

TERMODINAMIKA

Állapotok: V, n, p, T mennyiségek jellemzik az anyag állapotát.
ezek közül csak 3 független, ezért létezik állapotegyenlet, ami összeköti őket.
pl. ideális gázra: $pV = nRT$

belső energia (U): a rendszer által „tárolt” energia.
 $U(V, n, p, T)$ általában \rightarrow az U **állapotfüggvény**
(csak a folyamat kezdeti és végállapotától függ, az útvonaltól nem).

TD I. főtétele: U -t csak **hőközléssel** és **munkavégzéssel** lehet változtatni:

$$\boxed{\Delta U = q + w}$$

q : a rendszerrel közölt hő, w : a rendszeren végzett munka

kis változások esetén gyakran használt képlet: $dU = dq + dw$

MECHANIKAI MUNKA

táguláskor a rendszer mindig a külső nyomással (ellenerővel) szemben végez munkát.

$$dw = -F \cdot dz = -p_{ex} A \cdot dz = -p_{ex} \cdot dV \quad (1)$$

ha $p = p_{ex}$: $\boxed{dw = -pdV}$

Ehhez az kell, hogy a gáz végig egyensúlyban legyen a környezettel. Ez reverzibilis folyamatok esetén teljesül. Csak ekkor használhatjuk ezt a képletet!

ha $p = const$: $w = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$

HŐ ÉS ENTALPIA

$$dU = dq + dw = dq + dw_e + dw_{exp} \quad (2)$$

ahol dw_{exp} : tágulási munka (mechanikai), dw_e : egyéb munka (pl. elektromos, stb.)

Tegyük fel, hogy $dw_e = 0$, vagyis a rendszer csak termikus és mechanikai kölcsönhatásban áll a környezetével!

ha $V = const$ (izokór) $\rightarrow dw_{exp} = 0$, $\boxed{dU = dq}$

A rendszer nem tágul, tehát nincs tágulási munka. Ekkor a közölt hő tisztán a belső energiát növeli. Azt is mondhatjuk, hogy a közölt hő mennyisége ilyenkor a belsőenergia változását adja meg.

ha viszont V szabadon változhat $\rightarrow \boxed{dU < dq}$!

vagyis ilyenkor a közölt hő egy része tágulási munkává alakul át.

entalpia (H): $\boxed{H = U + pV}$

állapotfüggvény ez is! $H(V, n, p, T)$

kis változásokra: (felhasználva (1) és (2) egyenleteket)

$$dH = dU + d(pV) = dU + V \cdot dp + p \cdot dV = dq + dw_e + (p - p_{ex})dV + Vdp,$$

ha $p = p_{ex}$ (reverzibilis) és $p = const$ (izobár): $dH = dq + dw_e$

$$dw_e = 0 \text{ esetben: } \boxed{dH = dq}$$

Állandó nyomáson tehát (vagyis amikor a rendszer szabadon tágulhat) a közölt hő az entalpia változását adja meg. Ha egy reakció ilyen körülmények között megy végbe, akkor tehát a folyamathoz tartozó entalpiaváltozást célszerű megadni.

SPONTÁN FOLYAMATOK

Mi határozza meg az irányukat?

- energiaminimumra való törekvés? - igen, de nem ez az egyetlen rendező elv!

pl. a tökéletes gáz spontán kiterjed a vákumba, miközben a belső energiája nem változik ($q = 0, w = 0$), ez az ún. Gay-Lussac kísérlet.

- mi a rendező elv tehát? - a kulcs nem az energia mennyisége, hanem eloszlása!

pl. a padlón pattogó golyó esete. A golyó egyre alacsonyabba pattan fel, mert a padlóval történő ütközés során súrlódási veszteségei vannak. Így a golyó mozgási (rendezett) energiája termikus (rendezetlen) energiává „szóródik szét”. Ellentétes irányú folyamatot, amelyben a szétszórt energia újra a golyóban összpontosulna, még nem figyeltek meg.

entrópia (S): szintén **állapotfüggvény**, $S(V, n, p, T)$

azt tudjuk róla, hogy **spontán folyamat során növekszik**. Ez a:

TD II. főtétele: $\Delta S_{total} \geq 0$

„=” ha a folyamat reverzibilis, „>” ha irreverzibilis.

