad (6)$$

ami a Gibbs-energia változása a reakció előrehaladásának függvényében. Ezt hívjuk ma a reakció affinitásának.

Egyensúlyban az érintkező fázisokban jelen levő specieszokra

$$\sum_\alpha \sum_i \nu_i^\alpha \mu_i^\alpha = 0. \quad (7)$$

Ha a reagáló anyagok töltéssel rendelkeznek (ionok, elektron) akkor elektromos munkavégzés ( $w_{el}$ ) is történik:

$$w_{el} = -Q \Delta E = -nF \Delta E, \quad (8)$$

amivel ki kell egészíteni az alapegyenletet. Tehát az alapegyenletet  $E dQ$  taggal kell kiegészíteni (lásd Gibbs–Duhem-egyenlet), ahol  $Q$  a töltés,  $E$  a potenciálkülönbség,  $F$  a Faraday-állandó,  $n$  pedig a töltésszám-változás.

Az elektrokémiai cellák esetén a cellareakció potenciálját ( $E_{cell}$ ), ami jó közelítéssel egyenlő a mért elektromotoros erővel, szintén  $\Delta G$  segítségével definiáljuk:

$$E_{cell} = -\frac{\Delta G}{nF}, \quad (9)$$

a mínuszjel csak arra szolgál, hogy önként végbemenő cellareakció esetén pozitív legyen, mivel ilyenkor  $\Delta G$  negatív.

A megfelelő standard értékekből a reakció egyensúlyi állandóját ( $K$ ) kaphatjuk meg.

$$E_{cell}^\ominus = \Delta G^\ominus / nF = (RT/nF) \ln K. \quad (10)$$

A termodinamika alapvető egyenlete további tagokkal bővíthető:  $w_{fel} = \gamma \Delta A$  a felületváltoztatással járó munka, ahol  $\gamma$  a felületi feszültség (lásd Gibbs-féle adszorpciós egyenlet, Gibbs–Lippmann-egyenlet), de például kiegészíthető mágneses munkával vagy gravitációs munkával (általában elhanyagolható) is.

A **Gibbs-féle aktiválási energia**  $\Delta^\ddagger G$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a standard Gibbs-energia különbsége ( $\Delta^\ddagger G^\ominus$ ) az átmeneti és a kiindulási energiaállapot között. A reakció sebességi együtthatójának ( $k$ ) hőmérsékletfüggéséből számítható ki az átmeneti állapot elmélete alapján.

$$k = \kappa (k_B T/h) \exp(-\Delta^\ddagger G^\ominus / RT), \quad (11)$$

ahol  $k_B$  a Boltzmann-állandó,  $h$  a Planck állandó,  $\kappa$  a transzmissziós együttható, ami azzal van kapcsolatban, hogy nem minden rezgés vezet a termék képződéséhez.

**Gibbs fázistörvénye:** az egymással egyensúlyban lévő fázisok ( $F$ ) maximális száma függ a rendszert felépítő komponensek ( $K$ ) számától. Ezt az összefüggést adja meg Gibbs fázistörvénye. Ha az  $i$  komponens két fázisban jelen van, akkor egyensúlyban a komponens kémiai potenciálja azonos a két fázisban:  $\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$ . Ez akárhány fázisra igaz, tehát tovább írhatnánk a sort a  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  stb. fázisokra is. Ez az egyenletrendszer mindegyik komponensre  $F-1$  független egyenletet jelent, tehát  $K$  számú komponensre  $K(F-1)$  egyenletet. Egykomponensű rendszer esetén két intenzív sajátság, a nyomás és a hőmérséklet elég egyértelműen meghatározza a rendszer állapotát. Ezt a számot a rendszer szabadsági fokának hívjuk. Többkomponensű rendszerek esetén a fázisok összetételét meghatározó koncentrációadatok növelik a szabadsági fokok számát. Ehhez  $F(K-1)$  koncentrációadatra van szükség, ugyanis egy fázis összetételét  $K-1$  koncentráció egyértelműen meghatározza (a móltörtök összege 1). Ily módon a szabadsági fokok számát a következő egyenlet adja meg:

$$SZ = K - F + 2. \quad (12)$$

Ez Gibbs fázistörvénye.

A **Gibbs-féle adszorpciós egyenlet** az oldatok felületi feszültségének ( $\gamma$ ) koncentrációfüggését írja le állandó nyomáson és hőmérsékleten [5]. A megfelelő Gibbs–Duhem-egyenletet (lásd ott)  $-Ad\gamma + \sum_i n_i d\mu_i = 0$  alkalmazva a felületi többletkoncentrációra ( $\Gamma_i = \dot{n}_i/A$ ,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ , ahol  $A$  a felület) a következő egyenletet kapjuk:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (13)$$

Ha különböző érintkező fázisokat veszünk (és általában ez a helyzet), akkor a fázisokra is felírjuk és összegezzük

