

# Bewertung a Lichtstrahlung

Kollektive Bewegung  $\rightarrow$  Bewegung einzelner

Gelb Peter Györfy Dániel

Zona eladás + Lina Marnold

~ Quantitativ: tudomány + mérés, matematik  
Replika: gyakorlati tudás funkcionális  
dimenzió!

- Mennyiségmérés megfigyelés jelensége  $\rightarrow$  termodinamika

- Kvantummechanika

Termodinamika: Energia Jelenlét!

I. Kvantummechanika

felőre  
átírni!  
jegyzetelés  
csak

feladat: "Kvantummechanika" eladás

$$A \stackrel{Z_1}{\sim} B$$

"A átalakul B-re névvel és mértékkel"

$Z_1$  sebesség

$Z_{-1}$  visszaváltozás sebessége

dinamikus egyenlet: A előre haladás  
feladat és a visszaalakulás inverziója  
kioltsa egyenlet. Mennyiségmérés nem  
létezik semmi.

[B]

1 egy

a B reagálót egyenértékű  
standardra viszük. Ez hely és  
idő függvény, a nembevitel  
felhívása

$$\frac{[O]_{\text{egy}}}{[A]_{\text{egy}}} = K_{\text{egy}} = \frac{z_1}{z_2} \rightarrow \text{egyenértékű állapot}$$

$\Delta G$  Gibbs féle standard szabad energia

szabad energia (munkavégzés): az az energia, amely  
két állapot között felvételre, és felhasználható

Pl.: minimális, megadja csak a tevényt.

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln \frac{[O]_{\text{egy}}}{[A]_{\text{egy}}}$$

Standard: 1 atm  $T: 298 \text{ K}$   $V = 1 \text{ dm}^3$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln \frac{[O]_{\text{egy}}}{[A]_{\text{egy}}}$$

→ milyen távol van az egyensúlytól?  
Megmondja, hogy a megadott körülmények között  
milyen irányba változik

Pl.:

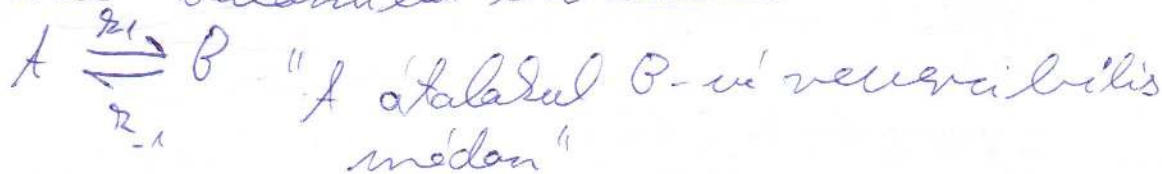
I  $\frac{[O]}{[A]} = K_{\text{egy}} \quad \Delta G = 0 \rightarrow \text{A} \times \text{egyensúlyban}$

II  $\frac{[O]}{[A]} < K_{\text{egy}} \quad \Delta G < 0 \quad \text{A} \rightarrow \text{B}$

III  $\frac{[O]}{[A]} > K_{\text{egy}} \quad \Delta G > 0 \quad \text{B} \rightarrow \text{A}$

Reakciókinetika

feladat: "valamivel len valami"



$k_1$  - sebesség

$k_{-1}$  - visszaváltozás sebessége

dinamikus egyensúly: az időnek haladása feladat és a visszaalakulás intenzitása miatt egyenlő.

Kémondópitózan ~~len~~ nem látjuk semmit

$[B]_{\text{egy}}$  - A B egyület egyensúlyi koncentrációja  
- Ez hely és idő ellen, nem változik jellemző

$$\frac{[B]_{\text{egy}}}{[A]_{\text{egy}}} = K_{\text{egy}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad ; = \text{egyensúlyi állandó}$$

$\Delta G$  - Gibbs-féle szabadenergia

szabad energia (munkavégzés): az az energia, mely  
szét lehet szétválasztani (minimálisan)  
(vagy a teljességgel)

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{[B]_{\text{egy}}}{[A]_{\text{egy}}} \right)$$

Standard állapot:

$$p = 101,325 \text{ kPa}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$V = 1 \text{ dm}^3$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln \frac{[B]_{\text{egy}}}{[A]_{\text{egy}}} \quad (3)$$

→ Kezdetben, hogy a magára került m.  
milyen irányba változik.

Pl.: I  $\frac{[B]}{[A]} = K_{\text{egy}} \quad \Delta G = 0 \Rightarrow$   $R \times$  egyensúly

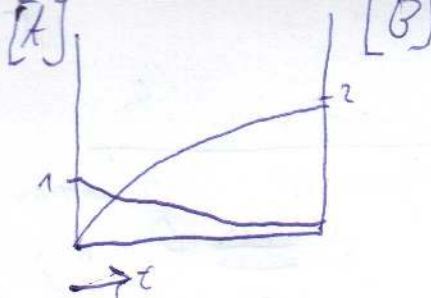
II  $\frac{[B]}{[A]} < K_{\text{egy}} \quad \Delta G < 0 \quad A \rightarrow B$

III  $\frac{[B]}{[A]} > K_{\text{egy}} \quad \Delta G > 0 \quad B \rightarrow A$

## - Reakciósebesség



$$v_1 = -\frac{d[A]}{dt} \quad v_2 = \frac{d[B]}{dt}$$



$$v = -\frac{d[A]}{3dt} = -\frac{d[B]}{4dt} = +\frac{d[C]}{5dt}$$

3 komponens

- elején
- cc időnemenkénti deriváltja
- a sztöchiometriai állandó reciproka

## Reakcióegyenlet

def.: kémiai egyenletek (Rx egyenletek a kémiai reakciók gyors kvantitatív és kvalitatív megfigyeléseire)

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \leftarrow \text{a reakció rendje}$$

↑ sebességi állandó

Első rendű: nem műközős ültörés (radioaktív bomlás)

Másadrendű: 2 négyzetes ültörés (gázok)

Harmadrendű: 3 négyzetes ültörés (nitrát)

~~2: kétféle út~~

Rx rendje nem függ a sztöchiometriai számoktól

szóval egyszerű, de nem műközős

$$v = k[A]^m[B]^n$$

Pl.: Első rendű nem is, de nem az:



De lehet másadrendű



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$$

- másadrendű A-hoz
- első rendű B-hoz
- összesen harmadrendű

2 egyrege?

$$k = -\frac{1}{[A]^2[B]} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{M}{M^2 \cdot s \cdot sec} = M^{-2} sec^{-1}$$

$\Rightarrow$  a sebességi állandó dimenziója függ a reakció rendjétől  
 $\neq$  tört nevéhez

## - Reakciómechanizmus

$\sim$  Egy modell, hogy megmagyarázzuk a reakció menetét.

Elemi reakciókhoz megmagyarázzuk a hőmérsékletfüggést

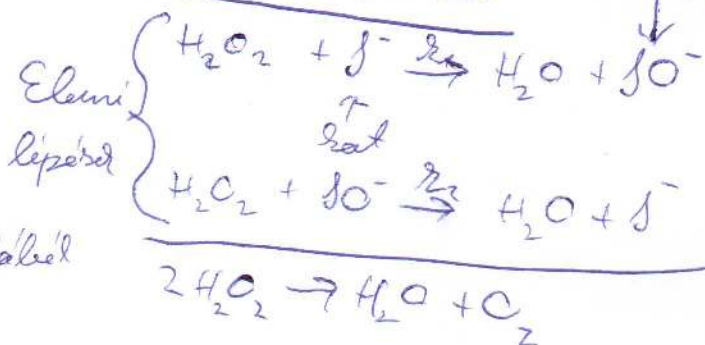
Elemi reakció az, amit gondolunk, hogy történik az ütközéskor mindig

Pl.:  $I^-$  jó katalizátor



$$V_{\text{teljes}} = k [H_2O_2][I^-]$$

## Mechanizmus



Elemi lépés esetén a mechanizmus a stöchiometriával

összevetve

$$v_1 = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1 [H_2O_2][I^-]$$

$$v_2 = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_2 [H_2O_2][IO^-]$$

## Komplex reakció esetén

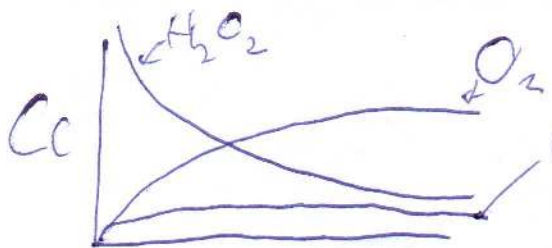
Feltételezés: sebesség meghatározó lépés  
 $\sim$  t.h. az egyik lépés lassabb, mint a másik ( $k_1 \ll k_2$ )  
 ekkor  $k_1$  lesz a meghatározó, mivel  $k_2$  nem tud gyorsabban menni.

ekkor  $v_{\text{teljes}} = v_1 = k_1 [H_2O_2][I^-]$



Steady-state feltételek szerint:

Ha az első a seb. meghat. lépés, a második  
 tényleg nem fog felhalmozódni, mivel minél rövidebb  
 időtartamú



$$\frac{d[IO^-]}{dt} \approx 0 = k_1[H_2O_2]$$

$$= k_1[H_2O_2][I^-] - k_2[IO^-][H_2O_2]$$

keletkezés                      fogyás

$$[IO^-] = \frac{k_1}{k_2} [I^-]$$



Kinematika

Egy reakció sebességének meghatározására

$$v = k [A]^m [B]^n$$

$$\log xy = \log x + \log y$$

$$\log x^a = a \log x$$

Előírás

| Időpont | $[A]_0 / \text{mol}$ | $[B]_0 / \text{mol}$ | $v_0 / \text{mol min}^{-1}$ |
|---------|----------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1       | 1                    | 5                    | 0,001                       |
| 2       | 5                    | 5                    | 0,025                       |
| 3       | 10                   | 5                    | 0,1                         |

1

1

5

0,001

2

5

5

0,025

3

10

5

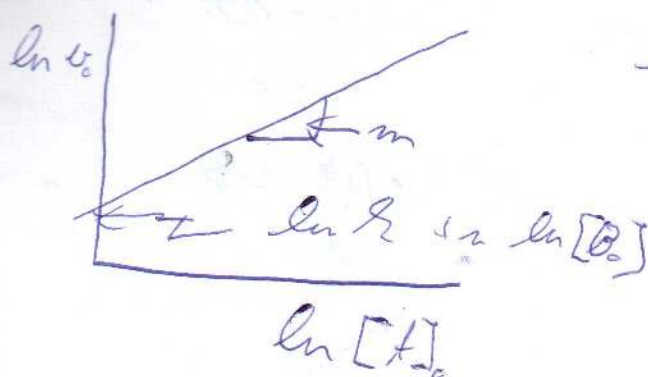
0,1

Kétszeres  
A-hoz

A laboratóriumi kísérlet mindig csak 1 paramétert változtat, a többit rögzít.