$\Delta S_{total} = dS + dS'$, ahol dS a rendszer, dS' pedig a környezet entrópiaváltozása.

az entrópia TD definíciója: $dS' = \frac{dq'}{T'}$

a környezet entrópiaváltozása, ha a T' hőmérsékletű környezet dq' hőt vesz fel.

spontán folyamatokra: $\Delta S_{total} = dS + dS' \geq 0 \Rightarrow dS \geq -dS' = -\frac{dq'}{T'}$

a rendszer által felvett hő: $dq = -dq'$

ha $T = T'$ (termikus egyensúly): $-\frac{dq'}{T'} = \frac{dq}{T} \Rightarrow \boxed{dS \geq \frac{dq}{T}}$ (3)

Ez a **Clausius-féle egyenlőtlenség**, ebben már csak a rendszer adatai szerepelnek.

Az entrópia származtatható statisztikus fizikai módszerekkel is. Ekkor abból indulunk ki, hogy a rendszer egy **makroállapotát** (makroszkopikus mennyiséggel jellemezhető, pl. egy bizonyos hőmérsékletű állapotot) több **mikroállapota** (mikroszkopikusan, pl. az összes atomja pozíciójának és sebességvektorának megadásával leírható állapot) is előállíthatja. Az egy makroállapotot megvalósító mikroállapotok száma a makroállapot **termodinamikai valószínűsége**. Az összes makroállapot közül pedig az valósul meg, amelyiknek legnagyobb a termodinamikai valószínűsége. Ezek alapján egy adott makroállapot entrópiája:

$$\boxed{S = k \cdot \ln W},$$

ahol k a Boltzmann-állandó, W pedig a makroállapot termodinamikai valószínűsége.

Az ilyen módon bevezetett entrópiáról megmutatható, hogy ugyanazokkal a tulajdonságokkal rendelkezik, mint a termodinamikai entrópia.

A TD I. ÉS II. FŐTÉTELÉNEK ALKALMAZÁSA SPECIÁLIS ESETEKRE
 SZABADENERGIA ÉS SZABADENTALPIA

Mindenhol feltesszük, hogy $dw_e = 0$, és hogy $T = const$ (izoterm folyamatok).

ha $V = const$ (izokór folyamat): ekkor $dq = dU$ (ld. feljebb), ezt (3)-ba helyettesítve:

$$TdS \geq dU$$

izolált rendszerre ($dU = 0$):

$$dS_{U,V} \geq 0$$

adiabatikus (hőszigetelt) rendszerre ($dS = 0$):

$$dU_{S,V} \leq 0$$

egyéb esetben: $dU - TdS \leq 0$

(Helmholtz-féle) szabadenergia (F):

$$F = U - TS$$

kis változásokra: $dF = dU - SdT - TdS = dU - TdS$

vagyis izoterm izokór folyamatokra:

$$dF_{T,V} \leq 0$$

ha $p = const$ (izobár folyamat): ekkor $dq = dH$ (ld. feljebb),

$$TdS \geq dH$$

ha nincs hőközlés ($dH = 0$):

$$dS_{H,V} \geq 0$$

adiabatikus esetben:

$$dH_{S,V} \leq 0$$

egyébként: $dH - TdS \leq 0$

(Gibbs-féle szabadenergia, vagy) szabadentalpia (G):

$$G = H - TS$$

kis változásokra: $dG = dH - SdT - TdS = dH - TdS$

az előzőhöz hasonlóan, izoterm izobár folyamatokra:

$$dG_{T,p} \leq 0$$

A G **additív**, tehát oldatok (keverékek) esetén az egyes komponensekre összeadódik. A gyakorlatban általában nem a rendszer teljes szabadentalpiájával számolunk, hanem az egyes komponensek **moláris** (1 mol anyagra vonatkoztatott) szabadentalpiájával. Ekkor egy oldat teljes szabadentalpiáját a következőképpen kaphatjuk meg:

$$G = n_A G_A + n_B G_B, \quad (4)$$

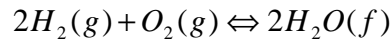
ahol G_A , G_B az A és B komponensek **moláris szabadentalpiái**, n_A és n_B pedig a mennyiségeik.

Ha megadjuk G , ΔG vagy a moláris G értékeit, a hozzájuk tartozó nyomást és hőmérsékletet is meg kell adnunk, mivel mindannyian p, T függvényei. Általában **standard hőmérsékleten és nyomáson** szokták őket megadni ($T = 298.15K$, $p = 1atm$).