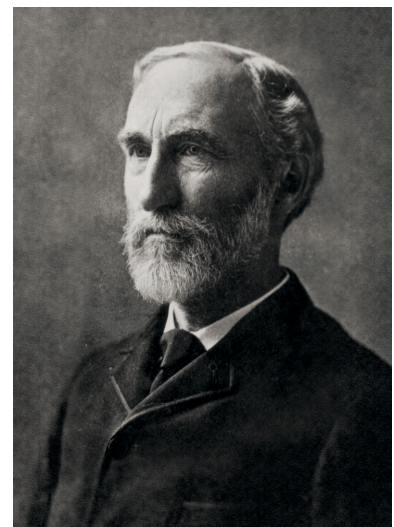
$$-d\gamma = \sum_\alpha \sum_i \Gamma_i^\alpha d\mu_i^\alpha. \quad (14)$$

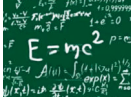
Mivel a kémiai potenciál a relatív aktivitás (ideális esetben a koncentráció) függvénye,

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i, \quad (15)$$

azt behelyettesítve megkapjuk a felületi feszültség függését az összetételtől (koncentrációtól) (lásd a Gibbs–Lippmann-egyenletnél).

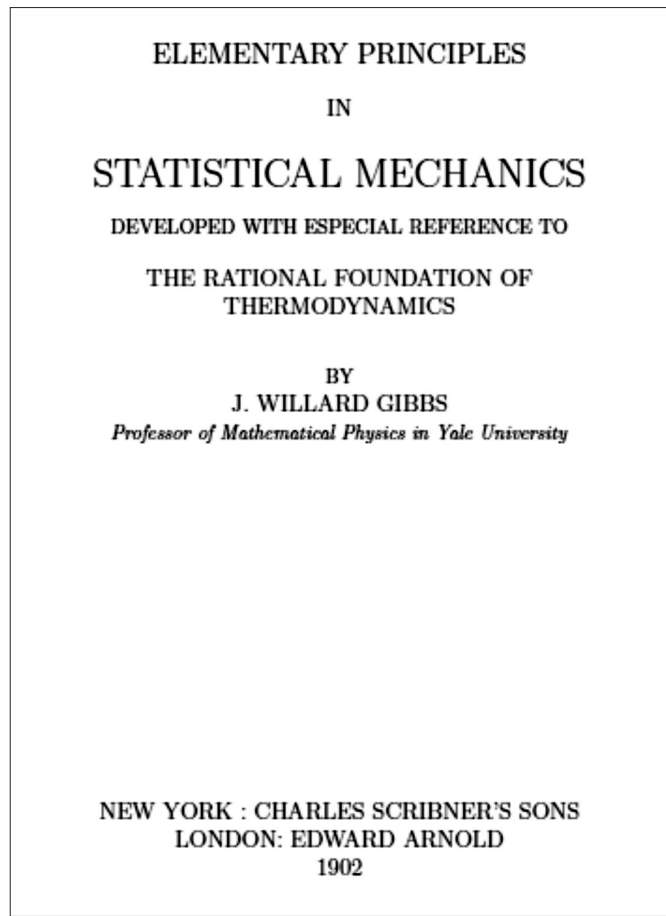
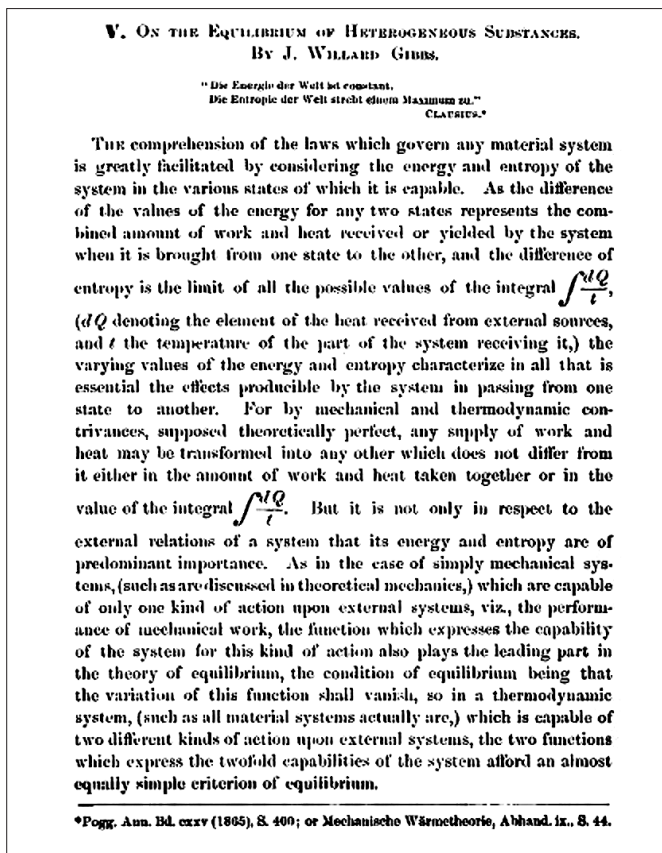
2. ábra.  
Josiah Willard Gibbs