A reakció sebességének egyenletének meghatározására:

$$\ln v = \ln k + m \ln [A] + n \ln [B]$$



és egy olyan

ábra, mely

 $\ln [B]_0$  és  $\ln v_0$ -t  
ábrázoljaTehát 2 mérés sorozattal meghatározható  $k, m, n$ 

Enzimatis reakció esetén

$$v = \frac{k [E][S]}{K_m + [S]} \quad S + E \rightarrow P + E$$

Michaelis-Menten egyenlet

$$K_m \gg [S] \text{ akkor } v = \frac{k [E][S]}{K_m + [S]}$$

S-hoz  
elsősorban

fe

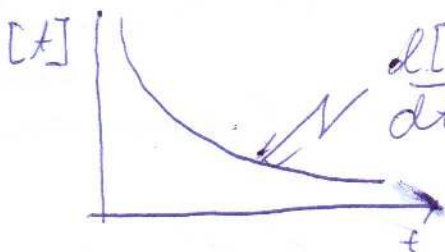
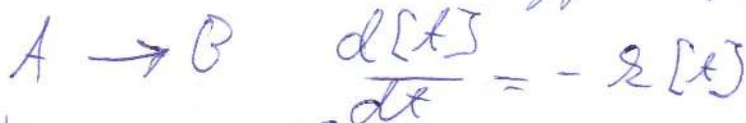
$$k_m \ll S \rightarrow S - \text{ben } C. \text{ nem változik}$$

$$v = \frac{k[E][S]}{[S]} = k \cdot [E]$$

Reakció sebesség egyenletét integrálva

- Első "nem" reakció

Kérdés: Miként változik a koncentráció az idő függvényében?



$$\int_{t_0}^t \frac{d[A]}{dt} dt = -k \int_{t_0}^t dt$$

$$\ln[A] \Big|_{t_0}^t = -kt \Big|_{t_0}^t$$

$$\ln[t] - \ln[t_0] = -kt$$

$$\ln \frac{[t]}{[t_0]} = -kt$$

$$\ln[t] = \ln[t_0] - kt$$



$$\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-kt}$$

$$[A] = [A_0] e^{-kt}$$

Egy "első" reakció

Leírásához 1. paraméterre, k-ra van szükség

re<sup>-1</sup> & rehersejoll.

rec  $\tau = \frac{1}{\lambda}$  relaxációs idő

Fizika

λ csatlakoztatás

$\tau = \frac{1}{\lambda}$  időtartam

rec  $\tau_{1/2}$

Felcsúszási idő

Felcsúszási idő

$n = \frac{n_0}{2}$

$\tau_{1/2}$

ha  $t = \tau_{1/2}$

$\frac{n_0}{2} = n_0 \cdot e^{-\tau_{1/2}/\tau}$

$\frac{1}{2} = e^{-\tau_{1/2}/\tau}$

$\Rightarrow 2 = e^{\tau_{1/2}/\tau}$

$\ln 2 = 0.693 = \tau_{1/2}/\tau$

$\tau_{1/2} = 0.693 \tau$

$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}$

2. rendű R<sub>x</sub>

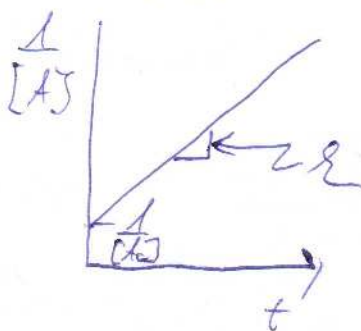


$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

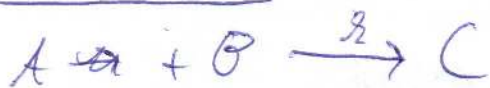
$-\int \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int dt$

$+\left[\frac{1}{[A]}\right]_{[A]_0}^{[A]} = k t$

$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$

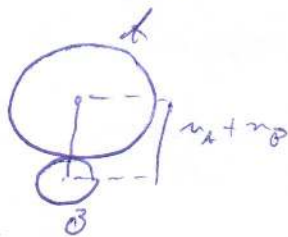
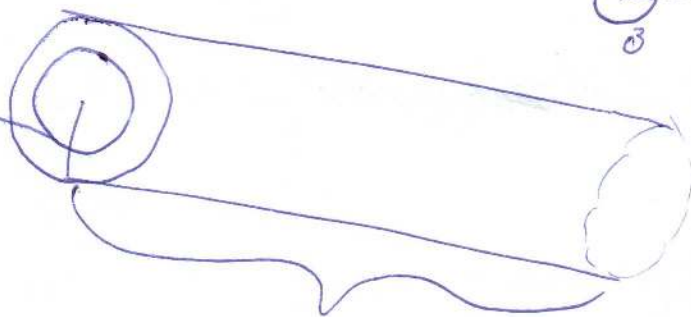


Amhenius R, selv. elen 1889



ff

$v_A + v_B$



$v_A$  (Morgin) release

te ütlöüred noma loll t eredi

$$Z = \pi (v_A + v_B)^2 \cdot v_A \cdot [B]$$

a henger  
temperatura

te öltres ütlöüred noma

$$Z = \pi (v_A + v_B)^2 \cdot v_A \cdot [A][B]$$

ff, fogg a neakü release a hémérüed  
relativ release

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T = \gamma \quad v = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

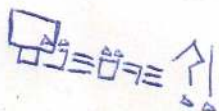
a morgin energi

Bolcanoni állad

$$v_{rel} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{medüdel fogg}$$

$$Z = \pi (v_A + v_B)^2 \left[ \frac{8 k_B T}{\pi \cdot \mu} \right]^{1/2} [A][B]$$



Ha az arányos illeszkedik, az a nullátér  
 (X) — "költség" igen, akkor  
 nem minden ütközés  
 vezet eredményre

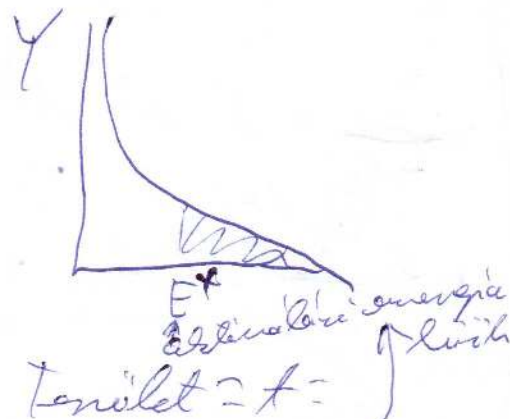
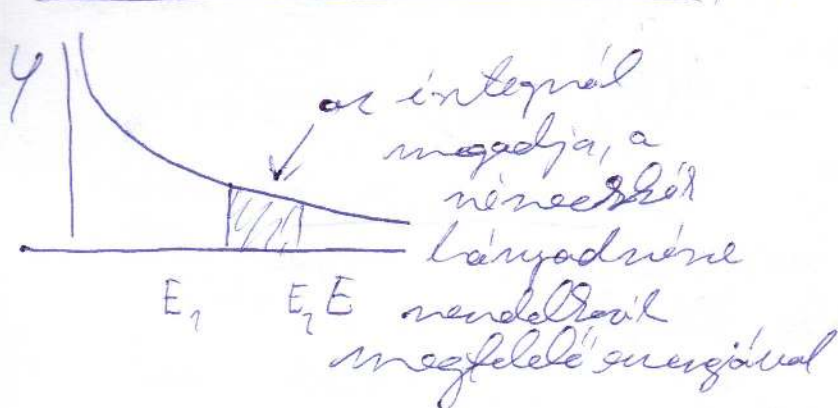
Az eredményes ütközés valószínűsége  $P$   
 $0,1 < P < 1$

Szükséges még, hogy elég energia legyen  
 az ütközésnek (aktivációs energia)  $E_a$  a  
 mozgási (kinetikus) energiáknak van jón.  
 A minőségi kinetikus energiák hőmérséklet-  
 függő (innen ered a Maxwell hőmérséklet-  
 függés)

Reakció:

1. ütközés
2. orientáció
3. energia

Aktiválási energia ( $E^*$ ) Maxwell



$$= \int_{E_1}^{E_2} y dE = \frac{n(E_2 - n(E_1))}{N}$$

Maxwell  $\rightarrow y = \frac{1}{RT} \cdot e^{-E/RT}$

$$\int_{E^*}^{E_{\infty}} y dE = \int_{E^*}^{E_{\infty}} \frac{1}{RT} e^{-E/RT} dE$$

$$= -e^{-E/RT} \Big|_{E^*}^{E_{\infty}} = e^{-E^*/RT}$$

$$-E/RT \Big|_{E^*}^{E_{\infty}} = \left( e^{-\infty} = 0 \right)$$

$$\frac{1}{RT} = \frac{1}{RT}$$

$$v = \Pi (n_A + n_B)^2 \left[ \frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} \cdot p \cdot e^{-E^*/RT} \cdot [A][B]$$

Tapentlatati egyenlet:

$$v = k [A][B]$$

↑  
statentikus  
fűtési megközelítés

$$k = \Pi (n_A + n_B)^2 \left[ \frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} p \cdot e^{-E^*/RT}$$

a reakciósebesség a hőmérséklettel  
gyökösen és exponenciálisan függ

Arrhenius - vizsgálódás

1 2 k értéket egy nehezebb  
megközelítés.

