

TERMODINAMIKA (TD)

Amiről szó lesz:

- TD rendszer fogalma
- Anyagok energiája
- Állapotfüggvények
- Fázisegyensúlyok
- Kémiai egyensúlyok

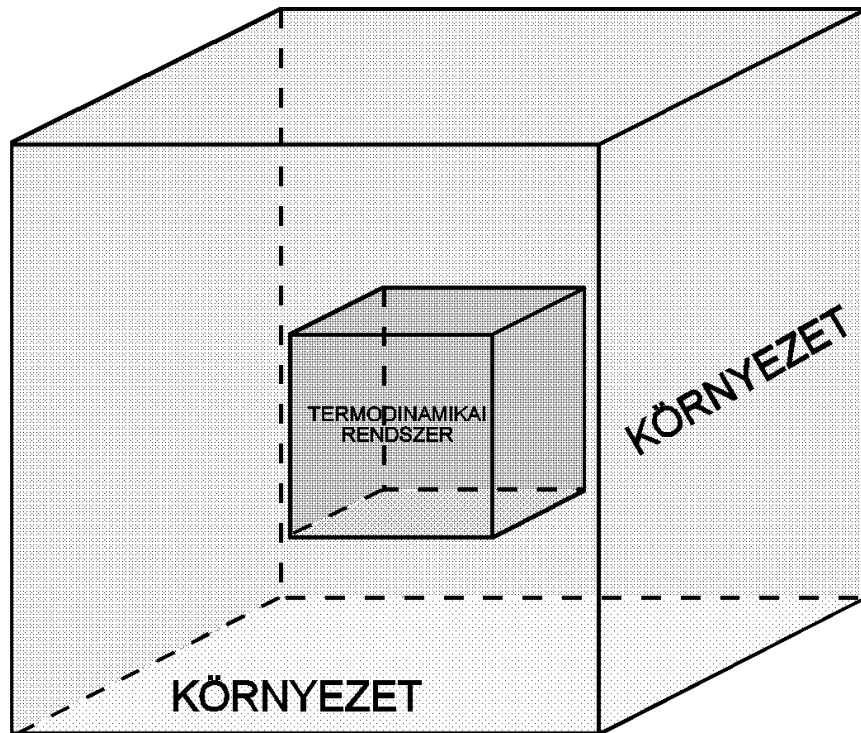
4x2 előadás

Ajánlott jegyzet

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

A termodinamikai rendszer

Megfigyeléshez ki kell választanunk egy kezelhető méretű rendszert



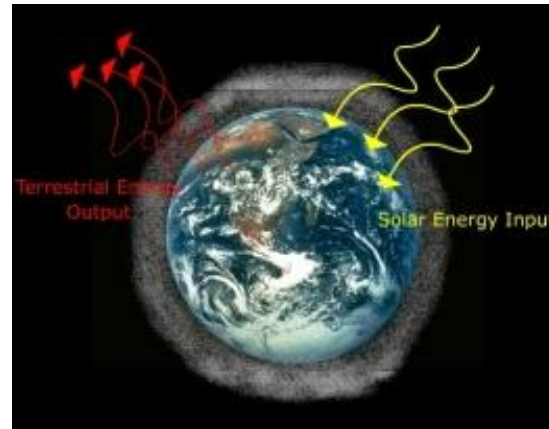
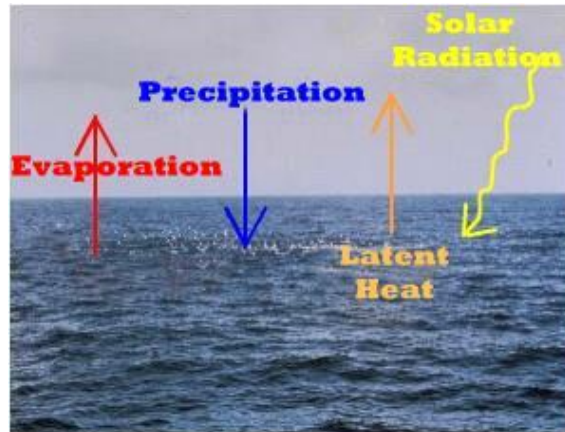
TD rendszer: a világ azon határfelülettel elválasztott része, amelynek tulajdonságait vizsgáljuk

Környezet: minden ami a rendszeren kívül van

TD rendszer csoportosítása

Anyag és energiatranszport szerint

	NYÍLT	ZÁRT	(EL)SZIGETELT
Anyagáram	✓	✗	✗
Energiatranszport	✓	✓	✗
Példa	Óceán	Föld légkörével együtt	Zárt, merev falú termosz



TD rendszer csoportosítása

A rendszer folytonossága szerint

HOMOGEN: makroszkopikus tulajdonságok minden pontban azonosak

Példa: Jól elkevert oldatok

INHOMOGEN: egyes makroszkopikus tulajdonságok helyről helyre (folytonosan) változnak

Példa: egyik végén melegített fémrúd; nem jól elkevert oldat

HETEROGEN: makroszkopikus tulajdonságok ugrásszerűen változnak

Példa: Jeges víz; homok a vízben



FÁZIS: a rendszer homogén kémiai összetételű és homogén vagy inhomogén fizikai szerkezetű része. A fázis lehet diszpergált (széttöredezett), ilyenkor egy fázisba soroljuk az azonos összetételű részeket.

KOMPONENS: a rendszernek a kémiai tulajdonság alapján megkülönböztethető része.

Jeges víz

1 komponens (H_2O)

2 fázis (szilárd és folyadék)



A rendszer **makroszkopikus** jellemzői

A rendszer állapota a mérhető fizikai tulajdonságok összessége.

Mérhető fizikai tulajdonságok a TD nyelvén: **állapotjelző/állapothatározó**

tömeg (m)

térfogat (V)

anyagmennyiség (n)

nyomás (p)

hőmérséklet (T)

koncentráció (c)

sűrűség (ρ)

Extenzív állapotjelzők

Függenek a rendszer
méretétől
(kiterjedésétől)

Intenzív állapotjelzők

Függetlenek a rendszer
méretétől
(kiterjedésétől)

2 extenzív hányadosa mindig intenzív

Az állapotegyenlet

Az egyensúlyi rendszer állapotváltozói között teremt kapcsolatot.

- Kísérleti tapasztalat
- Mikroszkopikus modellek
- Diagramok, táblázatok

Példa: Tökéletes gáz állapotegyenlete

$$PV = nRT$$

$$(R = 8,314 \text{ J/molK})$$

Egyensúlyban: az állapotváltozók időben állandók (nincs makroszkopikus folyamat). DE az egyensúly **dinamikus** (molekuláris folyamatok vannak)

Nem-egyensúlyi rendszer: az állapotváltozók időben változnak, a rendszer az egyensúly felé tart.