Gibbs (2. ábra) előkelő amerikai családból származott. Robert Gibbs, Sir Henry Gibbs of Honington negyedik fia 1658-ban érkezett Amerikába. Gibbs apját szintén Josiah Willard Gibbsnek hívták; az egyházi irodalom professzora volt a Yale teológiai iskolájában. Az ifjabb Gibbs is a Yale-re járt 1854 és 1858 között, ahol kitűnt matematikából és latinból. 1863-ban doktorált. Két év tanárkodás után európai körútra ment: 1866–67-ben Párizsban volt, a következő évben Berlinben Gustav Magnustól (1802–1870) hallgatott fizikát és matematikát, majd Heidelbergben képezte magát tovább, ahol Kirchhoff és Helmholtz tanított. 1869-ben tért haza New Havenbe, két évvel később a Yale College-ban a matematikai fizika professzorává nevezték ki, ahol azután élete végéig tanított [6, 7].

Maxwell (1831–1879) figyelt fel, és írt is Gibbsnek. Igazából kevés kémikus rendelkezett a megfelelő matematikai felkészültséggel. A cikket 1891-ben Ostwald lefordította németre, majd 1899-ben Le Chatelier franciára. Felismerték, hogy a Gibbs által megállapított törvényszerűségek egy részét már használják is a kísérleti eredmények megmagyarázására, Gibbs több meglátása pedig új, fizikai kémiai eredményekkel lehet igazolható. A további években Gibbs fontos eredményeket ért el a matematikában is (vektoralízis) és a fény elektromágneses természetét illetően. Számunkra utolsó nagy munkája érdekes, ami „Elementary Principles in Statistical Mechanics” címmel jelent meg (4. ábra).



3. ábra. J. W. Gibbs (1876) Trans. Connecticut Acad. Arts 3,108. Érdekes a vezérelvként szolgáló mottó, amit Clausiustól kölcsönzött: „A világ energiája állandó, a világ entrópiája a maximumra törekszik”

4. ábra. Az Elementary Principles in Statistical Mechanics könyv címlapja

1873-ban publikálta első tanulmányait: „Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids”, illetve „A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces” címmel. Már ezek is fontos termodinamikai munkák voltak, de az 1876 és 1878 között két részben megjelent „On the Equilibrium of Heterogeneous Substances” hozta meg igazából a világhírt a szerzőnek – jóval később, mert Gibbs a helyi tudományos folyóiratban, a *Transactions of the Connecticut Academy*ben tette közzé az eredményeit (3. ábra). Bizony ezt kevesen olvasták a világban. Az sem segített, hogy olyan diagramokat használt, amelyeket mások nem. Így a népszerű térfogat-nyomás diagram helyett ő például entrópia-hőmérséklet vagy térfogat-entrópia ábrázolást alkalmazott. Újdonság volt az is, hogy három koordinátát (térfogat-entrópia-energia) használt. Ennek hasznosságára egyedül James Clerk

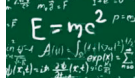
Ezért Boltzmann és őt tekintjük a statisztikus termodinamika megalapítójának. Az 1880-as évektől munkásságát egyre jobban elismerték, sok egyetem és akadémia tagjává választották, kitüntetései között tudhatta az Amerikai Akadémia Rumford-érmét és a Royal Society Copley-érmét is. Élete nem volt kalandos, nem nősült meg, és ugyanabban a házban élt, amelyet még apja építtetett.

A Gibbs–Duhem-egyenlet különböző komponensek parciális moláris mennyiségei közötti összefüggés. Bármilyen parciális moláris sajátságra érvényes, de leggyakrabban a kémiai potenciálok ( $\partial G / \partial n_i = \mu_i^\alpha$ ) számítására használjuk [2, 3, 5].

A Gibbs-energiafüggvényt differenciálva:

$$dG^\alpha = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i n_i^\alpha d\mu_i^\alpha, \tag{16}$$

majd kivonva a  $T, p, n_i$  változókra felírt fundamentális egyenletből,



$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha, \quad (17)$$

megkapjuk a Gibbs–Duhem-egyenletet:

$$S^\alpha dT - V^\alpha dp + \sum_i n_i^\alpha d\mu_i^\alpha = 0. \quad (18)$$

Állandó  $T$  és  $p$  mellett:

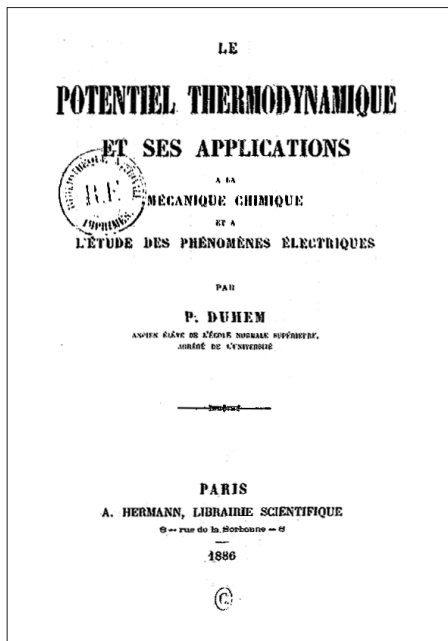
$$\sum_i n_i^\alpha d\mu_i^\alpha = 0. \quad (19)$$

A Gibbs–Duhem-egyenletet használjuk például a Gibbs-féle adszorpciós egyenlet vagy a Gibbs–Lippmann-egyenlet levezetésénél (lásd ott).