Mivel a $G(p, T)$ **állapotfüggvény**, egy anyag (vagy oldat, keverék) két állapota között létezik egy jól definiált $\Delta G(p, T) = G_{vég}(p, T) - G_{kezd.}(p, T)$ **szabadentalpia-különbség**, ami számolható és mérhető is. Kémiai reakció esetén a kezdeti állapot lehet a kiindulási anyagok keveréke, végállapot pedig a termékek keveréke. Ekkor az adott **reakcióhoz tartozó szabadentalpia-különbséget** kapjuk meg.

Mérni mindig csak szabadentalpia-különbségeket tudunk, ezért szükséges egy referencia pont bevezetése (csakúgy, mint az energia esetén). Ezért a tiszta elemek szabadentalpiáját standard körülmények (p, T) mellett 0-nak vesszük.

pl. **vízképződés reakciója**, ahol 2 mol H_2 és 1 mol O_2 reakciójából 2 mol H_2O keletkezik:



$$\Delta G = G_{\text{vég}} - G_{\text{kezd.}} = 2G_m(H_2O(f)) - 2G_m(H_2(g)) - G_m(O_2(g)),$$

ahol G_m -ek a moláris szabadentalpiák. ΔG mérésével megkapható a víz moláris szabadentalpiája:

$$G_m(H_2O) = G_m(H_2) + \frac{1}{2}G_m(O_2) + \frac{1}{2}\Delta G = \frac{1}{2}\Delta G = -56.69 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

MAXIMÁLIS MUNKA

Fejtsük ki két egyensúlyi állapot közötti izobár, izoterm folyamatra dG -t:

$$dG = dH - TdS = dq + dw_e - TdS, \quad (\text{lásd entalpiánál})$$

ebből a rendszer által végzett egyéb munka: $dw'_e = -dw_e = -dG + (dq - TdS)$

A Clausius-egyenlőtlenség miatt ennek maximuma:

$$dw'_{e,\text{max}} = -dG$$

A dG tehát a rendszer által a folyamat során végezhető **maximális egyéb** (pl. elektromos, kémiai, stb.) **munkát** adja meg.

A KÉMIAI POTENCIÁL

Egy anyag kémiai potenciálja a **moláris szabadentalpiájával** egyezik meg:

$$\mu_A = G_A$$

A kémiai potenciál az anyag átalakulással járó reakcióinak (pl. kémiai reakciók, fázisátalakulások) **hajtóereje**. Ha a rendszer két szomszédos részén értéke különbözik, akkor egy **kiegyenlítő folyamat** fog elindulni.

Oldatokban a komponensek kémiai potenciálja függ a koncentrációjuktól, az alábbi módon:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A, \quad (\text{a Raoult törvényből származtatható}) \quad (5)$$

ahol $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ az A anyag **móltörtje**, μ_A^0 pedig a tiszta A kémiai potenciálja **az adott**

fázisban, standard körülmények között.

Tekintsük az alábbi reakciót: $aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$

Ha a reakció során egy kis mennyiségű A anyag elfogy ($dn_A = -a \cdot dn$), akkor közben a B is fogy, $dn_B = -b \cdot dn$ mennyiséggel. C és D mennyisége viszont $c \cdot dn$, ill. $d \cdot dn$ -nel növekszik. Kis változásokra az összetevők kémiai potenciálja nem változik.

A folyamathoz tartozó szabadentalpia-változás ekkor ((4)-ből):

$$dG = G_{m,A}dn_A + G_{m,B}dn_B + G_{m,C}dn_C + G_{m,D}dn_D = (-a\mu_A - b\mu_B + c\mu_C + d\mu_D)dn =$$

$$\Delta_r G = \frac{dG}{dn} = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT(c \ln x_C + d \ln x_D - a \ln x_A - b \ln x_B) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

az ún. **reakcióentalpia**, ahol $Q = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}$ a **reakció hányados** (felhasználtuk (5)-öt).

Egyensúly esetén $\Delta_r G = 0$, vagyis $\Delta_r G^0 = -RT \ln Q_{eq.} = -RT \ln K$, ez a **reakcióhoz tartozó**

(standard) **szabadentalpia-változás**, $K = \left(\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right)_{eq.}$ pedig a reakció **egyensúlyi állandója** az

adott hőmérsékleten.