Ha tudom a névismert  $E^*$  értéket  $p$ -t

$$A = A' + 1/2$$

$$A' = \Pi (n_A + n_B)^2 \left[ \frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} p$$

$$\frac{k}{T^{1/2}} = A' e^{-E^*/RT} \quad \ln \left( \frac{k}{T^{1/2}} \right) = - \frac{E^*}{R} + \ln A'$$

• ~~Ha~~ <sup>Ha</sup> tudom a reakció sebességét  
hőm. függését

• Számítható  $p$  és  $E^*$

Arrhenius - állandó:  $\Pi (n_A + n_B)^2 \left[ \frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} p$

Kinematika

Célja: egy reakció rendjének meghatározása



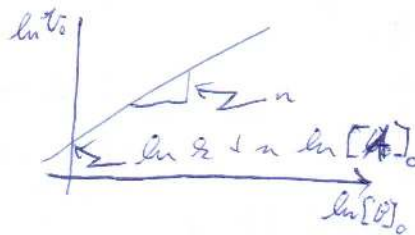
$$\log xy = \log x + \log y$$

$$\log x^a = a \log x$$

Vizsgálat

| Sémaművelet | $[B]_0 / \text{mol/l}$ | $t_0 / [A]_0 / \text{min}$ | $v_c / \text{mol/l min}$ |
|-------------|------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1           | 5                      | 1                          | 0,001                    |
| 2           | 5                      | 5                          | 0,025                    |
| 3           | 5                      | 10                         | 0,1                      |

1) A laborvizsgálatban mindig négyzetűk a paramétereket, és csak az egyiket változtatjuk  $t$ -ben  
 - A reakció ~~rendjének~~ rendjének meghatározása egyenlettel:  
 $\ln v = \ln k + m \ln [A] + n \ln [B]$



Tekintettel a mérési eredmények meghatározására  $k, m, n$

- Enzimatis reakció esetén



Michaelis-Menten egyenlet

• Tpl.  $K_m \gg S$

akkor  $v = \frac{k[E][S]}{K_m} \leftarrow S$ -ben elsőrendű

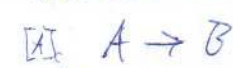
• Tpl.  $S \ll K_m$

akkor  $v = \frac{k[E]}{K_m} \leftarrow S$ -ben nulladrendű

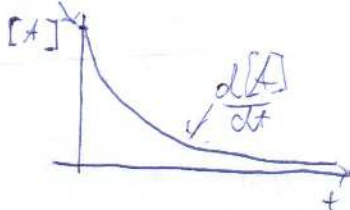
— Reakciósebességi egyenletet integrálva

• Első rendű reakció

Kérdés: Milyen változik a koncentráció az idő függvényében?



$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

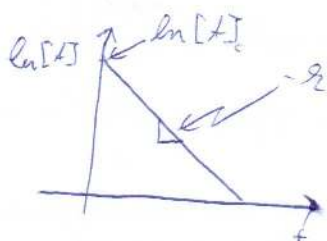


$$\int_{[A]_0}^t \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad \ln[A] \Big|_{[A]_0}^t = -kt \Big|_0^t$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \rightarrow \boxed{[A] = [A]_0 e^{-kt}}$$



Egy elsőrendű reakció leírásához egy paraméterre,  $k$ -ra van szükség.



Kémia

sec

$k$  sebességi állandó

sec

$\tau = \frac{1}{k}$  relaxációs idő

sec

$\tau_{1/2}$  felbontási idő ( $\tau/2$ )

Fizika

$\lambda$  bomlási állandó

$\tau = \frac{1}{\lambda}$  élettartam

-11-

Felbontási idő

$$n = \frac{n_0}{2} \rightarrow t = \tau_{1/2}$$

$$\text{ha } t = \tau_{1/2} \quad \frac{n_0}{2} = n_0 \cdot e^{-\tau_{1/2}/\tau}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-\tau_{1/2}/\tau} \rightarrow 2 = e^{\tau_{1/2}/\tau}$$

$$\ln 2 = \frac{\tau_{1/2}}{\tau}$$

$$\tau_{1/2} = 0,693 \tau$$

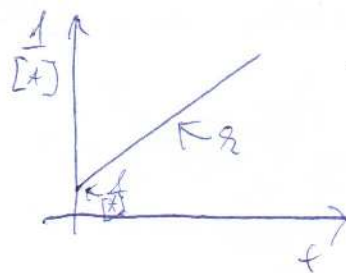
• Másodrendű reakció



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

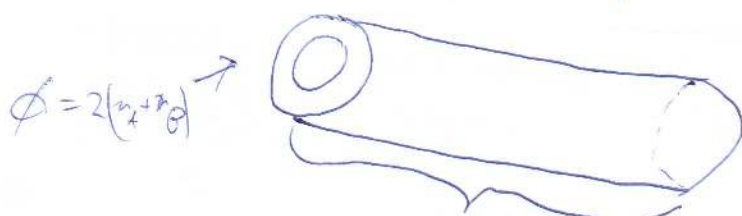
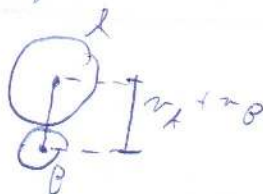
$$-\int_{[A]_0}^t \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\left| \begin{aligned} \frac{1}{[A]} \Big|_{[A]_0}^t &= kt \Big|_0^t \\ \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} &= kt \end{aligned} \right.$$



(Arrhenius) - reakció sebesség elmélete 1889

2. levezetés



$v_A$  - átlagos sebesség

• Az ütközések száma ldl. t. alatt

$$Z = \underbrace{\pi(r_A + r_B)^2 \cdot v_A}_{\text{1 henger térfogata}} \cdot [B]$$

• Összes ütközések száma

$$Z = \pi(r_A + r_B)^2 v_A [A][B] \leftarrow \text{ütközések száma/sec}$$

• Hogy függ a reakció sebessége a hőmérséklettől?

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

↑  
mozgási energia      ↑  
Boltzmann állandó

$$v_{rel} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{redukált tömeg}$$

$$Z = \pi(r_A + r_B)^2 \left[ \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} [A][B]$$

• Orientáció

tfh az egyik leg. néz ki:



• A reakcióképes ütközés valószínűsége  $P$ .  $0 < P \leq 1$

↓  
nem minden ütközés vezet eredményre

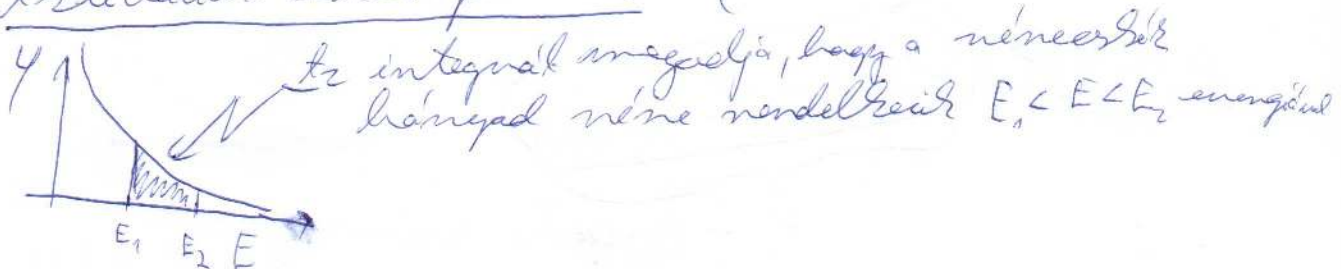
• Átkelési energia

Szükséges, hogy elég nagy energia legyen az ütközésben (átkelési energia) és mozgási (kin.) energiaként van jelen (megnyitja az energiát nemcsak gyengébbé nemcsak). A nemcsak energiája hőmérséklettől függ.

$R_x$  - hez három dolog kell:

1. titerelés
2. orientáció
3. energia

- aktivációs energia ( $E^*$ ) (Maxwell)



(2)

Maxwell:  $Y = \frac{1}{RT} \cdot e^{-E/RT}$   $(e^{-\infty} = 0)$

$$\int_{E_1}^{E_2} Y dE = \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{RT} e^{-E/RT} dE = -e^{-E/RT} \Big|_{E_1}^{E_2} = e^{-E_1/RT} - e^{-E_2/RT}$$

$$v = N (v_x + v_0)^2 \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot p \cdot e^{-E_x/RT} \cdot [A][O] \quad \leftarrow \text{statistikus} \text{ lineáris megközelítés}$$

Tapantási egyenlet

$$v = k [A]^m [O]^n$$

$$\text{Teljes } k = N (v_x + v_0)^2 \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} p \cdot e^{-\frac{E_x}{RT}}$$

a reakció sebességi állandó a hőmérséklettel gyökösen és exponenciálisan is függ.

Arrhenius

Vizsgálatok

$T$   
 $\vdots$   
 $\vdots$   
 $\vdots$

$k$  értéket egy reakcióban megmértem.  
Ki tudom-e meghatározni  $E^*$ -at és  $p$ -t?

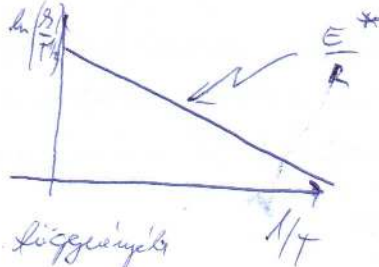
Ha: Arrhenius-állandó

$$k = N (v_x + v_0)^2 \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} p$$

$$T^{1/2} k = k' \rightarrow k' = N (v_x + v_0)^2 \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right) p$$

$$\frac{k}{T^{1/2}} = k' e^{-E^*/RT} \ln \left( \frac{k}{T^{1/2}} \right)$$

reakció  
rel. a hőm. függvények



Alkohol reakció sebességi elmélet

Eyring - 1925

Reakcióprofil

Van't Hoff ábrák

Kémiai potenciál

Költséghatár analízis

Gibbs - Duhamel egy.