5. ábra.  
Pierre Duhem

Pierre Maurice Marie Duhem (Párizs, 1861. június 9. – Cabrespine, Franciaország, 1916. szeptember 14.; **5. ábra**) Flamand eredetű családból származott, apja utazó ügynök volt. A Stanislas katolikus magániskolába járt, ahol kitént sokirányú tehetségével. 1882-ben iratkozott be az École normale supérieure-be. Már diplomaszerezés előtt megjelent első cikke az elektrokémiai cellákról. 1884-ben nyújtotta be doktori értekezését, amelyben a termodinamikai potenciált tárgyalta, és a kémiai reakciók affinitását a szabadenergiával hozta összefüggésbe. Ez viszont ellentétben volt Marcellin Berthelot (1827–1907), a kor vezető francia termokémikusának elméletével, aki a reakcióhőben jelölte meg az affinitás okát. Berthelot elintézte, hogy Duhem dolgozatát utasítsák el.



6. ábra. Duhem termodinamikai könyve 1886-ból

1886-ban Duhem publikálta az értekezést (**6. ábra**). Elég nagy merészségre vallott, mert Berthelot abban az évben lett az oktatási miniszter. 1886-ban új, matematikai témájú disszertációt nyújtott be. Ekkor már Lille-ben tanított hidrodinamikát, rugalmasságtant és akusztikát. Itt is nősült, de felesége és kislánya a szülés közben meghalt. 1894-től a Bordeaux-i Egyetemen tanított. Bár a tudományos világ egyre inkább elismerte az igazát (lásd Gibbs–Helmholtz-egyenlet, Bugarszky), és 1900-ban a Francia Tudományos Akadémia levelező tagjának is megválasztották, Berthelot blokkolni tudta Duhem párizsi karrierjét. Duhem nemcsak Berthelot-val veszett össze, hanem szakmai, világnézeti és politikai okokból számos más hazai és külföldi tudóssal, így angolokkal és németekkel is. Tudománytörténészként hívták Párizsba, ezt viszont nem fogadta el [8, 9].

Számunkra a kémiai termodinamika területén kifejtett munkássága kiemelkedő fontosságú. Gibbs művei nagy hatással voltak rá, és ő lett Gibbs fő propagálója a francia tudósok között. A Gibbs–Duhem-egyenlet mellett nevét viseli a Duhem–Margules-egyenlet is. Bár a fenomenologikus termodinamika egyik jelentős művelője volt, a statisztikus termodinamikát elvetette – főleg azért, mert nem hitt az atomok létezésében. Einstein relativitáselméletét is támadta.

Duhem nagyon sok tudománytörténeti, tudományelméleti, filozófiai könyvet írt, ezeken a területeken éppen olyan neves tudósnak számít, mint a termodinamikában.

A **Gibbs–Lippmann-egyenlet** Gibbs adszorpciós egyenletének (lásd ott) kiterjesztése, ha az adszorbeálódó részecskék töltéssel rendelkeznek (ion- vagy elektrontöbblet alakul ki az érintkező felületeken). Ekkor az adszorpció függ az elektromos potenciáltól ( $E$ ) is, és ilyenkor a kémiai potenciál helyett az elektrokémiai potenciál ( $\tilde{\mu}_i$ ) szerepel az egyenletben. Elektrodoknál a potenciálkülönbség spontán kialakul, mert az adszorpció miatt a pozitív és a negatív töltések elkülönülnek, az egyik felületen elektron- vagy anion-, a másik felületen kationtöbblet alakul ki. Ekkor a Gibbs–Lippmann-egyenlet írja le a viszonyokat [2, 3, 5]:

$$-d\gamma = \sum_i \sum_\alpha \Gamma_i^\alpha d\tilde{\mu}_i^\alpha. \quad (20)$$

Ideálisan polarizálható elektródra:

$$\sigma^\alpha = \sum_i z_i F \Gamma_i^\alpha = -\sigma^\beta = -\sum_i z_i F \Gamma_i^\beta, \quad (21)$$

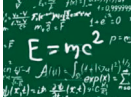
ahol  $z_i$  is az ion vagy az elektron töltésszáma,  $F$  a Faraday-állandó,  $\sigma^\alpha$  and  $\sigma^\beta$  a szabad töltéssűrűség az  $\alpha$ , illetve a  $\beta$  fázisokon ( $C \cdot m^{-2}$ ).