Az anyagok energiája

$$E = E_{pot} + E_{kin} + U$$

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

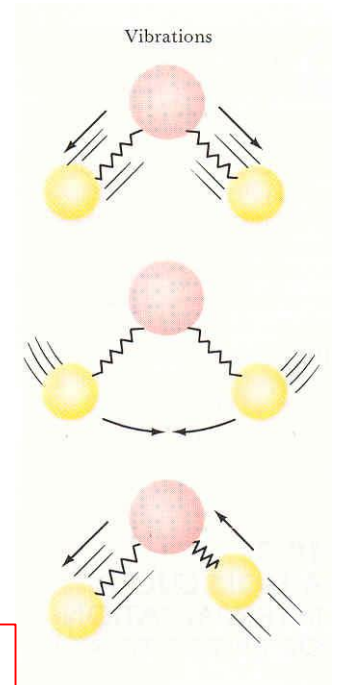
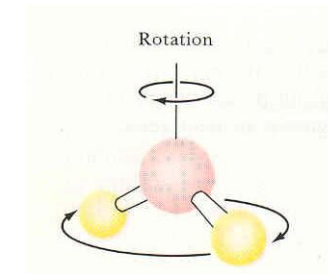
$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

rendszer energiája = helyzeti energia + mozgási energia + **belső energia**

Belsőenergia részei

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

- **nullponti energia**
- **Termikus energia**
- **Kölcsönhatási energia**
- **Gerjesztési energia**



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

A kölcsönhatások fajtái

Erős

1

atommag felépítése

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)

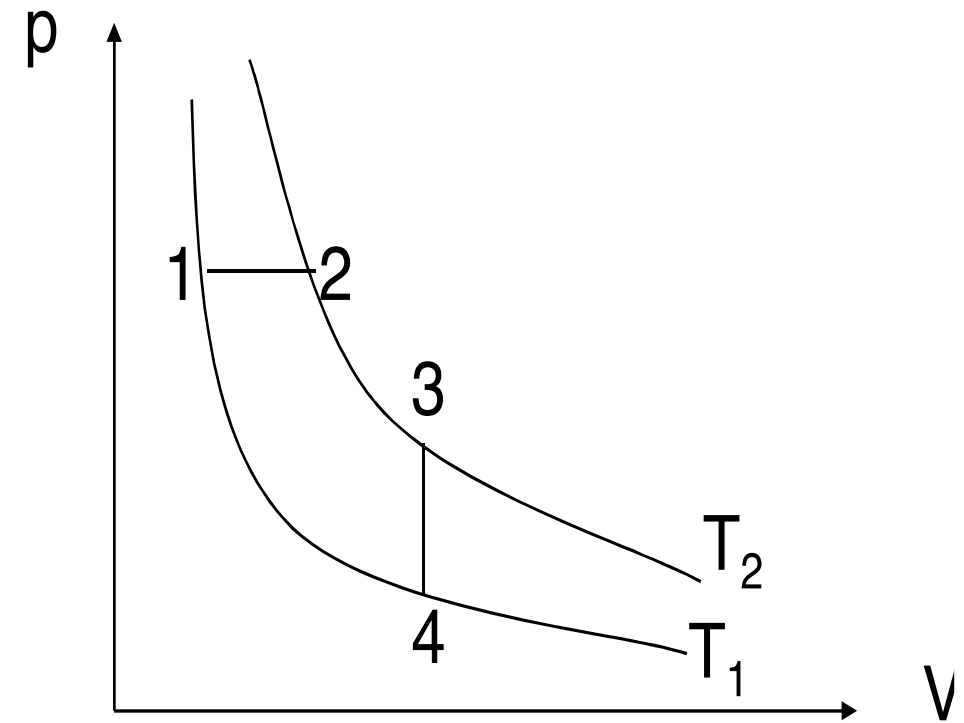
Gravitációs

10^{-39}

kozmikus méretekben jelentős

A rendszer megváltoztatása

izobár	($p=\text{áll.}$)	$1 \rightarrow 2$
izoterm	($T=\text{áll.}$)	$2 \rightarrow 3$
izochor/izosztér	($V=\text{áll.}$)	$3 \rightarrow 4$
adiabatikus	($\Delta Q=0$.)	

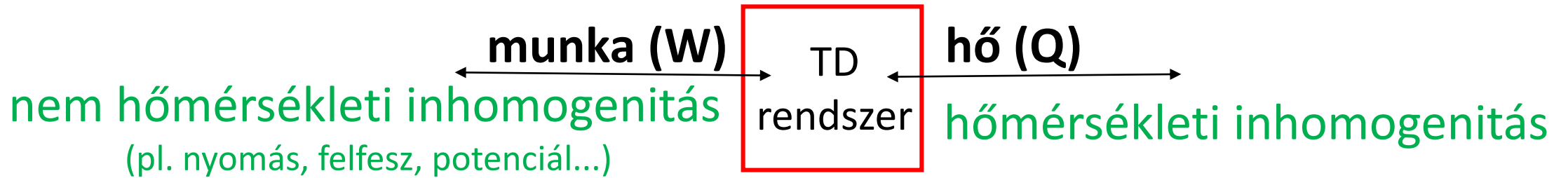


Állapotfüggvény: az állapotváltozók olyan többváltozós egyértékű függvénye, melynek értéke csak az adott állapottól, megváltozása pedig **csak a végső és a kezdeti állapottól függ** (pl. a **belső energia, U**)

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

reverzibilis (absztrakt határeset) \leftrightarrow irreverzibilis (valós folyamatok)

A rendszer **energiaállapotának** megváltoztatása



energiatranszport

Energia megmaradás tétele:

$$dU = dQ + dW$$

Előjelkonvenció:
központban a rendszer

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

Zárt rendszer

$$dU = dQ + dW$$

Elszigetelt rendszer

$$dU = 0$$

ha nincs munkavégzés

A munka (W)

Mechanikai munka (középiskola)

$$W = F \cdot l$$

Más munkák is vannak. Az elemi munka egy intenzív mennyiség és egy extenzív mennyiség megváltozásának szorzata.

Munka fajtája	Intenzív	Extenzív	W	dW
Térfogati	nyomás (p)	térfogat (V)	pV	-pdV
Felületi	felfesz (γ)	felület (A)	γA	γdA
Elektromos	potenciál (φ)	töltés (Q)	φQ	φdQ

A munka útfüggvény!

Megváltozása nem csak a kiindulási és végállapottól függ, de a megtett úttól is.

A belső energia megváltozása

Belső energia megváltozása térfogati munka esetén.

$$dU = dQ + dW = dQ - pdV \quad (\text{Zárt rendszerben})$$

Állandó térfogaton: $dV = 0 \rightarrow dW = 0$

$$dU = dQ \quad (\text{Zárt rendszerben, állandó térfogaton})$$

Állandó térfogaton (ha nincs egyéb munka)
a belső energia megváltozása a hővel egyenlő.