Állomány

Reakciók sebességi:

- A névleges sebesség
- Megfelelő orientáció
- Aktiválási energia

Előző levetített a reakció

Eyring (1925) bevezette az elméletet:



Állított komplex

Reakció sebességi elmélet

Pl.:  $A + B \rightleftharpoons C$  (← transzmisszió feltevése)

termodinamika  
egyensúly  
dinamika  
költséghatár



egyensúly

irreverzibilis

Quasi  
egyensúly

Feltesztés nem kell időt elvárás

$A + B \rightleftharpoons AB^*$  egyensúlyra feltehető

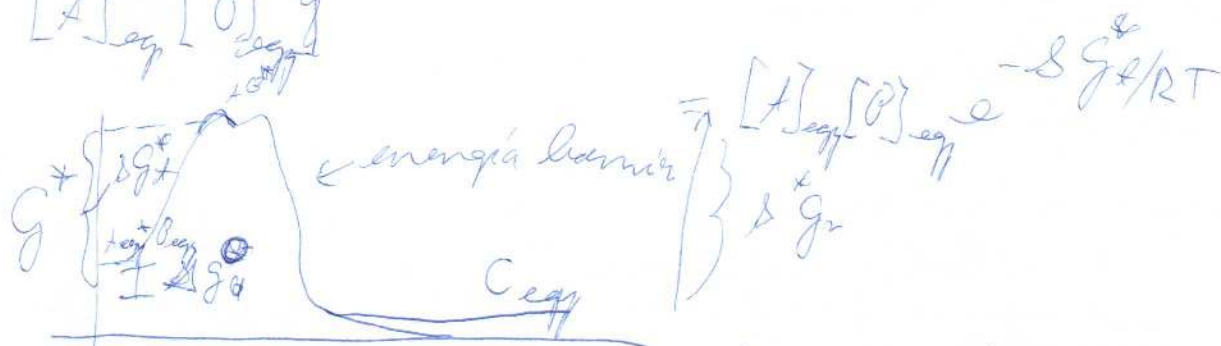
$$K_{eq} = \frac{[AB^*]}{[A][B]}$$

$$[AB^*] = K_{eq} [A][B]$$

$$\Delta G_f^\circ = -R T \ln K_{eq}^\circ$$

(for - előre néző)

$$\frac{[XO^\circ]_{eq}}{[A]_{eq} [B]_{eq}} = e^{-\Delta G_f^\circ / RT} \Rightarrow [XO^\circ]_{eq} = [A]_{eq} [B]_{eq} e^{-\Delta G_f^\circ / RT}$$



$R_x$  koordináta (az az út, ahol, mely  
az egyike a folyamat  
0. mérése útján)

dinamikus egyensúly  
u. a. egyensúlyi állapot  
mindkét irány

Minden egyensúlyi állapot dinamikus, "folyamatos"  
→ mindkét irány

$$R_0 T = h \nu \quad \nu = \frac{R_0}{h} T$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ - \Delta G_r^\circ$$

$$K_{eq}^\circ = e^{-(\Delta G_f^\circ - \Delta G_r^\circ) / RT}$$

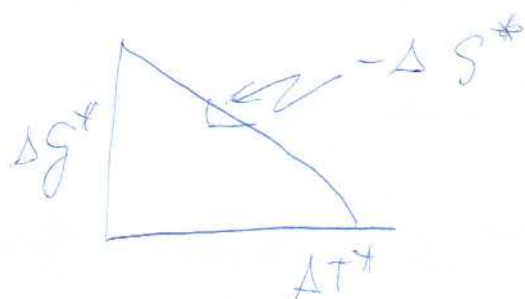
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

entalpia + entropia

elvi sebesség határ, amint az teljes egyensúly  
megtörténik

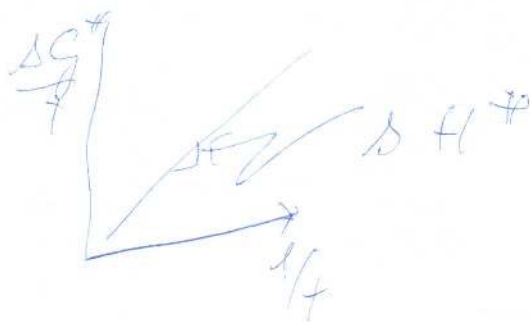
$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$$

$$\frac{\partial (\Delta G^*)}{\partial T} = 0 - \Delta S^*$$

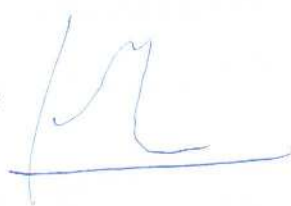


- Van 't Hoff ábrázolás

$$\frac{\partial (\Delta G^*/T)}{\partial (1/T)} = \Delta H^*$$



A hőmérséklet emelkedése  
a gázok sebessége, minősége  
változik, és a reakció sebessége  
megváltozik.



$k_1$  - az az aktiválási energiájú  
reakció seb.

Ez eddig jó, de a tértől

kegyetlen rossz, hogy adataink alapján



← Adataink alapján a reakció  
encounter - találkozás

Egy négyzetes 200-nem ütközés a találkozás,  
amire a legkisebb sebesség. Először van négyzetes, hogy  
a komponensek sebessége, itt körülbelül 200-nem  
ütközés.

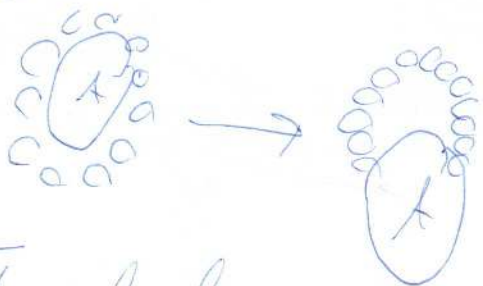
Korábban a reakció sebessége a reakció sebessége

- Vin nemese:
- hőmérséklet
  - töltéses részecskék
  - reagensek nagysága

+ lemeztől szilárdtransz, állandósítók, és  
 víz ——— ( ——— 70

2. Ezzel minden töltéssel leghatékonyabb feladat  
 70-200 kV

Oldalról termodinamika



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

$\Delta G$ : Gibbs-féle szabadenergia

[A szabadenergiát nem tudom mérni, de az állapotok közötti különbséget]

$\Delta G = G_{\text{vég}} - G_{\text{kezdet}}$   
 mérhető mérnem a  $\Delta G$ -t (1 molnyi mennyiségűt lehet)

→ Standard állapot: 1 bar, 1 molnyi mennyiségűt lehet

$G_{298, 1 \text{ atm}}$

→ 1 bar, 1 molnyi mennyiségűt lehet

Standard szabadenergia

Ugy definiáljuk a 0 állapotot, hogy  
 tényleg eleve ez a 0 állapot legyen

Gibbs-féle szabadenergia 0. (Állapotok!)

$$\bar{G}_{298}^{\circ} \text{H}_2(\text{g}) = 0$$

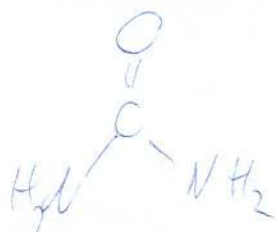
$$\bar{G}_{298}^{\circ} \text{O}_2(\text{g}) = 0$$

$$\bar{G}_{298}^{\circ} \text{C (grafit)} = 0$$

$$\Delta G_{\text{repcóder}} \text{H}_2\text{O} (\#) = G_{298} \text{H}_2\text{O} (\#) - G_{298} \text{H}_2(g) - \frac{1}{2} G_{298} \text{O}_2(g)$$

$$= -56,65 \text{ kcal/mol}$$

Urea (karbamid)



$$\Delta G_{298}^{\circ} \text{urea (sz)} = -47,12 \text{ kcal/mol}$$

Ha ureát alkant mérjük  $\rightarrow$  H-bólak

~~Erre nem~~ Ezt nem tudjuk len a urea  
len a mérési körülmény, csak együttesen  
van értelme

// 1 - oldóanyag 2 - urea //

Urea oldat

maximális energiája  $G$

Is tud, vagy ureát oldat. Is tud

$$\Delta G = \underbrace{\left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}}_{\text{víz}} \cdot dn_1 + \underbrace{\left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1}}_{\text{aldósz}}$$

2 potenciál derivált:

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$$

víz kémiai potenciálja

$$\mu_2 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1}$$

urea kémiai potenciálja

Pl.: Nem lehetünk fel a határérték és  
 An, ment a ténylegesen a. potenciális  
 helytől

Stabilitásról jellemezés, annál  
 (1) normális

extensív: számérték ~ arányosság, tényleg

intenzív: hőmérséklet, nyomás

" & Bifurkációk nem nemzáró intenzív  
 mennyiségű, ment nem elég állapota //

Minden extenzív mennyiség konvergenst-  
 ható intenzív energiára.

& Révisei potenciál:  $ext \rightarrow int$   
 $révisei(int) = \frac{tényleg}{tel.}$

Kétféle potenciális denzitás?

potenciális helyi arányosság (pl. víz-állapot)  
 helyi arányosság  
 helyi arányosság

Kétféle

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad \text{additívitási szabály}$$

$\mu$  az önmérettel függ, nem a mennyiség fel

Kétféle

$V_1$  és  $V_2$  vna

↳ szabadenergia váltakoz

$$\left. \begin{aligned} dG &= \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \\ dG' &= \mu_1 dn_1' + \mu_2 dn_2' \end{aligned} \right\} \text{ism. számok}$$

örv. kell adni  
 ↳ integrál

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

additívitási

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2$$

$$\ominus dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

$$\text{Gibbs-Duhem} \quad 0 = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2$$

egyenlet  
összerendezve  
alatt anyag kémiai potenciálja között

2 fontos egyenlet: - additívviselési szabály  
- Gibbs-Duhem

$$d\mu_2 = - \left( \frac{n_1}{n_2} \right) d\mu_1$$

$$\int_{\mu_2^c}^{\mu_2} d\mu_2 = - \int_{\mu_1^c}^{\mu_1} \frac{n_1}{n_2} d\mu_1 \Rightarrow \mu_2 - \mu_2^c = - \int_{\mu_1^c}^{\mu_1} \frac{n_1}{n_2} d\mu_1$$

integrálás  
állandó  
(mennyiség  
identitás)

Termodinamikai ábrák alát írták

$$\mu_i = \mu_i^c + RT \ln x_i \quad \text{Raoult egyenlet}$$

↑  
tiszta állapot  
már

$x_i$  = mólfrakció



$$\frac{d\mu_i}{dx_i} = \frac{d\mu_i^c}{dx_i} + R T \ln x_i \Rightarrow \frac{d\mu_i}{dx_i} = C + RT \frac{1}{x_i}$$

Hölterit de

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1}{x_2}$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$dx_1 + dx_2 = 0$$

$$\Downarrow$$
$$\boxed{dx_1 = -dx_2}$$

Behältervolumen  $\alpha$  integriert  $G_1 - D$  äquivalent

$$\mu_2 = \mu_2^c - R + \int \frac{1}{x_2} d\frac{x_1}{x_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \mu_2 = \mu_2^c - R + \int \frac{dx_1}{x_2} \Rightarrow \mu_2 = \mu_2^c + R + \ln \frac{x_1}{x_2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_2 = \mu_2^c + R + \ln x_2}$$

per nem enlig, ac ~~af~~ ~~for~~ ~~nu~~ a tinta ~~area~~  
dom. pot-jd.