Ideálisan polarizálható elektródra (például egy B semleges molekulát is tartalmazó KA só vizes oldatába merülő higanyelektrod esetén):

$$-d\gamma = \sigma^\alpha dE_{(-)} + \Gamma_{K^+(H_2O)}^\beta d\mu_{KA}^\beta + \Gamma_{B(H_2O)}^\beta d\mu_B, \quad (22)$$

ahol  $E_{(-)}$  az elektródpotenciál egy referenciaelektrodhoz viszonyítva, amely az  $A^-$  anionra reverzibilisen működik (pl.  $Ag/AgCl$ ),  $\Gamma_{K^+(H_2O)}^\beta$  és  $\Gamma_{B(H_2O)}^\beta$  a felületi többletkoncentrációk az oldószerhez viszonyítva,  $\mu_{KA}$  és  $\mu_B$  a KA só, illetve B molekula kémiai potenciálja. Ezt az egyenletet hívjuk Gibbs–Lippmann- vagy elektrokapilláris egyenletnek.

Ha az összetételt rögzítjük (állandó koncentrációnál mérjük a potenciálfüggést), a Lippmann-egyenletet kapjuk:



$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E_{(-)}}\right) = \sigma^\alpha. \quad (23)$$

Míg állandó potenciálnál változtatva az egyik összetevő koncentrációját:

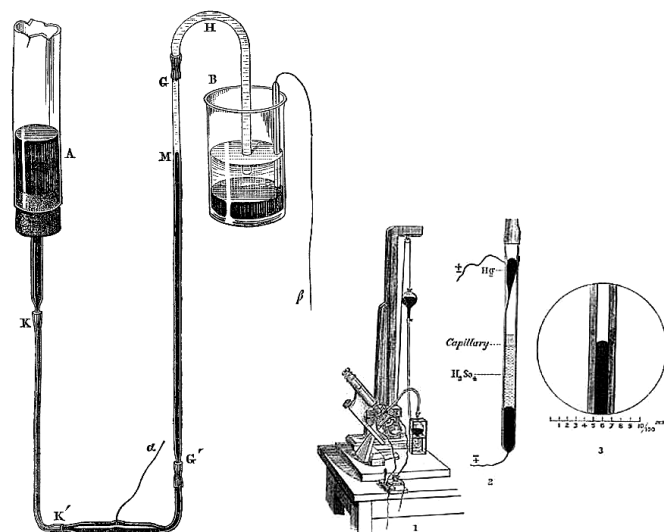
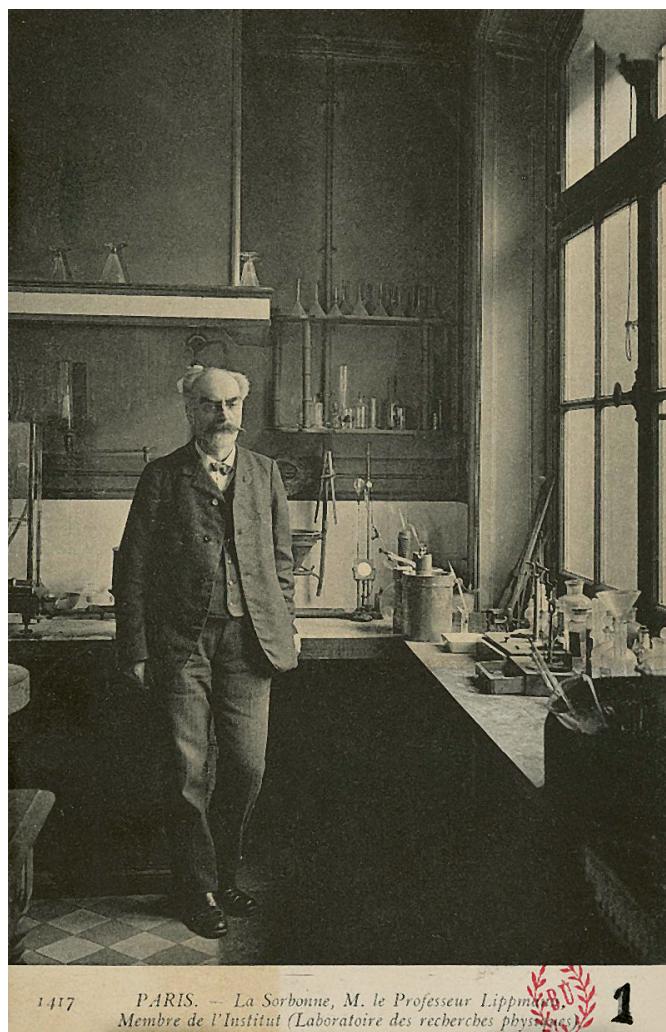
$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_{KA}^\beta}\right)_{E_{(-)}, \mu_B} = \Gamma_{K^+(H_2O)}^\beta \quad (24)$$

