

TERMODINAMIKA (TD)

Folyamatok

- iránya
- egyensúly
- egyensúlyhoz vezető folyamatokat befolyásoló tényezők

Kölcsönhatások az anyag energiaállapotainak átalakulása során

László Krisztina, Grofcsik András, Kállay Mihály, Kubinyi
Miklós: FIZIKAI KÉMIA I. KÉMIAI TERMODINAMIKA

1

AZ ANYAGOK ENERGIÁJA

$$E = E_{pot} + E_{kin} + U \quad \text{BELSŐ ENERGIA}$$

$$E_{pot} = m \cdot g \cdot h$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

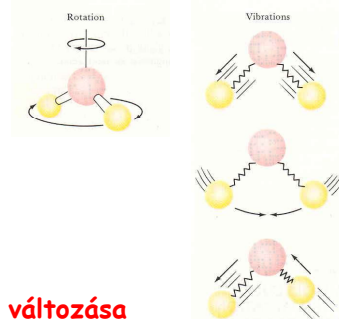
$$U = U_0 + U_{trans} + U_{rot} + U_{vibr} + U_{khat} + U_{gerj}$$

U_0 : kémiai szerkezet

$\sim T$

„potenciális”: intermolekuláris
kölsönhatások

U abszolút értéke nem ismert, csak a változása
értéke csak a végső és kiindulási állapot közti különbségtől függ
= ÁLLAPOT FÜGGVÉNY



A kölcsönhatások fajtái

Erős

atommag felépítése

1

Elektromágneses

10^{-2}

töltéssel vagy elektromos/mágneses nyomatékkal rendelkező részecskék között

Coulomb

80-100 RT

H-híd

10-15 RT

van der Waals

0,5-20 RT

diszperziós

hidrofób

Gyenge

10^{-14}

magátalakulások, termonukleáris fúzió (Nap energiatermelése)

Gravitációs

10^{-39}

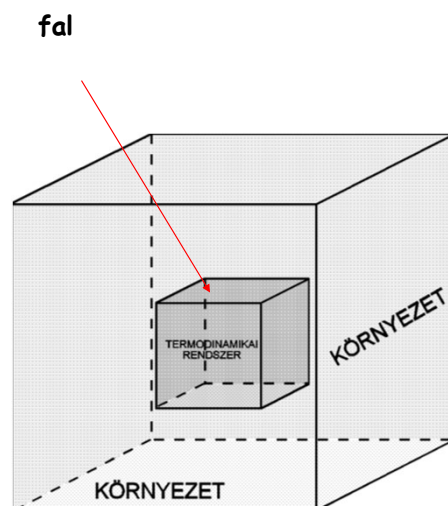
kozmikus méretekben jelentős₃

MEGFIGYELÉSEKHEZ:

LE KELL HATÁROLNUNK KELL EGY RENDSZERT



TD rendszer: a környezettől határfelülettel elválasztott rész, amelynek tulajdonságait vizsgáljuk



4

A rendszer **makroszkopikus** jellemzői

állapothatározók / állapotjelzők A mérhető fizikai tulajdonságok összessége

nyomás	p
hőmérséklet	T
térfogat	V
kémiai komponensek mennyisége	m, n
aránya	c, x, ...

energia	nyomás
tömeg	hőmérséklet
térfogat	fajlagos állapotjelzők: sűrűség koncentráció móltérfogat V_m

5

az **egyensúlyi** rendszer állapotjelzői közti kapcsolat az **állapotegyenlet**

- kísérleti tapasztalat
- mikroszkopikus modellek
- diagram
- táblázat

$$pV = nRT \quad R = 8,314 \text{ J/molK}$$

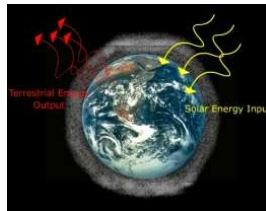
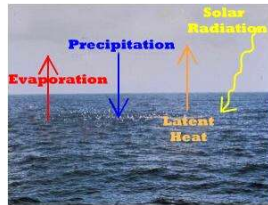
Egyensúly: az állapothatározók *időben* állandók
(*nincsen makroszkopikus folyamat*)
De! az **egyensúly dinamikus** (*molekuláris mozgás*)

Nem-egyensúlyi rendszer: az állapothatározók *időben* változnak
a rendszer egyensúly felé tart

6

A TD rendszerek csoportosítása

Kölcsönhatás a rendszer és környezete között energia és anyagtranszport



Energiaáram	✓	✓	✗
Anyagáram	✓	✗	✗
	NYÍLT	ZÁRT	ELSZIGETELT
„lombik”	természeti folyamatok nyitott lombik $\pm Q \pm m$	$m = \text{áll.}$ $n?$	hőszigetelt merev (!) falú edény

7

A rendszer megváltozása

izoterm	($T = \text{áll.}$)
izobár	($p = \text{áll.}$)
izochor/izosztér	($V = \text{áll.}$)
adiabatikus	($\Delta Q = 0$: nincsen hőcsere a környezettel)

Állapotfüggvény mentén: az állapotváltozók olyan többváltozós egyértékű függvénye, melynek értéke csak az adott állapottól, megváltozása pedig **csak a végső és a kezdeti állapottól függ (pl. a belső energia, U)**

Útfüggvény mentén: értéke a kezdeti és a végállapot között megtett úttól függ

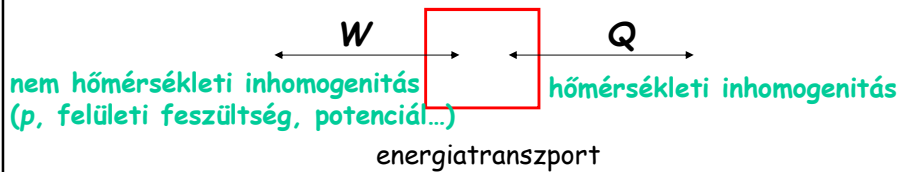
reverzibilis változás (**absztrakt határeset**):

⇔ azonos közbülső egyensúlyi állapotokon át
a változók igen kis megváltoztatásával visszafordítható
∞ lassúságú

irreverzibilis

8

A rendszer energiaállapotának megváltozása:



A termodinamikai rendszer belső energiája csak a környezettel történő kölcsönhatás révén változhat (a TD I. főtétele)

$$dU = dQ + dW$$

Előjelkonvenció: központban a rendszer

Pl.