Az entalpia

A természeti folyamatok állandó nyomáson játszódnak le!

$$H \equiv U + pV \quad \text{Entalpia (Joule, J)}$$

Állapotfüggvény

$$\Delta H = H_{\text{vég}} - H_{\text{kezdet}} = \int_{\text{kezdet}}^{\text{vég}} dH$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp = dQ + dW + pdV + Vdp$$

$$dW = -pdV \quad \rightarrow \quad dH = dQ + Vdp$$

Állandó nyomáson

$$dH = dQ$$

Állandó nyomáson (ha nincs egyéb munka)
az entalpia megváltozása a hővel egyenlő.

Az entalpia változása hőcsere révén

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

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

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

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

$$C = a + bT + cT^{-2} + dT^2$$

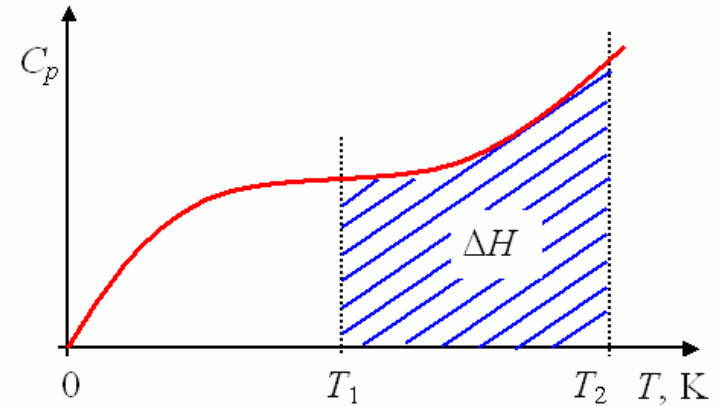
a, b, c, d értéke adatbázisokból

2- Fázisátalakulás: izobár, izoterm

látens vagy fázisátalakulási hő

- párolgáshő – kondenzációs hő
- olvadáshő - fagyáshő
- szublimációs hő – kondenzációs hő

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



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

A folyamatok iránya



Lehetséges-e hogy egy asztalra helyezett csésze tea hőt vesz fel a hideg asztaltól és felforr?

NEM!

A folyamatoknak iránya van. Hő önként nem megy az alacsonyabb hőmérsékletű testről a magasabb hőmérsékletű helyre.

A természeti folyamatokra jellemző az energia szóródása

Rendezett állapot \longrightarrow Rendezetlen állapot

Mennyire rendezetlen?
Szükségünk van egy mennyiségre amivel jellemezhetjük.



Az entrópia

A rendezetlenség mértéke az entrópia (S)!

$$Q_{rev} = T \cdot S \quad [S]=J/K$$

minden kölcsönhatáshoz
rendelhető entrópia változás

$$dQ_{rev} = T \cdot dS$$

Az entrópia állapotfüggvény

Az entrópia extenzív mennyiség

S nő

melegítés

olvadás

párolgás

kiterjesztés

RENDEZETLENSÉG NŐ

S csökken

hűtés

fagyás

kondenzálás

összenyomás

RENDEZETLENSÉG CSÖKKEN

Az entrópia változása spontán folyamatokban

Elszigetelt rendszerben

Önként(spontán) végbemenő folyamatokban az entrópia változása pozitív:

$$\Delta S \geq 0$$

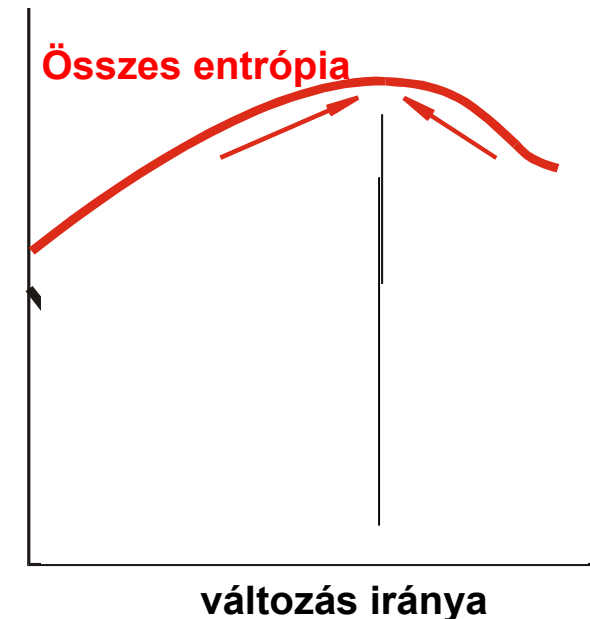
TD II. főtétele: Ha egy elszigetelt rendszerben spontán folyamat játszódik le, az entrópia nő. Az egyensúlyt az entrópia maximuma jelenti.

Nem elszigetelt rendszerben

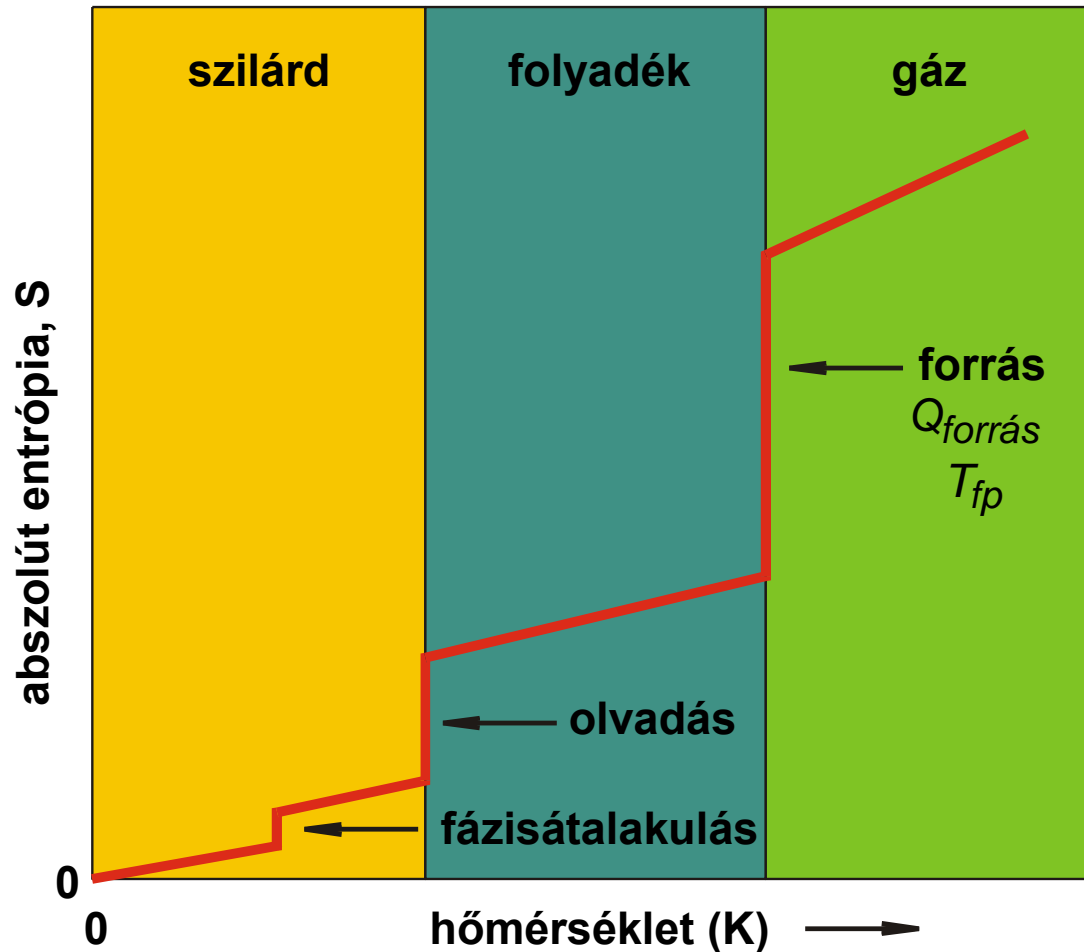
$$\Delta S_{rendszer} + \Delta S_{környezet} \geq 0$$