Grad arda enuiny,  $\ln x_1 \approx 0$  de  
a tändig ablatra extrapolat

Kémiai potenciál

Ábrázolás a  
Ártízelési állandó  $\gamma$

Összeírás leírás

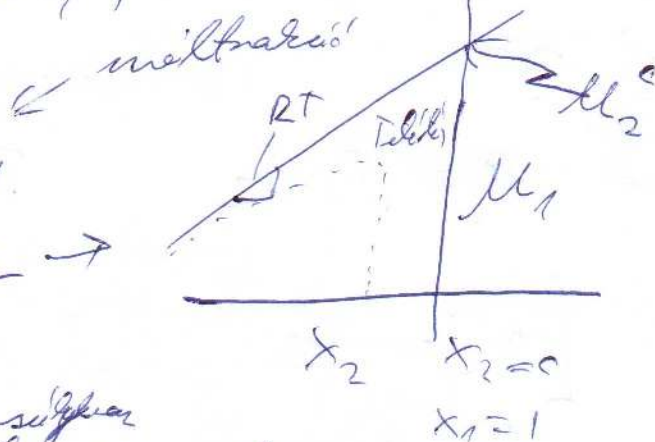
Kaligatú tulajdonság

Viniciál expressió  $(\mu, \beta)$

Result -  $\mu$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 \rightarrow$$



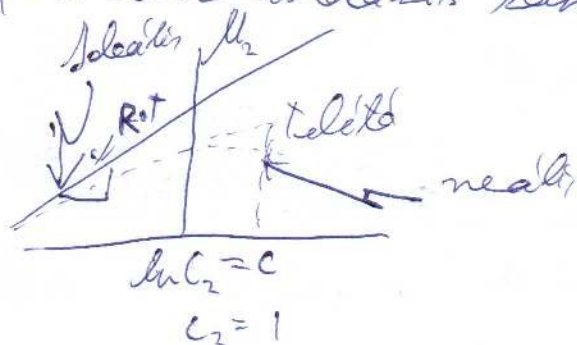
Heterogén, <sup>egyensúlyos</sup> rendszerek esetén a

kémiai potenciál egy egyenlő, mely  
molekulák számát a két fázis között egyenlő

Párban ~~egy~~ <sup>egyenlő</sup> halmozásban nem méltóval  
mértékadó

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2/l}{n_1/l + n_2/l} = \frac{C_2}{C_1 + C_2}$$

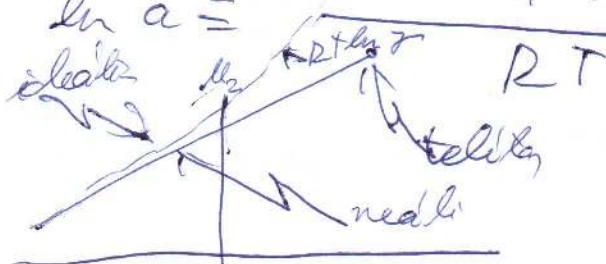
$C_1 =$  a víz moláris koncentrációja



Ideális - egyenes  
Reális - görbe

Definíció

$$\ln a = \frac{\mu(\text{real } c_2) - \mu(\text{ideal } c_2)}{RT}$$



$$\ln a_2 = c \rightarrow a_2 = 1$$

Def:  $\gamma$

aktivitási  
állandó

$$a_2 = \gamma_2 \cdot c_2$$

megmutatja, milyen mértékben  
mágyar az ideális

$$\gamma \approx c_2 \quad \gamma_2 = f(c_2)$$

$$[a] = \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = [c]$$

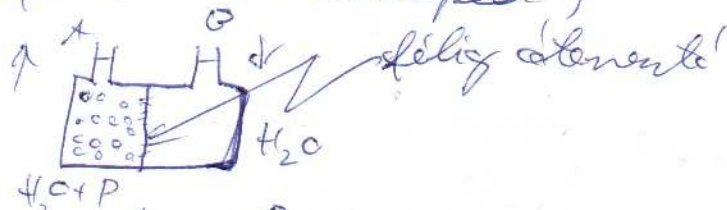
$$\lim_{c \rightarrow 0} \gamma = 1$$

A szabad energia extenzív mennyiség,  
ehéget ábrázoljuk a kémiailag potenciál,  
légy a koncentrációval.

Legyenek a görbe nem lineáris  $\rightarrow$  aktivitás  
ért. az a koncentráció illúzióval jelölve

Adatok

(pl.: bal nitroped)



$$\mu_1^* = \mu_1$$

egyenlőség miatt

$$g = 980 \text{ cm/sec}^2$$

$$\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$A_{H_2O} = 10^{-1} \text{ m}^2/\text{cm}^2$$



$$\Pi \text{ (din/cm}^2\text{)} = h \text{ (cm)} g \text{ (g/cm}^3\text{)} g \text{ (m/sec}^2\text{)}$$

$$W_2 = 40 \text{ g/l} \quad \leftarrow \text{rúdgyanantartás}$$

$$h = 10 \text{ cm}$$

Az érzékelő nyomon követi a folyadék tulajdonságait

$\lambda$ : "A megfigyelt tulajdonságok minőségi értéke u. a. a hirtelenváltozásra"

A névleges minimális érték, illetve a

maximális érték a hirtelenváltozásra:

$$\Delta G \rightarrow 20$$

$$\Delta G = 2P_0^c - \mu_A + RT \ln \left( \frac{a_0^2}{a_A} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^c + RT \ln \frac{\gamma_0^2 [B]^2}{\gamma_A [A]}$$

Az érzékelő



$$\mu_{1,x}(P+\pi, x_{1,x}) = \mu_{1,x}^c(P+\pi) + RT \ln \gamma_{1,x} x_{1,x}$$

$$\mu_{1,0}(P+\pi, 0) = \mu_{1,0}^c + RT \ln \gamma_{1,0} x_{1,0}$$

$$\left. \begin{array}{l} x_{1,0} = 1 \\ \gamma_{1,0} = 1 \end{array} \right\} \text{ Tiszta víz}$$

$$\mu_{1,x}^c(P+\pi) + RT \ln \gamma_{1,x} x_{1,x} = \mu_{1,0}(P)$$

Keppen f"ugg  $\mu$  P-toll?

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,m} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \mu$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}\right]_{T,m} = \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,m}\right]_{T,P} =$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = \bar{V}_i \quad (:= \text{partieller molares Volumen})$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right) = \bar{V} \quad \frac{\partial \mu_i^c}{\partial P} = \bar{V}_i^c \quad \text{also}$$

$$\bar{V}_i^c \Rightarrow \int_P^{P+\pi} \frac{\partial \mu_i^c}{\partial P} dP = \int_P^{P+\pi} \bar{V}_i^c dP$$

( $\pi$  - unendlich ~~groß~~)

$$\mu_i^c(P+\pi) - \mu_i^c(P) = \bar{V}_i^c(P+\pi) - \bar{V}_i^c(P) \Rightarrow \mu_i^c(P+\pi)$$

$$\Rightarrow \mu_i^c(P+\pi) - \mu_i^c(P) = \bar{V}_i^c \pi$$

---


$$\mu_i^c(P+\pi) - \mu_i^c(P) = \bar{V}_i^c \pi = -RT \ln x_{i,*} - RT \ln x_{i,x}$$

$$x_1 + x_2 = 1 \rightarrow x_1 = 1 - x_2$$

$$\bar{V}_1^0 \Pi = \cancel{RT} \cancel{RT \ln \gamma_1} - RT \ln(1-x_2) - RT \ln \gamma_1$$

$$\boxed{\mu_{a,1}^0(P+x) + RT \ln \gamma_{a,1} + x_1 \bar{V}_1^0 = \mu_{a,1}^0(P)^*}$$

$$\ln(1-d) = -d \text{ car } d \ll 1$$

$$\ln(1+d) \approx +d$$

$$\bar{V}_1^0 \Pi = +RT x_2 - RT \ln \gamma_1 \text{ car } x_1 \gg x_2$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$\bar{V}_1^0 \Pi = RT \frac{n_2}{n_1} - RT \ln \gamma_1$$

$$n_1 \bar{V}_1^0 \approx V_1$$

$$\Pi = \frac{RT \cdot n_2}{V} - \frac{RT \ln \gamma_1}{\bar{V}_1^0} \quad | \quad \Pi$$

$$\boxed{\Pi = RT C_2 - \frac{RT \ln \gamma_1}{\bar{V}_1^0}}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_2 = \text{mol/dm}^3 \\ W_2 = \text{g/dm}^3 \\ M_2 = \text{g/mol} \end{array} \right\} C_2 = \frac{W_2}{M_2}$$

$$\Pi = RT \frac{W_2}{M_2} - \frac{RT}{\bar{V}_1^0} \ln \gamma_1$$

$$\text{lige: } \gamma_1 \approx 1 \Rightarrow \ln \gamma_1 \approx 0$$

$$n = \frac{R + W_2}{u_2} \Rightarrow u_2 = \frac{R + W_2}{n}$$

$P = 90820 \text{ g atm/mol} \cdot \text{L}$   
 $T = 2984 \quad W_2 = 99 \text{ g/L}$

$$\eta = C_2 k T$$

~~transmis yonibae~~

Omavõlg võetakse: jõe veduride maksmiseks  
tõenäoliselt registreeritud

Lsm

A reakciók mértéke:

- véges sebesség találatok
  - megfelelő orientáció
  - elegendő energia
- Exakta leírás az  $R_x$  sebesség

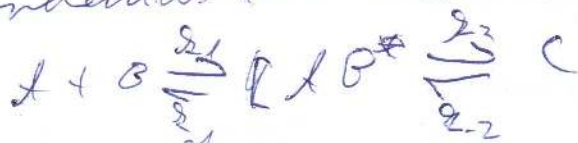
Henry Eyring (1925) leírta a rév. elméletet:



Átmeneti komplex  
abszolút sebességi elmélet

a kinetikus adat  
bizonyítás

Inkrementális

Arrhenius ké. jövevény  $A + B \rightleftharpoons C$ 

gyors lassú

quasi egyensúly  $\rightarrow$ 

nővekedés tekintetében



egyensúlyra tekintettel

$$K_{eq}^* = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

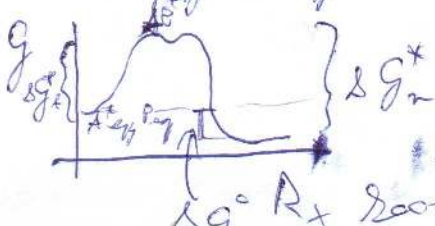
$$[AB] = K_{eq}^* [A][B]$$

$\Delta G^\ddagger$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_{eq}^*$$

(forward - előre)

$$\frac{[AB]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \rightarrow [AB]_{eq} = [A]_{eq}[B]_{eq} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$



$\Delta G^\circ R_x$  koordináta (az út, melyen megyünk)

alapból a maximális út.