Gibbs adszorpciós egyenletéhez jutunk (lásd ott):

$$\Gamma_{K^+(H_2O)}^\beta = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{KA}^\beta}\right)_{p, T, E, \mu_B} \quad (25)$$

Jonas Ferdinand Gabriel Lippmann (Hollerich, Luxemburg, 1845. augusztus 16. – SS France óceánjáró, Atlanti-óceán, 1921. július 12.; **7. ábra**) apja kesztyűkészítéssel foglalkozott. A család 1848-ban Párizsba költözött. Kezdetben édesanyja tanította, majd a Lycée Napoléon tanulója lett. 1868-ban felvették az École normale supérieure-re. 1873-ban németországi ösztöndíjas tanulmányútján Heidelbergben Kirchhoffnál elektromosságtannal foglalkozott, és szerzett doktorátust 1874-ben. Itt fejlesztette ki a kapillárelektrométer (**8. ábra**) első változatát. Ezek a kísérletek vezettek azután a felületi feszültség potenciálfüggésének meghatá-

7. ábra. Gabriel Lippmann (Bibliothèque de la Sorbonne)



8. ábra. A Lippmann-féle kapillárelektrométer. A: higany egy üvegedényben, x: higanyal töltött gumiösszekötő egy üvegcsőhöz, amely egy platinaelektrodót ( $\alpha$ ) tartalmaz. Ez biztosítja a kontaktust az üvegcsőben (G', G) lévő M meniszkuszú higanyhoz. A higany felett helyezkedik el a görbült H csőben a vizes elektrolitoldat, a cső belemerül egy főzőpohárba, amelyben ugyanaz az elektrolitoldat található egy Hg-tócsa felett. A higanyelektrod a  $\beta$  vezetéken keresztül csatlakozik az áramkörhöz. A felületi potenciál változása az M meniszkusz elmozdulását okozza [G. Lippmann, Ann. Chim. Phys. (1875) 5, 494]. A másik ábrán a teljes készülék a megfigyelő mikroszkóppal együtt látható

rozásához, megértéséhez, és a Lippmann-egyenlet levezetéséhez. Berlinben Helmholtz-nál is képezte magát. Lippmann 1878-ban nevezték ki a matematikai fizika professzorának a Sorbonne-on, majd a kísérleti fizikai tanszékot vette át, amelyet haláláig vezetett. Tanítványai közül kiemeljük Marie Curie-t [10, 11].

Lippmann számos más területen is fontos eredményeket ért el, például a fordított piezoelektromosság elméleti megjósolása sorolható ide. A legnagyobb sikere, amelyért az 1908-as fizikai Nobel-díjat kapta, az interferencián alapuló színes fényképezés kifejlesztése volt (**9. ábra**).

Tagja volt a Francia Tudományos Akadémiának (1912-ben elnöke) és a Royal Societynek. Kanadából hazafelé, ahol az Émile Fayolle marsall (1852–1928) vezette delegáció tagja volt, az SS France óceánjárón hunyt el.

9. ábra. Lippmann színes fényképpel luxemburgi bélyegen



A **Gibbs–Helmholtz-egyenlet** a Gibbs-energiát definiáló egyenletből következik (lásd ott):

$$dG = -SdT + Vdp, \quad (26)$$

tehát állandó nyomáson  $(\partial G / \partial T)_p = -S$ ; ebből következik, hogy felírhatjuk a következő összefüggést, amit Gibbs–Helmholtz-egyenletnek nevezünk:

$$G = H - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad (27)$$

Megfelelően változásra is alkalmazhatjuk:

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad -\Delta S = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad (28)$$

ahol  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  a Gibbs-energia, az entalpia és az entrópia változása egy folyamat (pl. egy reakció során) állandó  $p$  nyomáson,  $T$  hőmérséklet mellett.

Mivel a cellareakció potenciálja ( $E_{\text{cell}} = -\Delta G/nF$ ), a fenti egyenletbe behelyettesíthetjük a cellareakció potenciálját és annak hőmérsékletfüggését (mérhető mennyiségek). Ilyen méréssel mutatta ki Bugarszky István (1868–1941), hogy léteznek önként végbemenő endoterm cellareakciók (kémiai reakciók) is, azaz  $\Delta G$  lehet negatív, ha  $\Delta H$  kis pozitív értékénél  $-T\Delta S$  nagyobb negatív érték [Magyar Chemiai Folyóirat 3, 38, Z. anorg. Chem. 14, 145 (1897)]. Ezzel végleg tarthatatlanná vált a Berthelot–Thomsen-féle affinitáselmélet.



10. ábra. Hermann von Helmholtz

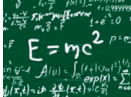
Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (Potsdam, 1821. augusztus 31. – Berlin, Németország, 1894. szeptember 8.; **10. ábra**) a 19. század egyik legnagyobb tudósa volt. A legkülönbözőbb tudományágakban, így a fiziológia, az optika, a zeneelmélet, az elektrodinamika, a matematika, a meteorológia, a termodinamika és az elektrokémia területén ért el kimagasló eredménye-

ket [12, 13, 14, 15]. Az emlékbélyegek tervezői is csak tevékenysége egy-egy szegmensét tudták felvillantani (**11. ábra**).