Egy folyamat teljes entrópia változása tehát:

$$\Delta S_{teljes} = \Delta S_{rendszer} + \Delta S_{környezet}$$



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
(TD III. főtétele).**

$$S(0) \equiv 0$$

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

Párolgási entrópia értékek a normál forrásponton

	$\Delta S(\text{pár}), \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
bróm	88,6
benzol	87,2
széntetraklorid	85,9
ciklohexán	85,1
kénhidrogén	87,9
ammónia	97,4
víz	109,1
higany	94,2

nyomásfüggő

standard moláris entrópia standard nyomás (1 bar = 100000Pa=0,986 atm)

A SZABADentalpia

KINYERHETŐ-E A RENDSZER teljes ENTALPIÁJA?

$$H - TS \equiv G \quad \text{szabadentalpia}$$

teljes tárolt energia

molekulák véletlenszerű
mozgása által tárolt energia

A szabadentalpia állapotfüggvény

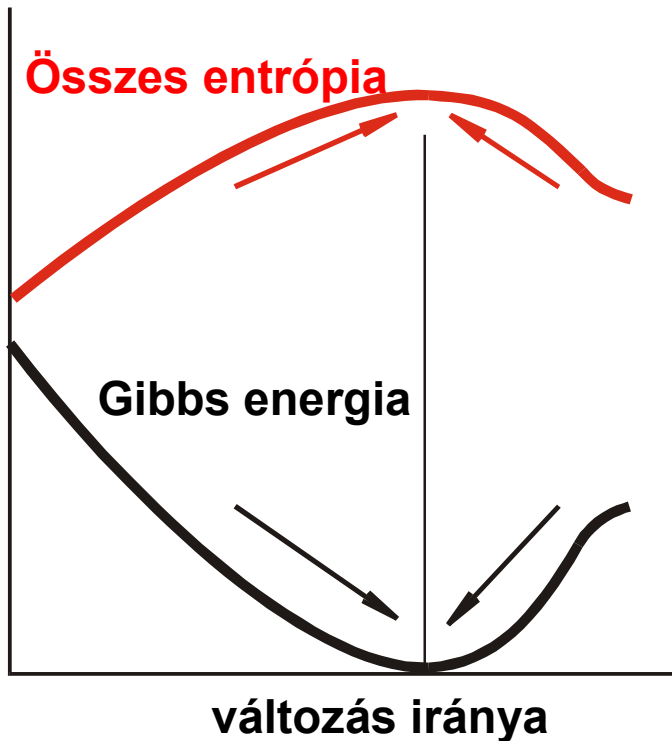
A szabadentalpia extenzív mennyiség

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$dG = Vdp - SdT$$

A szabadentalpia változása

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



Ha nincsen egyéb munka,
állandó hőmérsékleten és nyomáson,
zárt rendszerben

- **spontán folyamatban csökken,**
- **egyensúlyban minimuma van.**

! Spontaneitás \neq átalakulás sebessége !