Dinamikus egyensúly: egyensúlyi  $A$  és  $B$  állapot, mint amennyi  $C$  is van.

AB<sup>\*</sup>-at az az egy részecske megegyezik a képes  
 dimenzióiban egyenértékű állapotokkal  
 vibrációs frekvenciával

$$E_{\text{vib}} = h\nu$$

$$\nu = \frac{2\pi T}{h}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_A^\ddagger - \Delta G_B^\ddagger - (\Delta G_E - \Delta G_R) / RT$$

$$k_{\text{exp}} = e$$

Gibbs - féle szabadenergia

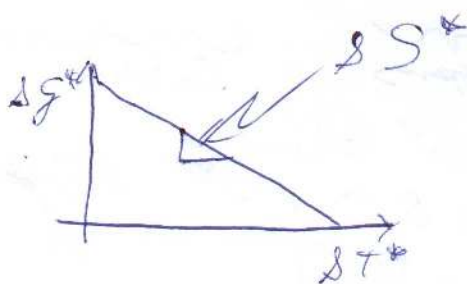
$$\Delta G = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

↑ entalpia      ↓ entropia

feltevése: elvileg felső határa a rendelkezés  
 rendelkezhető energiának

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

$$\frac{\partial (\Delta G^\ddagger)}{\partial T} = 0 - \Delta S^\ddagger$$

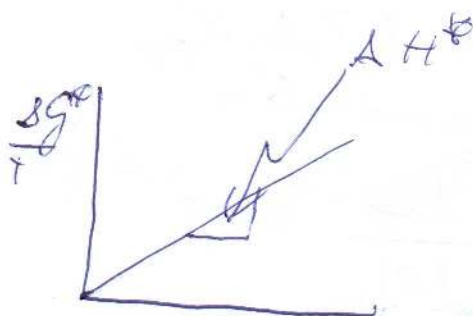


- Van't Hoff alnévelés

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

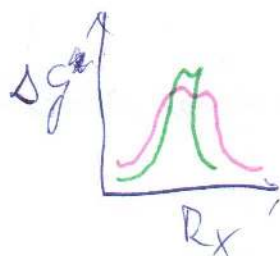
$$\frac{\Delta G^\ddagger}{T} = \frac{\Delta H^\ddagger}{T} - \Delta S^\ddagger$$

$$\frac{\partial (\Delta G^\ddagger / T)}{\partial (1/T)} = \Delta H^\ddagger$$



A hőmérséklet emelésével 1/T

a görbe alacsonyabbra és minél is  
 elérhető és a kiindulási energiájának



$-A + P \rightleftharpoons C \rightarrow D$ , et ac ardevalasi energiát  
 felvételre is.

Ezt eddig gáztalan micogallam.  
 Mi történik, ha addathen micogallam?

hidratáltság  
 A addathanyag

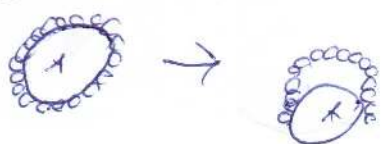
encounter - találkozás

Egy németi 200 - nem utközi a  
 föld, mine kijut a lumenből. Ezen van né-  
 esély, hogy része komponensek között  
 itt egyaránt 200 - nem utközi.  
 fennmaradnak az addathanyagok és az addathanyagok

Viz szerepe:

- hővezető
- töltés átvitelére
- reagens reakciókban

Az "avag" dielektrikus allendaja 1, a víz 70  
 ? Ezent minden töltéssel lefektetődő folyamat  
 10 x lassabb.



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

$\Delta G$ : Gibbs - féle szabadenergia

$\Delta G$  - nem tudom mennyi, csak az  
 állapotok közti különbséget -  $\Delta G$

$$\Delta G = G_{\text{vég}} - G_{\text{kezdet}}$$

Milyen mértékben a cc - t (1 molnyi  
 mennyiségű) leoldja

$G^\circ$  standard állapot

(egységnyi koncentráció)

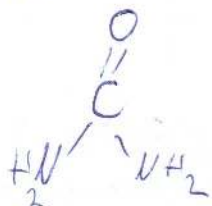
Ha definícióra 0 állapot, hogy tényleg  
 ezeken standard állapotban a hőmérséklet  
 Gibbs - féle szabadenergia 0 (0 K-nél)

$$G_{298}^\circ + \frac{1}{2} O_2(g) = 0 \quad G_{298}^\circ O_2(g) = 0 \quad G_{298}^\circ C(\text{grafit}) = 0$$

$$\Delta G_{\text{reprodukt}}^{\text{H}_2\text{O}} = \Delta \bar{G}_{298 \text{H}_2\text{O}(\text{f})}^{\circ} - \Delta \bar{G}_{298 \text{H}_2(\text{g})}^{\circ} - \frac{1}{2} \Delta \bar{G}_{298 \text{O}_2(\text{g})}^{\circ}$$

$$= -56,69 \text{ kcal/mol}$$

Urea (karbamid)



$$\text{C} + 2\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{N}_2 = \left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right)\text{OC}$$

$$\Delta \bar{G}_{298 \text{Urea}(\text{mc})}^{\circ} = -48,12 \text{ kcal/mol}$$

Ha ureát oldunk vízben  $\rightarrow$  H. kötés  
 ezt nem tudja sem a urea sem a  
 vízhez kötni, csak együttesen van értelme

[1. oldón, 2. oldott anyag]

Urea oldat, szabad energiája  $G$

ha ureát, vagy ureát adok hozzá

$$\Delta G = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \cdot dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \cdot dn_2$$

$\underbrace{\left[ \frac{\partial G}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2}}_{\text{oldón}}$

$\underbrace{\left[ \frac{\partial G}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1}}_{\text{oldott anyag}}$

2 parciális derivált

$$- \mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2}$$

azaz kémiai potenciál

$$- \mu_2 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

az oldón kém. pot.-ja

[Pl.: Nem keverem fel a cukrot a teával,  
 mert magától feloldódik, mint a kőni-  
 nyelék a vízbe kém. pot.-ja helyes]

szabadenergiájú mennyiség, amelyet  
 (?) veszünk

- extenzió: részmentés ~ anyagmennyiség tömeg
- intenzív: pl.: hőm., nyomás

[Itt hárlik - ha nem szükséges az extenzió mennyiségét, mert nem elég általános]

Minden extenzió mennyiség konvertálható intenzívra!

Hőm. pot.:  $ext \rightarrow int.$

$$pl.: \text{hőmérték} (int) = \frac{\text{tömeg}}{\text{térfelet}}$$

Miért parciális derivált?

Parciális függvény mennyiség

pl.: víz-alakulat  $\rightarrow$  függvény  $G$

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad \text{additivitási szabály}$$

( $\mu$  az összetételről függ, nem  $n$ )  
mennyiségéről

Hátsérlet:

$V_1, n_1 + V_2, n_2 \Rightarrow$  szabadenergia változás

$$\left. \begin{aligned} dG &= \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \\ dG' &= \mu_1 dn_1' + \mu_2 dn_2' \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{ism.} \\ &\text{megfelelő szám} \\ &\text{meg. össze kell} \\ &\text{adni} \\ &\hookrightarrow \text{integrálás} \end{aligned}$$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2$$

$$0 = dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

$$0 = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad \text{Gibbs-Duhem egyenlet}$$

- összefüggést tenem az alkat és az o.a. hőm. pot. - ja között.

$$d\mu_2 = - \left( \frac{n_1}{n_2} \right) d\mu_1$$

$$\int_{\mu_2^0}^{\mu_2} d\mu_2 = - \int_{\mu_1^0}^{\mu_1} \frac{n_1}{n_2} d\mu_1 \Rightarrow \mu_2 - \mu_2^0 = - \int_{\mu_1^0}^{\mu_1} \frac{n_1}{n_2} d\mu_1$$

integrálás  
állandó  
 $\downarrow$   
(mines fés. jelenti)

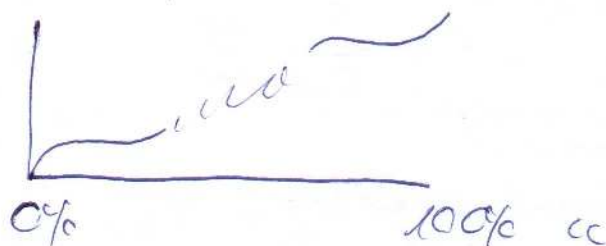
Temodinamikában híg oldat esetén

$$\boxed{\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1}$$

Raoult - tv.