11. ábra. Helmholtz német bélyegeken

Édesapja a potsdami gimnáziumi tanára volt. Édesanyja, Carolin Penn Hermann fiát, aki „gyenge és csúnya gyerek volt (egy kicsit vízfejű) következetesen csodagyerekeknek tartotta” [12]. Tanulságos felidézni korai gyermekkorát. A hetvenedik születésnapján rendezett ünnepségen Helmholtz így emlékezett: „Hétéves koromig gyenge fiú voltam, a szobához, sőt igen gyakran az ágyhoz kötve. Szüleim sokat foglalkoztak velem; képeskönyvek és főleg építőkövek közt éltem mellettük. Korán kezdtem el olvasgatni, s így természetesen új élvezeteket ismertem meg (...) rossz emlékezőtehetségem volt (...) A legtökéletesebb emlékezetbeli segéd-eszköz azonban a jelenségek törvényének ismerete, amit először a geometriában tanultam meg gyermekjátékaimból az építőkövek révén.” Bújta a könyveket, kémiai kísérleteket végzett, optikai eszközöket készített. A gimnáziumot jó eredménnyel végezte el. Bár inkább a természettudományok érdekelték, apja kívánságára és anyagi okokból is, mert katonaorvosi ösztöndíjat kapott, orvosi tanulmányokat folytatott. A berlini Királyi Katonai Főiskolán a legnagyobb hatást Johannes Müller (1801–1858), a fiziológia professzora gyakorolta rá. Itt kötött életre szóló barátságot Emil Heinrich du Bois-Reymonddal (1818–1896), aki később Müller utóda is lett, akivel megbeszélte kutatásait és aki gyakorta javította is Helmholtz kéziratait. Müller több tanítványával – így Carl Ludwiggal (1816–1895), Rudolf Virchow-val (1821–1902) és Ernst Wilhelm Brückével (1819–1892), akikből a kor vezető fiziológusai lettek – is egész életében tartotta a kapcsolatot. 1842-ben kapta meg doktori diplomáját; disszertációját az ideganatómia



alpművének tekinthetjük. Orvosként kezdett dolgozni a potsdami gárdahuszároknál. Itteni tevékenysége hagyott időt, hogy élő szervezetekben tanulmányozza a hő és a munka kapcsolatát, valamint a munka során bekövetkező kémiai változásokat. Megfogalmazta az energiamegmaradás törvényét az izometabolizmus vizsgálata alapján 1847-ben („Az izmok tevékenységénél való melegfejlődésről”, „Az erő megmaradásáról”). Elég keserű vita bontakozott ki a prioritásról, mert egy másik orvos, Julius Robert Mayer (1814–1878) már 1842-ben publikálta ezt az alapvető megmaradási törvényt, sőt Joule is közzétette ezt a felismerést 1843-ban. Mayer elsőbbségét hamarosan Helmholtz is elismerte.

1848-tól Berlinben tanított anatómiát. 1849-től a Königsbergi Porosz Egyetemen tanított. Az emberi látás és hallás tudományos, fizikai vizsgálatával új tudományos irányokat indított el. Jellemző volt, hogy eszközöket is kifejlesztett, amelyek különböző változatait ma is használják az orvosok; ilyen volt például a szemtükör (1851). Mérté az idegimpulzusok terjedési sebességét is. Mint legtöbb új, határterületi munkája, ez is ellenállásba ütközött, és csak sokára fogadták el ezeket az alapvető eredményeit. A fizikusok a mérési módszerét támadták, a filozófusok pedig kétségbe vonták, hogy a „szellemi történelm” időt igényelne.