$$G_{m,\text{grafit}} - G_{m,\text{gyémánt}} = -3\text{kJ/mol}$$

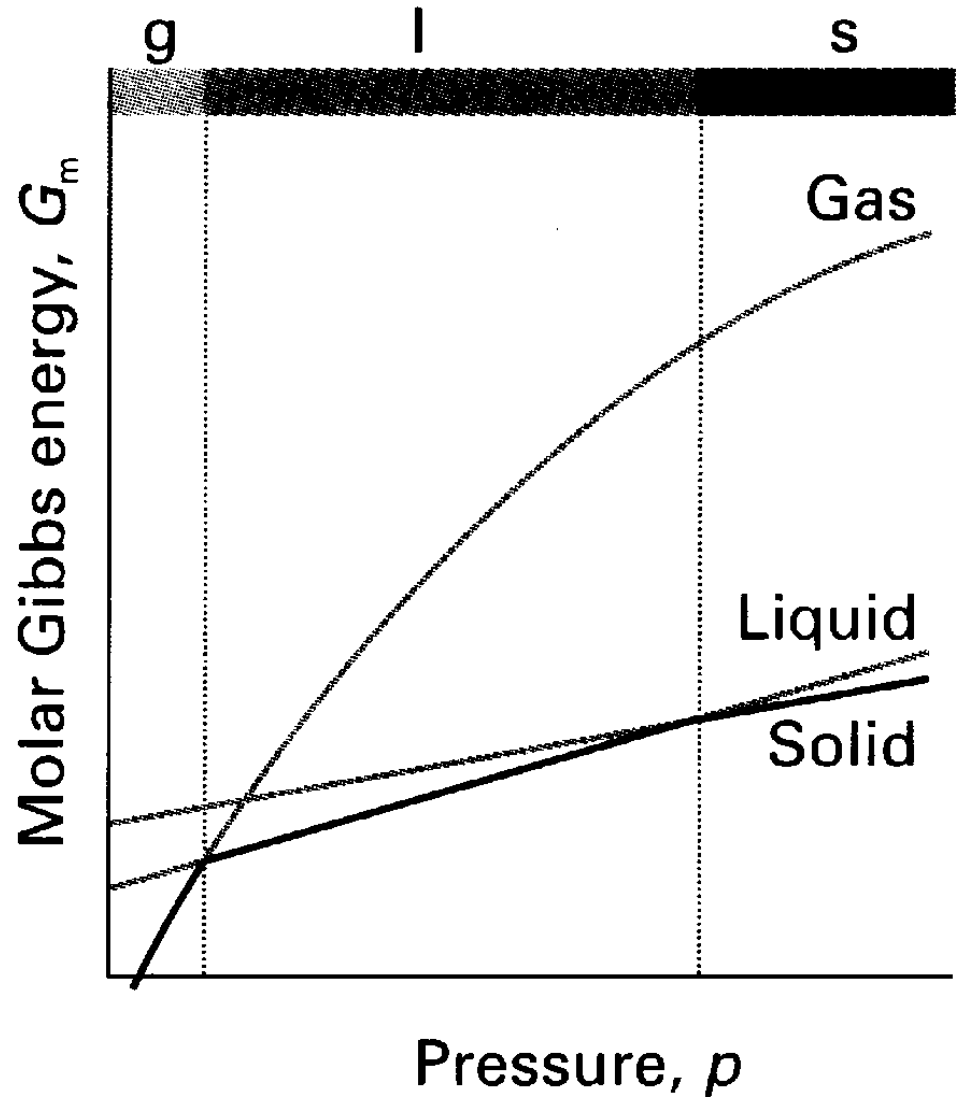
A szabadentalpia nyomásfüggése

$G(p)$ $T = \text{áll.}$

$$G = H - TS \quad H = U - pV$$

$$dG = V dp$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$



A szabadentalpia hőmérsékletfüggése

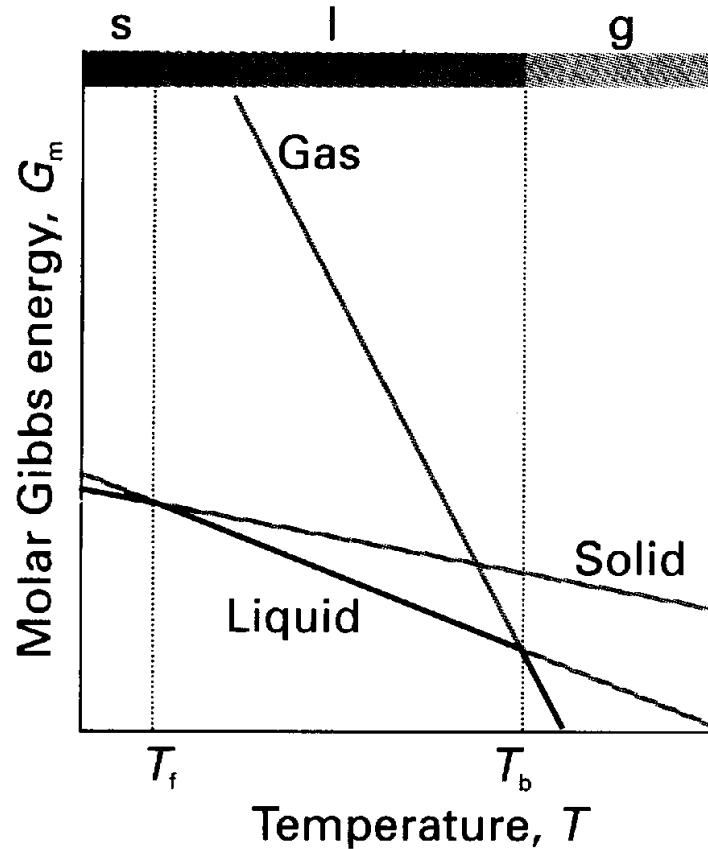
$G(T)$

$$G = H - TS \quad H = U - pV$$

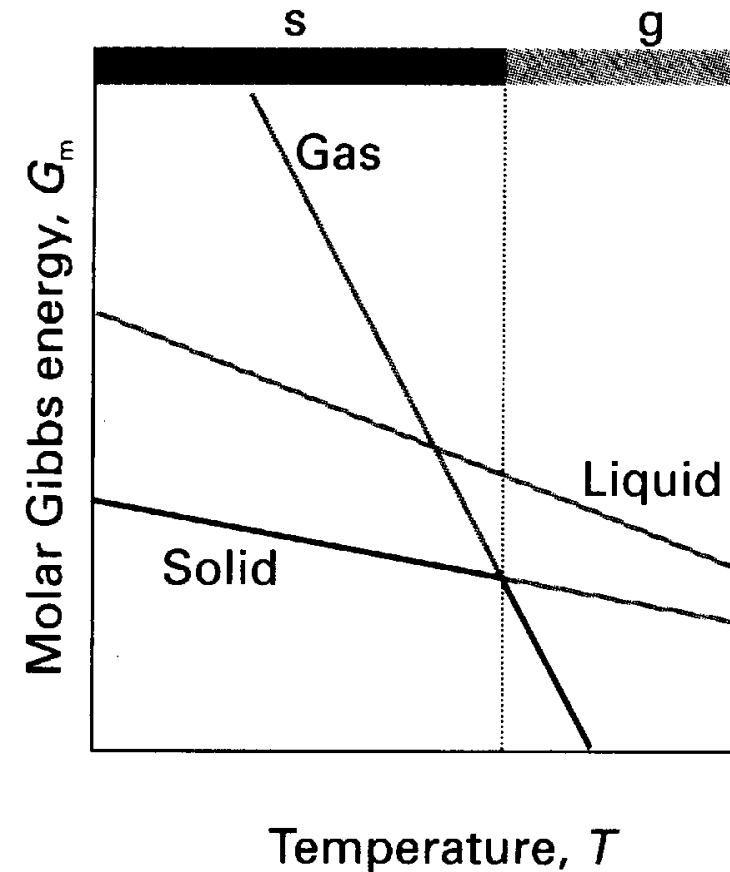
$$dG = -SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