↓  
tíztá adhat kéim. part - ja

$x_1 =$  víz mólfrakciója



$$[?] \quad \frac{d\mu_1}{dx_1} = \frac{d\mu_1^0}{dx_1} + \frac{RT \ln x_1}{dx_1} = \frac{d\mu_1}{dx_1} = 0 + RT \frac{1}{x_1}$$

- Mólfrakció definíciója

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1}{x_2}$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$dx_1 + dx_2 = 0$$

$$\downarrow \\ dx_1 = -dx_2$$

↳ Behelyettesítve az integrált kifejez. Deharm  
egyenletbe

$$[?] \quad \mu_2 = \mu_2^0 - RT \int \frac{x_1}{x_2} d\frac{x_1}{x_2} \Rightarrow \mu_2 = \mu_2^0 - RT \int \frac{dx_1}{x_2} \Rightarrow \\ \Rightarrow \mu_2 = \mu_2^0 + RT \int \frac{dx_1}{x_1} \Rightarrow \mu_2 = \mu_2^0 - RT \ln x_2$$

Csak akkor igaz, ha

$x_1 \approx 0$ , de a tényleg

oldatban extrapolálási lehet.

↑  
az nem a tényleg  
kéim part. ja (nem való)

Kémiai potenciál  
Állandó  $\gamma$

Önműködés egyenlete

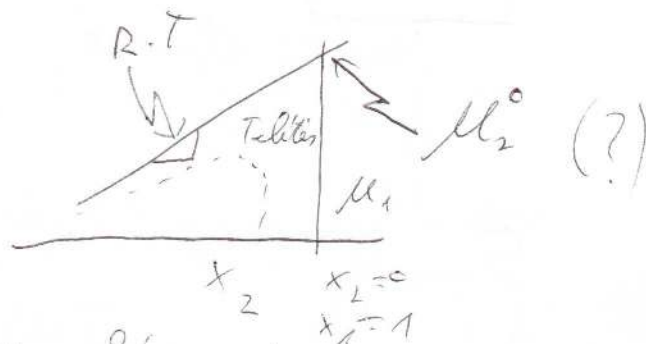
Változatlan  $T$

Kémiai expresszió ( $\mu, \theta$ )

Raoult - törvény  $\leftarrow$  mólfrakció

$$\mu_1 = \mu_1^c + RT \ln x_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^c + RT \ln x_2$$



Heterogén, de az egyensúlyban a kém. pot. egy anyagban, mely valahol a nemmelhat a két fázis között egyenlő.

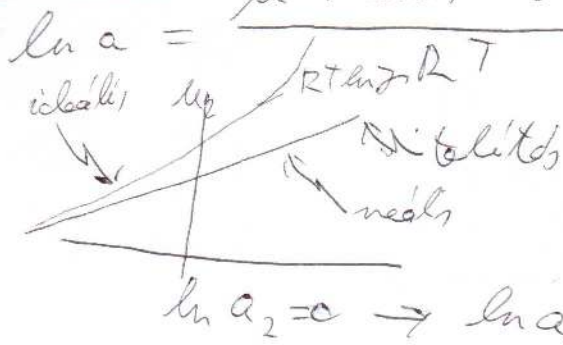
[Bármely komponens nem maradhat meg a két fázis között]

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2/l}{n_1/l + n_2/l} = \frac{c_2}{c_1 + c_2}$$

$c_1 =$  víz moláris  
cc-ját

Ártémitás

$\mu$  reális -  $\mu$  ideális



Def.:  $\gamma$

ártémitási állandó  $a_2 = \gamma_2 c_2$  Megmutatja, milyen mértékben vagyunk az ideálisról  $\gamma_2 = f(c_2)$

$$[a] = \text{mol/cm}^3 = [c]$$

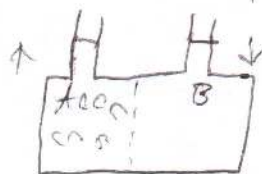
$$\lim_{c \rightarrow 0} \gamma = 1$$

A szabadenergia extenzív mennyiség, de a kémiai potenciál, az  $c$ -től függ.

Igy a görbe nem lin.  $\rightarrow$  ártémitás

Ez az ártémitási állandóval jellemezhető

- Ormós (pl.: hab neddumma)



főlig atomok



$$g = 980 \text{ cm/sec}^2$$

$$\rho_{H_2O} = 1.0 \text{ g/cm}^3$$

$$1 \text{ atm} = 101.10^6 \cdot \text{din/cm}^2$$

$$\mu_1^* = \mu_1 \text{ egyensúlyi állapot}$$

$$\Pi (\text{din/cm}^2) = h (\text{cm}) g (\text{g/cm}^3) g (\text{cm/sec}^2)$$

$$W_2 = 10 \text{ g/l} \quad h = 10 \text{ cm}$$

Az ormos nyoma's haligatió tul.

1: "A legdemarati durabile tul" - Kéinden

néneek kének u. a a horcáji mellek

A néneek kének mellekkel endig, felen a tömegtel

Scaladenengia a cc-höl



$$\Delta G = 2p_0 - \bar{\mu}_+ + RT \ln \left( \frac{a_B^2}{a_A} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{\gamma_B^2 [B]^2}{\gamma_A [A]} \right)$$

Partenitáshoz

$$\mu_{1,t} (P + \Pi, x_{1,t}) = \mu_{1,t}^\circ (P + \Pi) + RT \ln (\gamma_{1,t} x_{1,t})$$

$$\mu_{1,0} (P + \Pi, x_{1,0}) = \mu_{1,0}^\circ + RT \ln (\gamma_{1,0} x_{1,0})$$

$$\left. \begin{array}{l} x_{1,0} = 1 \\ \gamma_{1,0} = 1 \end{array} \right\} \text{tinta víz}$$

$$\mu_{1,t}^\circ (P + \Pi) + RT \ln \gamma_{1,t} x_{1,t} = \mu_{1,0}^\circ (P)$$

Kegyelem függő  $\mu$   $P$ -tól?

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \mu$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}\right]_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}\right]_{T,P} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = \bar{V}_1^0$$

(parciális képletjes tételek)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right) = \bar{V} \quad \frac{\partial \mu_1^0}{\partial P} = \bar{V}_1^0 - \text{alokine}$$

$$\bar{V}_1^0 = \gamma \int_P^{P+\Delta P} \frac{\partial \mu_1^0}{\partial P} = \int_P^{P+\Delta P} \bar{V}_1^0 \frac{\partial P}{\partial P} \quad (\Delta P - \text{szűkítés nyújtása})$$

$$\mu_1^0(P+\Delta P) - \mu_1^0(P) = \bar{V}_1^0(P+\Delta P) - \bar{V}_1^0(P) = \gamma \mu_1^0(P+\Delta P) - \mu_1^0(P) = \bar{V}_1^0 \Delta P$$

$$\mu_1^0(P+\Delta P) - \mu_1^0(P) = \bar{V}_1^0 \Delta P = -RT \ln(x_{1,A}) - RT \ln(\gamma_{1,A})$$

$$x_1 + x_2 = 1 \rightarrow x_1 = 1 - x_2$$

$$\bar{V}_1^0 = -RT \ln(1 - x_2) - RT \ln \gamma_1$$

$$\mu_{1,A}(P+\Delta P) + RT \ln(\gamma_{1,A} x_{1,A}) = \mu_{1,0}(P)$$

$$\ln(1 - \delta) = -\delta \quad \text{ha } \delta \ll 1$$

$$\ln + \delta = \delta$$

$$V_1^0 \Delta P = RT x_2 - RT \ln(\gamma_1)$$

$$\text{ha } n_1 \gg n_2$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$V_1^0 \Delta P = RT \frac{n_2}{n_1} - RT \ln(\gamma_1)$$

$$n_1 \bar{V}_1^0 \hat{=} V_1$$

$$\hat{P} = \frac{R \cdot T \cdot n_2}{V} - \frac{RT \ln \gamma_1}{\bar{V}_1^0} \quad \Delta P$$

$$\Delta P = RT C_2 - \frac{RT \ln \gamma_1}{\bar{V}_1^0}$$

$$\Delta P = \frac{RT W_2}{M_2} - \frac{RT}{\bar{V}_1^0} \ln \gamma_1$$

$$\text{hig abból ezellen } \gamma_1 \hat{=} 1 \Rightarrow \ln \gamma_1 \hat{=} 0$$

$$\left[ \begin{array}{l} c = \text{mol/dm}^3 \\ w = \text{g/dm}^3 \\ M = \text{g/mol} \\ c = \frac{w}{M} \end{array} \right]$$

$$\Pi = \frac{RTW_2}{M_2} \Rightarrow M_2 = \frac{RTW_2}{\Pi}$$

$$R = 0,08206 \text{ atm/mol} \cdot K$$

$$T = 298,4$$

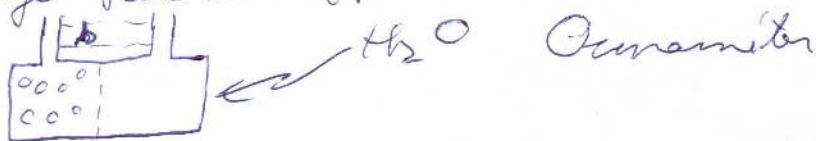
$$W = 8g/l$$

$$(1) \quad \Pi = c_2 \cdot R \cdot T$$

Ömörös nyamás - jó mérés matematikából  
tímegeket meglatárocsára

Osmózis nyomás  
~~molekulák és makromolekulák és ennek a térfogatja~~  
Aldebr termodinamikája

Dunna potenciál  
 helye flükel effektus



A kémiai potenciál összehangja a koncentrációkat, azaz a hígítást  
 a reakció

Tartalom: (termodinamikában) nem csak a anyagok a  
 hőmérséklet, de hő és munka is

Tartalom: heterogén rendszerekben azaz az anyagok, az  
 melyek szabadon változtatnak a fázisok között, a  
 kém. pot. értéke egyenlőnek meg kell lennie minden fázisban

Pl.: Cukor a tea alján (m)  $\mu_{\text{cukor(m)}} = \mu_{\text{cukor(s)}}$

Osmometria:

a polimeroldatok moláris tömege 25000 g/mol

$\mu_{\text{mizs}} = \mu_{\text{mizs}}^0$  (Hata gyakorlati is!)

a potenciál értéke kell számolni.