ZÁRT rendszer

$$dU = dW + dQ$$

ELSZIGETELT rendszer

$$dU = 0 \quad \text{ha nincs munkavégzés}$$

U állapotfüggvény, Q és W útfüggvények

9

U: állandó térfogaton lejátszódó folyamatok jellemzésére

De! A természeti folyamatok állandó nyomáson játszódnak le !!!

$$H \equiv U + pV \quad \text{Entalpia} \quad \text{pl. kJ}$$

Az entalpia-függvény tulajdonságai

Extenzív mennyiség $H = \text{tömeg} \cdot H_{\text{tömegegység}} = n \cdot H_m$ pl. kJ/mol

Állapotfüggvény $\Delta H = H_v - H_k = \int_k^v dH$

$$dH = dU + d(pV)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = dQ + dW + pdV + Vdp$$

Ha a folyamat **izobár** ($dp=0$) és **csak térfogati munka van**:

$$dW_{\text{térf}} = -pdV \quad dH = dQ - pdV + pdV$$

$$dH = dQ \quad \text{az entalpia változása = a hő}$$

Ha másfajta munka is: $dH = dQ + dW_1 + dW_2 + dW_3 + \dots$

Entalpia változása hőcsere révén

1- Izobár melegítés/hűtés ($p=\text{áll.}$)

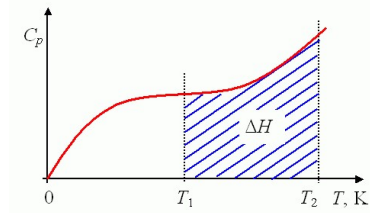
$$\Delta H = Q_p = m \int C(T) \cdot dT$$

$$\Delta H = Q_p = n \int C_m(T) \cdot dT$$

$[C_m] = \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ moláris fajhő

Adatbázisokban:

$$C = a + bT + cT^{-2} + d \cdot T^2$$



$C_p > C_v$: állandó nyomáson térfogati munkavégzés is van, azt is fedezi

2- Fázisátalakulás: izobár, izoterm **látens v. fázisátalakulási hő**

párolgáshő - kondenzációs hő

olvadáshő - fagyáshő

szublimációs hő - kondenzációs hő

előjel, moláris értékek, pl. moláris párolgási entalpia $\Delta H_m(\text{pár})$

3- **Kémiai reakciók** $\Delta H = \text{reakcióhő}$

11

$$dH = dQ + dW_1 + dW_2 + dW_3 + \dots$$

Entalpia változása munka révén

A munka fajtái

W

dW

Térfogati

pV

$-pdV$

p

V

Felületi

γA_s

γdA_s

γ

A_s

Elektrosztatikus

φQ

φdQ

φ :pot.

Q :töltés

.

.

.

.

KINYERHETŐ-E A RENDSZER teljes ENTALPIÁJA?

$$H - TS$$

teljes tárolt energia

molekulák véletlenszerű mozgása által tárolt energia

Az entrópia (S) a rendezetlenség mértéke

$$Q_{rev} = T \cdot S$$

S pl. J/K

minden kölcsönhatáshoz rendelhető entrópia-változás

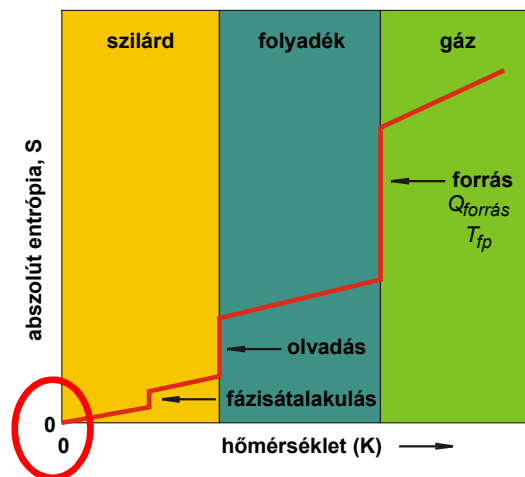
állapotfüggvény

$$S = nS_m$$

S_m pl. J/(molK)

$$dQ_{rev} = T \cdot dS; \text{ ha csak térfogati munka van: } \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Az entrópia változása a hőmérséklettel



0 K: a termikus entrópia 0, a konfigurációs entrópia lehet 0-tól eltérő

Tiszta tökéletes kristályok entrópiája 0 K-en azonos (III. főtétel). $S(0) \equiv 0$

Az entrópiának VAN abszolút értéke (ellentétben U -val és H -val).

14

Mennyi hő szükséges légköri nyomáson 1kg víz 10 °C-ról 40 °C-ra történő felmelegítéséhez?

a) Hanyagoljuk el a hőkapacitás hőmérséklet függését.

b) Vegyük figyelembe a hőmérsékletfüggést:

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,2121 - 2,28 \cdot 10^{-3}T - 36,78 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ J/gK}$$