olvadás
+
forrás

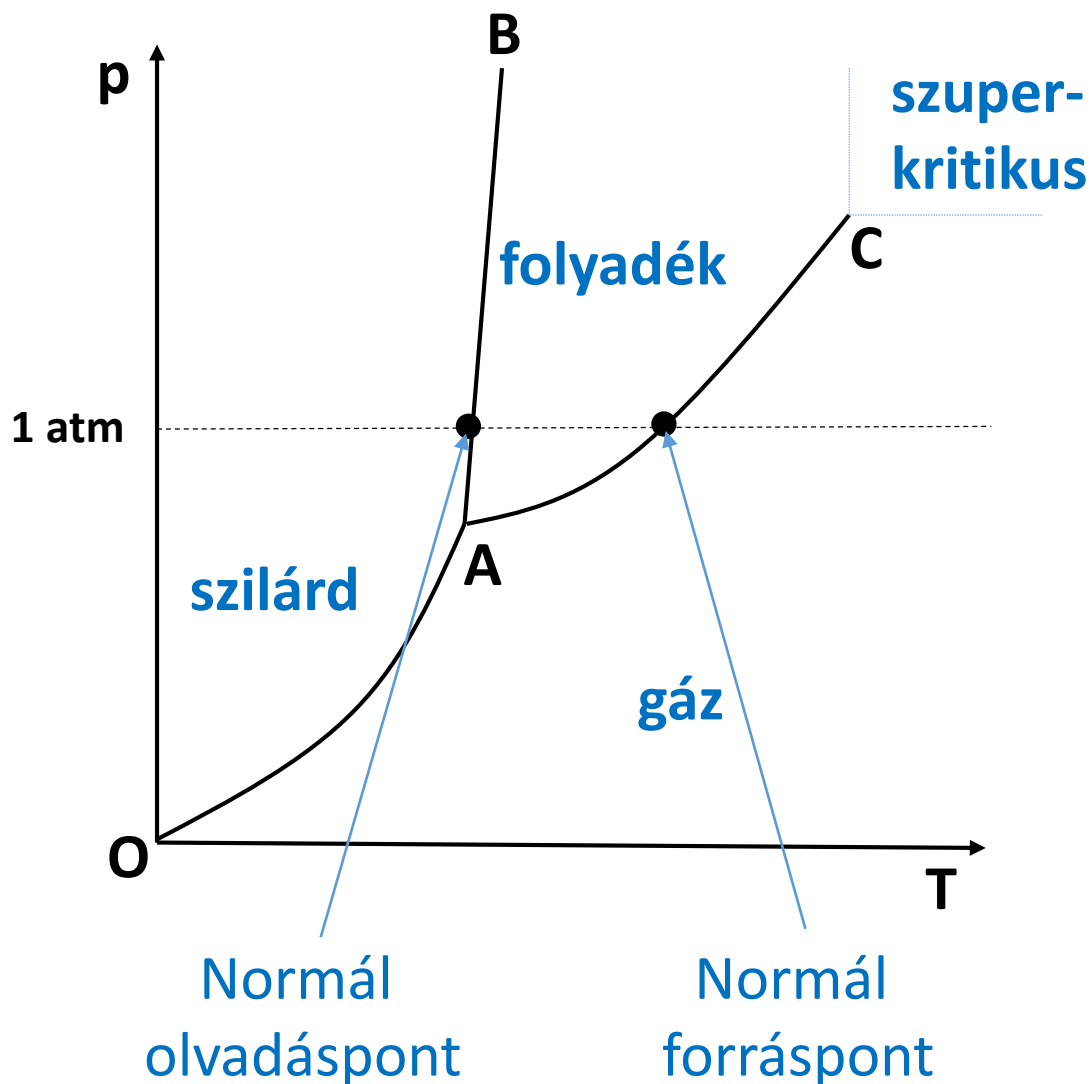


szublimáló
anyagok



Tiszta, egykomponensű anyagok fázisegyensúlya

A p-T fázisdiagram



O-A: szublimációs görbe

A-B: olvadásgörbe

A-C: tenziógörbe

A: hármaspont

C: kritikus pont

Kritikus hőmérséklet: amely fölött a gáz nem cseppfolyósítható

Kritikus nyomás: az a nyomás ami a kritikus hőmérsékleten lévő gáz cseppfolyósításához szükséges

A Gibbs-féle fáziszabály

Szabadsági fok: fázisátalakulás
bekövetkezése nélkül
függetlenül változtatható intenzív
állapothatározók száma.