$\Pi = R \cdot T \cdot \frac{w_2}{M_2} + R T \ln \gamma$   
 a kém. pot. definíció  $\leftarrow$  van ideális

Tagok ism:

$\Pi = R \cdot T \cdot \frac{w_2}{M_2} + R T (B_2 w_2^2 + B_3 w_3^2 + \dots + B_n w_n^2)$

$B_1, \dots, B_n$  nagyon kicsi értékek, így

$\Pi = R \cdot T \cdot \frac{w_2}{M_2} + R T B_2 w_2^2$

$B_2 =$  virial együttható

$w = [g/l]$

$d \text{ mizs} = 2 \text{ polim.}$   
 $0. \text{ mizs} = 0. \text{ a. a.}$

$a = \gamma \cdot c$  aktivitás

$\uparrow$  aktivitási koefficiens

Előre "minimál" egyenlőtlenség

$$P_1 = \frac{1}{M_2}$$

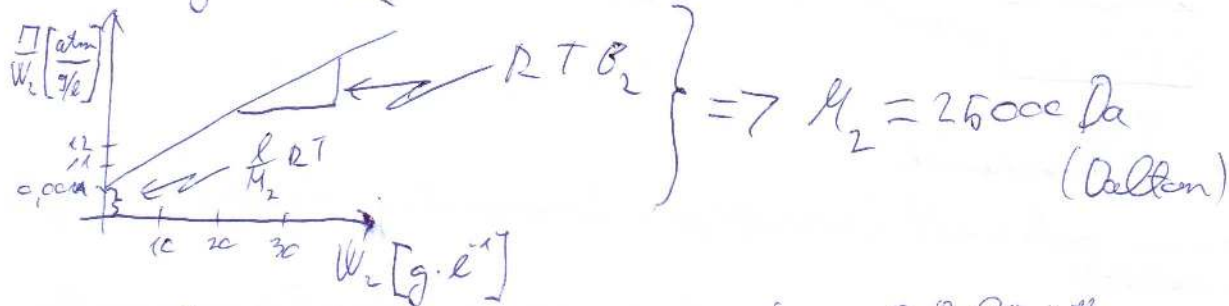
$$W_2/g$$
  
10  
20  
30

$$\pi \text{ (atm)}$$
  
0,011  
0,024  
0,039

$$\pi/W_2$$
  
0,0011  
0,0012  
0,0013

$$\rightarrow \frac{\pi}{W_2} = R T \frac{1}{M_2} + R T P_2 W_2$$

ábrázaljuk  $\pi/W_2$  v.s.  $W_2$ -t



+ iránytangens - torzító z.h. a négyeszet köré  
- iránytangens - vektor z.h. - (1 - > vektor tartomány  
(aggregáció) a rendszer

Ha más polimerizáció is van > az oszlopok között  
kalkuláció. ~~az~~ négyeszet másképp függ.

(Kalkuláció: csak a ~~az~~ fél függ)

$$\pi = R T \cdot c = R T \cdot \sum c_i \quad \text{additív}$$

Ha az oszlopok mindeket leírunk van  
 $\pi = R T \cdot c$

Mit tudunk, ha a felhője szilárdan van megfigyelve?

Pl.:  $Na^+$

{ A felhője és a  $Na^+$  vektorok közötti különbség  
oszcillációs dialízis, de a  $Na^+$  átjut a felhő.  
Márványosított töltésűeként nem jöhet létre.  
-> probléma

(elektrolitok, két inaktív oszcillációs felhő)

Nóll aldat

$$G = \mu_{H_2O} \cdot m_{H_2O} + \mu_{NaCl} \cdot m_{NaCl} \quad \text{additivitási szabály}$$

$$\mu_+ = (\mu_{Na^+}) = \mu_+^\circ + RT \ln(C_+ \gamma_+)$$

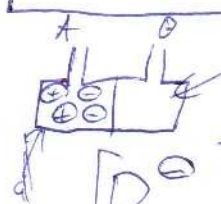
$$\mu_- = (\mu_{Cl^-}) = \mu_-^\circ + RT \ln(C_- \gamma_-)$$

$$\mu_{NaCl} = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^\circ + \mu_-^\circ + RT \ln(C_+ C_- \gamma_+ \gamma_-)$$

Def.:  $\mu_{\pm} = \frac{\mu_+^\circ + \mu_-^\circ}{2}$  főleges standard ion  
kémiai potenciál

Def.:  $\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_-$  követő ionaktivitási  
koefficiens

$$\mu_{NaCl} = 2\mu_{\pm} + RT \ln(\gamma_{\pm}^2 C_+ C_-)$$



$b = [NaCl]$   
 $b \gg a$

Szedelhang (Eltérítési  
típusú ultra  
centrifugálás)

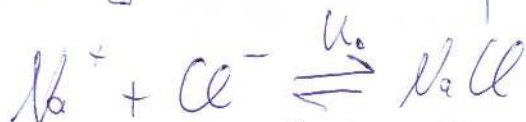
$[P^\ominus] = a$  /*levegő cc*/

$[Na^+] = a$

Eltérítési határ  
(az oszmózis mérési  
kihajlása miatt, hogy a  
polipeptidok aggregátumok)

$\pi = RT [P^\ominus] + RT \ln [Na^+] = 2RT \cdot a$

| Koncentráció  | A | B | Egyenlet | A   | B   |
|---------------|---|---|----------|-----|-----|
| $[P^\ominus]$ | a | c |          | a   | c   |
| $[Na^+]$      | a | a |          | a+x | b-x |
| $[Cl^-]$      | 0 | a |          | x   | b-x |



$$K_D = \frac{[Na^+]_x [Cl^-]_x}{[NaCl]_x} = \frac{[Na^+]_e [Cl^-]_e}{[NaCl]_e}$$

NaCl - szerves molekula, így ugyanahol  
a cc - ben fordul elő minél előbb

$$[N_0 U]_0 = [N_0 U]_a \rightarrow [U]_a =$$

$$[N_0^+]_A [U^-]_A = [N_0^+]_0 [U^-]_0$$

$$\downarrow$$

$$(a+x)x = (b-x)^2 \quad x = \frac{b^2}{a+2b}$$

$$\Pi = RT(a + a + x + x + (b-x) - (b-x)) = RT(2a + 4x + 2b)$$

$\uparrow$   
 $\Delta C$

ha  $b=0$   $\Pi = 2a$   $\Pi = 4 \left( \frac{b^2}{a+2b} \right) \left( \frac{2a^2 - 2ab}{a+2b} \right) RT$

ha  $b \gg a$   $\Pi = a$   $\Pi = \left( \frac{2a^2 - 2ab}{a+2b} \right)$

tes megnöveltem az ionkoncentrációt, hogy a térfogat  
sűrűségét mérjem.

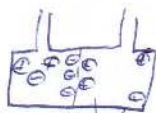
Eset

$$a = 10^{-5} M$$

$$\downarrow$$

$$a = 10^{-11} M \text{ oldat}$$

Eddig azt feltételeztük, hogy az ion  
aktivitása az oldatban létezik, de ez  
nem igaz, egy pár átlag



Egyrészt tárol helyet a membrán fel-  
felhalmozódhat a membrán két  
felvételén  $\rightarrow$  pat. hűt.

Dannan potenciál

$$\Phi_0 \hat{=} 360 mV$$

A membrános átlalmozás infor-  
mációátvitel, menta membrán-  
potenciál hamar lecsúsz

lipidmembrán: nagy energia kölcsönös  
 $\rightarrow$  hűtési

Elektromos pot -  $\phi$

ha  $\phi > 0$  munkát végzünk

$\phi < 0$  munkát végzünk

$\phi \rightarrow \frac{\text{munka}}{\text{töltés}}$

$$j \cdot C^{-1} = V$$

(Ohm + v)  
Ela.

(Faraday)  $F = N_A \cdot e = 96485 \text{ C/mol}$

konverziós faktor

Elemi töltés  
↓  
1 molnyi töltés

$W = z F \Delta \phi$   
 $\Delta \phi = \phi - \phi_0$   
 → töltéses sebesség

$\Gamma_e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$   
 elemi töltés



$\Delta \phi_0 = \phi_B - \phi_A$

Özönmérő

$(\bar{\mu}_+)_{\phi} = (\bar{\mu}_+)_{\phi_0}$

elektronmunka

$0 = \bar{\mu}_{\phi_0}^{\circ} + RT \ln(\gamma_+ C_+)_{\phi_0} + z F \phi_0 - \bar{\mu}_{\phi}^{\circ} - RT \ln(\gamma_+ C_+)_{\phi} - z F \phi$   
 → standard elektromotori erő

$\bar{\mu}_+^{\circ} = \bar{\mu}_0^{\circ}$

$RT \ln \left( \frac{(\gamma_+ C_+)_{\phi_0}}{(\gamma_+ C_+)_{\phi}} \right) + z F (\phi_0 - \phi) = 0$

$\phi_0 - \phi = - \frac{RT}{z F} \ln \left( \frac{C_+|_0}{C_+|_{\phi}} \right)$  ha  $\gamma_+ \approx 1$  / figyelembe vétele

?  $\mu_{NaCl} < \mu_{\pm}^{\circ}$

$+ [NaCl] = b \rightarrow \phi$

$\Delta \phi = - \frac{RT}{z F} \ln \left( \frac{b}{a+x} \right)$

$x = \frac{b^2}{a+2b}$

$\Delta \phi = - \frac{RT}{z F} \ln \left( \frac{b}{a+b} \right)$

Ha  $b=0$   $\ln \frac{0}{a} = \infty$   
 ez nem igaz

ha  $b \rightarrow \infty$

$\ln 1 = 0 \rightarrow \Delta \phi_0 = 0$

Debye-Hückel elmélet

(Hines levezetése)

~ Kégy lényeges atomi paraméter alapján  $\gamma_{\pm}$  + ?  
 aktivitási koefficiens

- Tfh.: - Eljelenlő atomi szinten az elektronok. 2h-l  
 - Egy pozitív töltést mindig egy negatív ionellátás  
 rendeződik

[Kémia!]

$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 \left| \frac{z_1 z_2}{I} \right| \cdot I^{1/2} \quad 25^\circ\text{C}$$

$\text{H}_2\text{O}-n$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad z_i: \text{valencia}$$

$$\text{NaCl} \quad 0,01 \text{ M} \quad I \quad 0,01$$

$$\text{CuSO}_4 \quad 0,01 \text{ M} \quad I \quad 0,09$$

Debye - Hückel elmélet alapján kapcsolatot  
 mutat a matematikában jelenleg és az atomfizikában

$$\gamma_{\pm} = \gamma_+ \cdot \gamma_- \leq 1 \quad (\text{Van der Waals})$$