1855-től a Bonni Egyetem anatómia- és fiziológiaprofesszora lett. A hidrodinamikai egyenletek integráljáról, az örvényekről írt tanulmányával messze megelőzte korát. 1858-tól a Heidelbergi Egyetemen lett fiziológiaprofesszor, ahol már egyre inkább fizikával foglalkozott. Itt jelentős volt az akusztika területén végzett munkája, de itt kezdte el elektrodinamikai kutatásait is. 1871-ben tért vissza a természettudományokhoz, elfogadva a berlini Humboldt Egyetem fizikaprofesszorságát. Elektromágneses vizsgálatai és javaslata indították el az egyik tanítványát, Heinrich Rudolf Hertzet (1857–1894) azon az úton, amely a Maxwell által megjósolt elektromágneses hullámok felfedezéséhez vezetett, és amely később megteremtette a rádiózás lehetőségét. Tanítványai és munkatársai között számos későbbi nagy kutatót találunk, példaként álljon itt Max Planck (1858–1947), Wilhelm Wien (1864–1928), Albert A. Michelson (1852–1931), Wilhelm Wundt (1832–1920), Gabriel Lippmann, Henry A. Rowland (1848–1901) vagy Eötvös Loránd neve. Tanítványai inkább inspiráló hatásúak és a legfontosabb témák kiválasztása iránti érzékét értékelték, mint előadásait. Például Planck így emlékezett: „Dadogva beszélt, miközben egy kis noteszből kereste az adatokat, az volt az érzésem, hogy előadás alatt ő maga is legalább úgy unatkozik, mint mi” [16]. Ostwald véleménye is hasonló volt: „Hallgattam egy pár tanári előadását, s hangja és fáradt közömbös mozdulatai kétségtelenül elárulták, mennyire unatja őt az egész dolog. Viszont maga a felolvasás olyan korrekt és áttekinthető volt, hogy változatlanul tankönyvbe lehetett volna illeszteni” [12]. Ennek a problémának Helmholtz is tudatában volt: „Előadásaimmal úgy álllok, hogy szakértők előtt tudományos kérdéseket száraz és elvont formában még meg tudok világítani, de laikus tömeget nyelvbeli fogyatékoságomnál fogva nem áll módomban lebilincselni.”

Helmholtz nevét viseli a *Helmholtz-energia* (régebben szabadenergia-függvény), amely  $F = U - TS$ , ahol  $U$  a belső energia,  $S$  az entrópia és  $T$  a hőmérséklet.  $T =$  állandó,  $V =$  állandó feltételek mellett használjuk. (Ezt a Gibbs-energiafüggvényénél később, de azt még nem ismerve vezette le.)

Sok elektrokémiai kísérletet is végzett, még a ma reneszánszukat élő tüzelőanyag-elemekkel is foglalkozott. Egy összefoglaló cikkben (12. ábra) Helmholtz három közleményét is hivatkozta a szerző. De megtalálhatjuk Lippmann is a névsorban, sőt William Ramsay (1852–1916) és Lord Rayleigh (1842–1919) nevét

12. ábra. Részlet Emil Bose tüzelőanyag-ciklről szóló összefoglaló cikkéből. Zeitschrift für Physikalische Chemie (1900) 34, 701–760.

is, akiket ugyancsak nem kifejezetten elektrokémikusként tartunk számon.

Ő alkotta meg az első elektrokémiai kettősréteg-modell is az 1850-es években, ezért használjuk a *Helmholtz-féle kettősréteg-modell*, a *Helmholtz-sík* elnevezéseket. Meg kell említeni, hogy Londonban 1881-ben a Faraday tiszteletére tartott előadásában felvetette, hogy az elektromosságának is léteznie kell elemi részecskéjének.

Erdményeit számos kitüntetéssel ismerték el. 1883-ban nemességét kapott, innen a 'von' a nevében. Helmholtzot Kirchhoff-fal és Clausiuszal együtt az MTA külső tagjává választotta 1872. május 24-én.

IRODALOM

- [1] E. R. Cohen, T. Cvitas, J. G. Frey, et al. (eds), IUPAC Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. 2006. 48, 57.
[2] Erdely-Grúz T., Schay G., Elméleti fizikai kémia. Tankönyvkiadó, Budapest, I. kötet, 1962. 498–513.; II. kötet, 1964, 85–88., 494–498.
[3] E. A. Guggenheim, Thermodynamics, North-Holland, Amsterdam London New York, 1993, 22–28.
[4] I. M. Klotz, R. M. Rosenberg, Chemical Thermodynamics. Wiley, New York, Chichester, 2000.
[5] Inzelt Gy., Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei I. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999. 116.
[6] H. A. Bumstead, Josiah Willard Gibbs. In: The collected works of J. Willard Gibbs. London, 1948.
[7] M. Magnusson (ed.), Chambers Biographical Dictionary, W&R Chambers, Ltd. Edinburgh, 1990.
[8] J. J. O'Connor, E. F. Robertson, Pierre Maurice Marie Duhem. MacTutor, University of St Andrews, Scotland, 2001.
[9] S. L. Jaki, Uneasy genius: the life and work of Pierre Duhem. Dordrecht–Boston, 1984.
[10] https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1908/lippmann/biographical/
[11] J.-P. Pier, J. A. Massard (eds), Gabriel Lippmann. Luxembourg, 1997.
[12] W. Ostwald, Helmholtz. In: Feltalálók, felfedezők, nagy emberek. (Fordította Kósa Miklós.) Révay-Kiadás. 1912. 99-176. o.
[13] D. Cahan (ed), Hermann von Helmholtz and the foundations of nineteenth-century science. University of California Press, Los Angeles, 1993.
[14] D. Cahan, Helmholtz: A Life in Science. University of Chicago Press, 2018.
[15] Goldziher V., Emlékbeszéd Helmholtz Hermann fölött. Orvosi Hetilap (1895) 51/6. Szemészet. 47–55.
[16] M. Planck, Tudományos önéletrajz. Válogatott tanulmányok. Gondolat, 1965, 41–58.