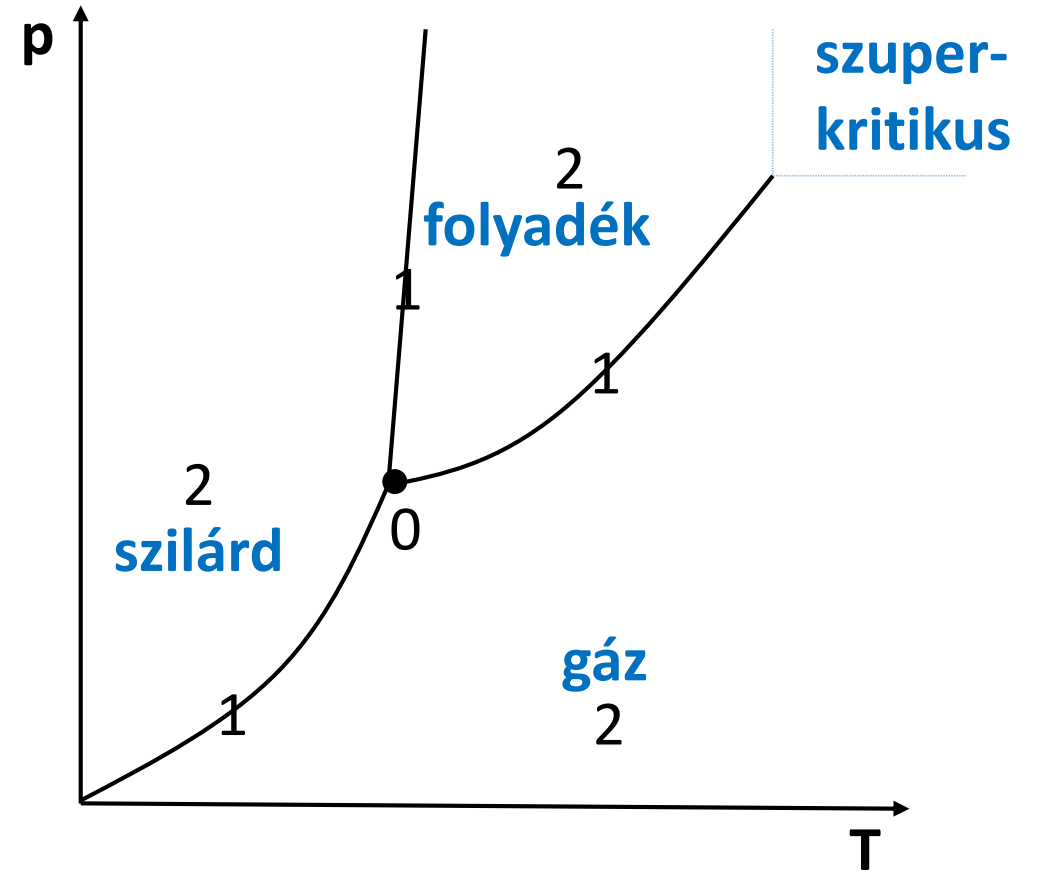
$$SZ = K - F + 2$$

F: Fázis

- homogén kémiai összetétel
- homogén fizikai szerkezet

K: Komponens

- azonos kémiai tulajdonság



A Clapeyron egyenlet

Fázisegyensúlyban

$$G_m(1) = G_m(2) \quad dG_m(1) = dG_m(2)$$

$$dG_m = V_m dp - S_m dT$$

$$V_m(1)dp - S_m(1)dT = V_m(2)dp - S_m(2)dT$$

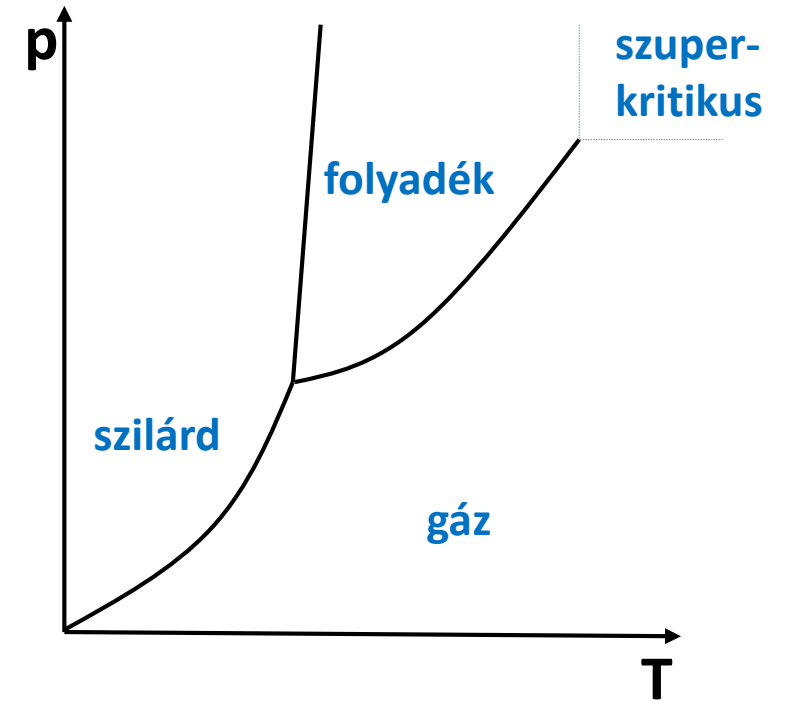
$$[S_m(2)dp - S_m(1)]dT = [V_m(2)dp - V_m(1)]dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

Mivel a fázisegyensúly izoterm, izobár folyamat

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m T}$$

Clapeyron egyenlet



$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$$

Elhanyagolás nélküli,
bármely fázisegyensúlyra.

Görbék meredekségét meghatározó tényezők

Fázisátalakulási hő

	olvadáshő, kJ mol ⁻¹	párolgáshő, kJ mol ⁻¹
aceton	5,72	29,1
ammónia	5,65	23,4
argon	1,2	6,5
benzol	9,87	30,8
etanol	4,60	43,5
hélium	0,02	0,08
higany	2,29	59,30
metán	0,94	8,2
metanol	3,16	35,3
víz	6,01	40,7

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m T}$$

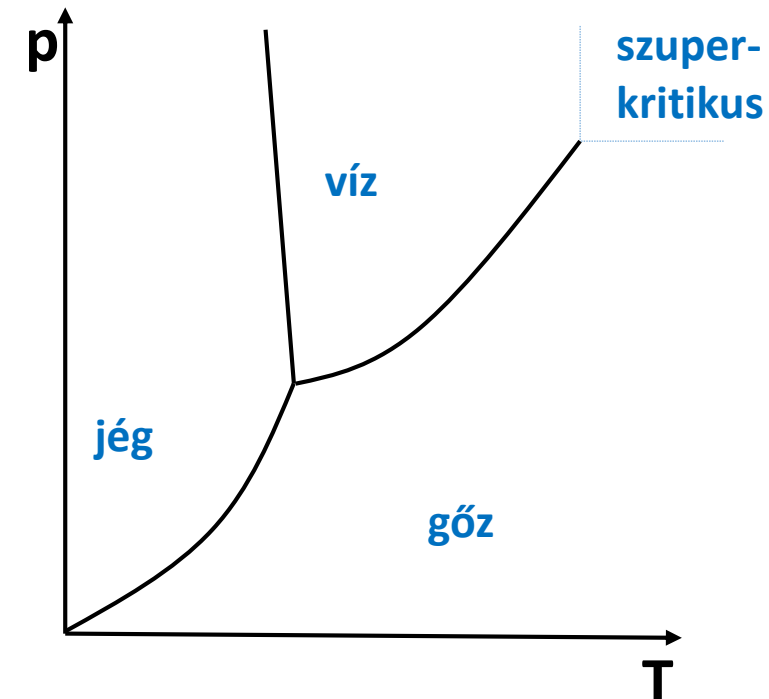
$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

Víz esetén

jég: 19,7 cm³/mol

víz: 18,0 cm³/mol

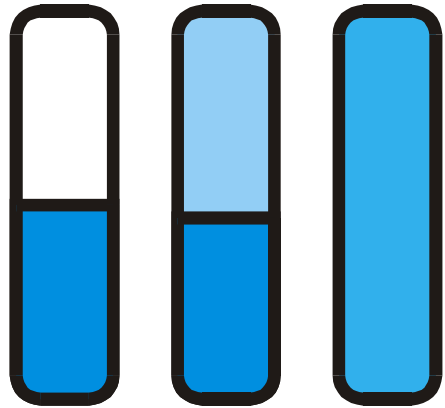
$\Delta V_m = \text{negatív!}$



Állapot: standard nyomás (100 kPa= 1 bar),
fázisátmeneti hőmérséklet

Kritikus állapot

Eltűnik a különbség folyadék és gáz között.

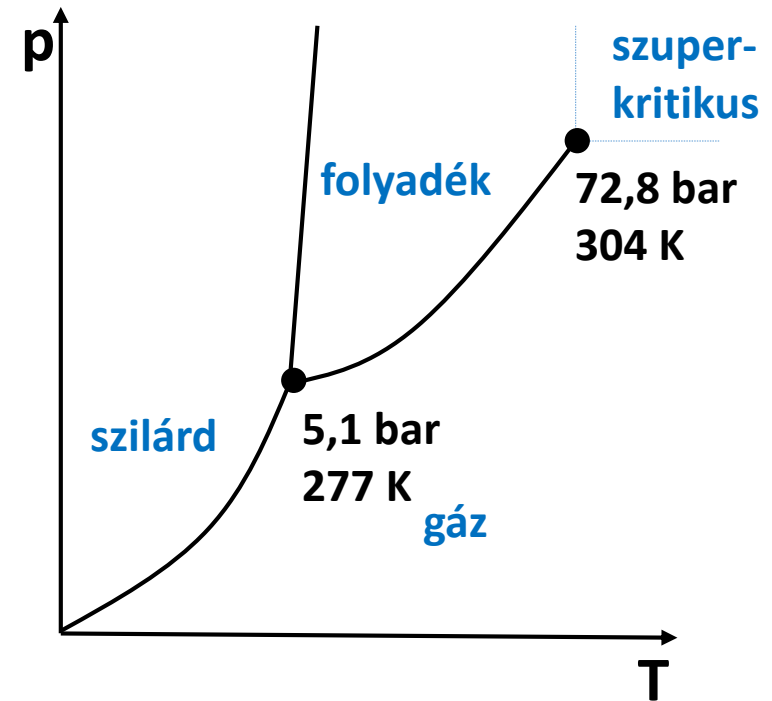


sűrűség
diffúzió
oldhatóság

$T_k < RT$ (RT: "szobahőmérséklet")
 O_2, N_2, CO, CH_4

$T_k > RT$
 CO_2, NH_3, Cl_2, C_3H_8

sc CO_2 a zöld oldószer



szuperkritikus extrakció
tipikusan: 310-330 K
80-300 bar

A Clausius-Clapeyron egyenlet

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m(\text{pár})}{\Delta V_m T} \quad \text{Clapeyron}$$

Alkalmazott közelítések

$$\Delta V_m = V_m(\text{gáz}) - V_m(\text{foly}) \cong V_m(\text{gáz}) \quad \Delta V_m(\text{gáz}) = \frac{RT}{p}$$

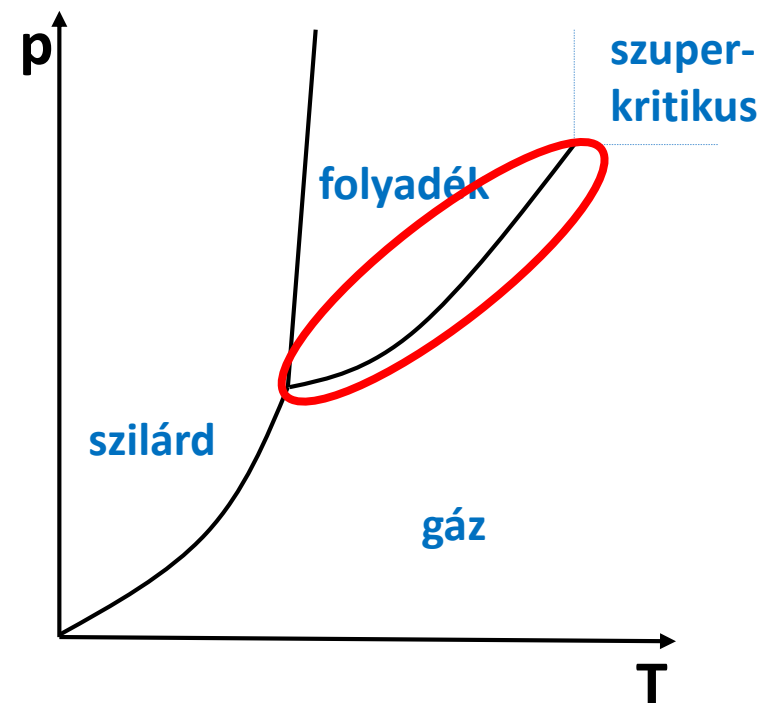
$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H'_m(\text{pár})p}{RT^2}} \quad \text{Clausius-Clapeyron}$$

Átrendezve, integrálva

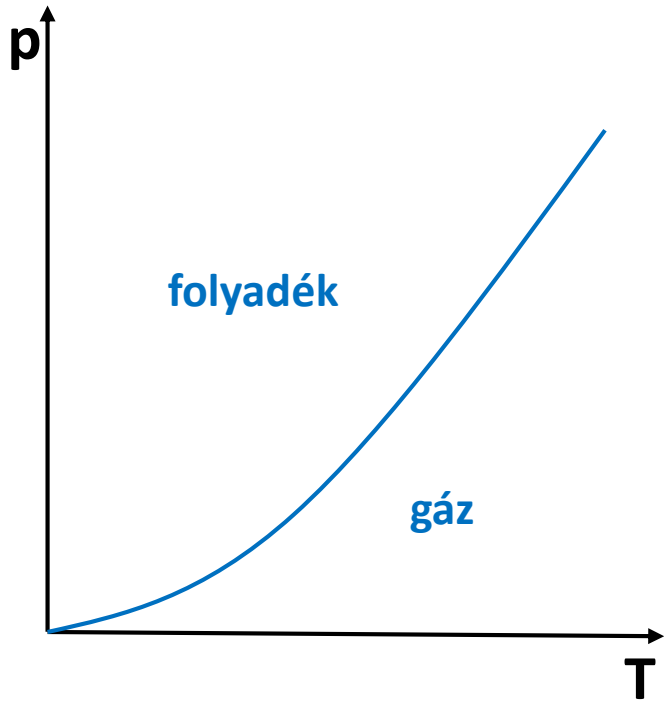
$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H'_m(\text{pár})}{RT^2} dT$$

$$\frac{dp}{p} = d \ln p \quad \frac{dT}{T^2} = -d \frac{1}{T} \quad \frac{d \frac{1}{T}}{dT} = -\frac{1}{T^2}$$

$$\boxed{\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H'_m(\text{pár})}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

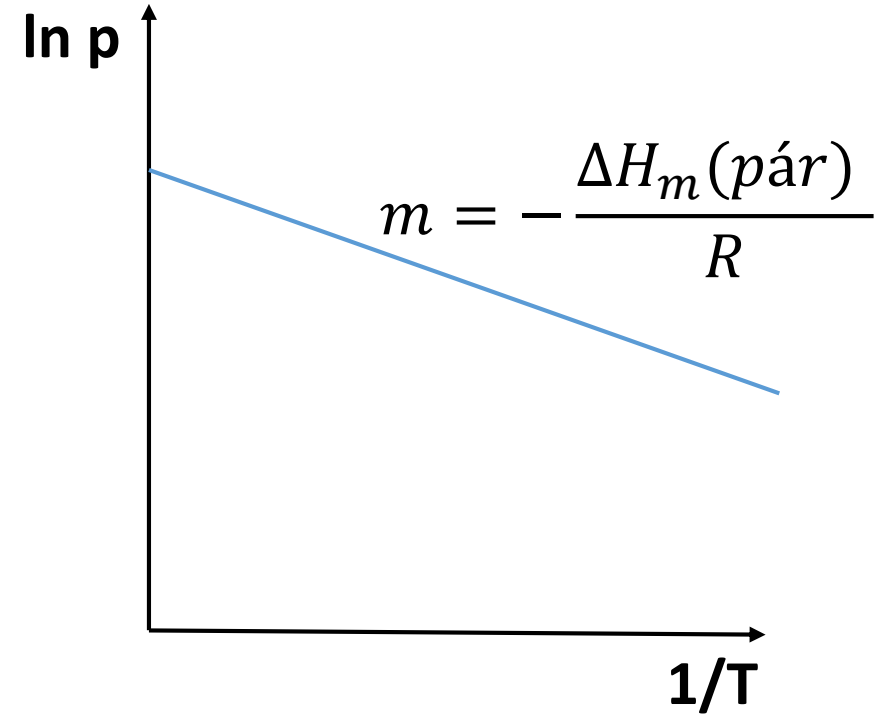


A folyadék-gáz fázisátmenet



Abszolút vs.
relatív
páratartalom

Tiszta folyadék
gőznyomása csak a
hőmérséklettől függ



Összetartozó hőmérséklet-
gőznyomás adatpárokból a
párolgáshő meghatározható