

Állapotjelző: egy makroszkopikus de az állapot
jelző

P nyomás

T hőmérséklet

V térfogat

állapotegyenlet

$$f(V, P, T) = 0 \quad \text{= általános alak}$$

$$P V = N R T \quad \Leftrightarrow \quad P V = n R \cdot T$$

Ideális gáz: a minőségű közt van a hővezetés
s. s. van.

Állapotfüggvény ~ az állapotjelzők értékétől függ
egyetlenül jellemző egy adott állapot

Δf - az a terület és mértékétől függ

intenzív

extenzív mennyiséget: függ az anyag

mennyiségétől (tömeg, anyagmennyiség)

intenzív mennyiség: két komponens átlagérték
eredő függvényeinek.

$$dT = 0 \quad \text{izoterm}$$

$$dp = 0 \quad \text{izobar}$$

$$dV = 0 \quad \text{izochor}$$

$$dQ = 0 \quad \text{adiabaticus (nem hőátvitel, hővezetés)}$$

Termodinamikai rendszerek

nyílt rendszer: a vn. és környezet között
anyag és energia áramlás

zárt vn.: anyag nem, de hőátvitel van

izolált: sem anyag, se energia áramlás
(zárt)

hővezetelt



Állapot függvény:

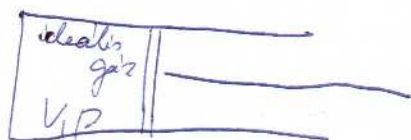
— U : belső energia

(?) Termadynamika 1. fejelet

Egy anyag belső energiája csak munkavégzés
ill. hőköltés
váltásként meg

$$dU = \delta q + \delta w = -p dV + T dS$$

munka



x

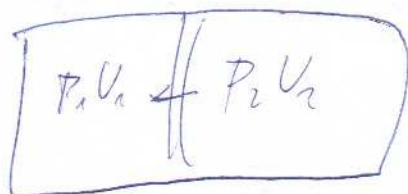
$$\delta w = F dx = -p dx = -p dV$$

↑
"külső" ↑
"külső"

reversibilis folyamatokra vonatkozóan

n : megfigyelés az állapotok közötti
lehetővé teszi az ^{irányított} átvitelt nagy n nagy
könyvet váltakozva.

hő



$$P_2 > P_1$$

munkavégzés



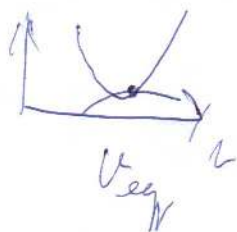
$$T_2 > T_1$$

entropia - S

$$\delta q = T dS$$

↑
"hőátvitel"

Hell egy függvény, melyet
minimumra van az egyenlőség



2. Előadás

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad U: \text{hősz}^{\circ} \text{energia}$$

S : entrópia

$$dU = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{munkavégzés}}}{\delta W} + \underset{\substack{\leftarrow \text{a teljes megváltozás} \\ \text{csak a kezdő és} \\ \text{végponttól függ}}}{\delta q}$$

~~izochor~~

~~$$dV = 0$$~~

~~$$\delta U = \delta U_v + \delta U_e$$~~

~~$\uparrow$ térfogat $\uparrow$ térfogat munk~~

~~$$\delta U_e = 0$$~~

$$dU = \delta U_v + \delta q \quad \delta U_v = -pdV$$

$$dU = -pdV + \delta q$$

isoda $dV = 0$

$$dU = \delta q$$

Hell egy olyan állapot, ahol δ

~~izochor~~ izochor állapot során az entrópia
 $dp = 0$ megváltozása = a hősz hővel

$$H = U + pV$$

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp = -p dV + p dV + V dp + \delta q \\ &= \delta q \end{aligned}$$

— A termodinamika II. feltevése

$$T_2 > T_1$$

$$T_1 S_1 \quad T_2 S_2$$

$$dS_1 = \frac{\delta q_1}{T_1} < 0 \Rightarrow dS_1 < 0$$

Tf. az T_1 -ből hő áramlik T_2 -be

[Előjelkonvenció]

ha a rendszer hővel befelé energiát cserél,
mind a 3 előjel $\ominus$

$$dS_2 = \frac{\delta q_2}{T_2} < 0 \Rightarrow dS_2 > 0$$

$$\delta q_1 = -\delta q_2 \quad (\text{Mind a rendszerrel cserélve})$$

$$|dS_2| < |dS_1| - \text{mivel } T_1 > T_2$$

$$dS_{\text{f}} = dS_1 + dS_2 > 0$$

Tehát ha az abszolút hőm. ún.
spontán hővel ad le, a rendszer entropiája
csökken,

az ellentmondás, mivel spontán folyamat
korán $dS_{\text{f}} > 0$

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

$$\int dU = \int \delta W + \int \delta q = -pdV + \int \delta q$$

$$\delta q \leq T dS$$

$$dU \leq -pdV + TdS$$

$$dU=0 \quad dV=0$$

$$dS \geq \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV = 0$$

az entrópia maximalizálása tömegűg a rendszer

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT \quad dF \leq -pdV + SdT$$

- ismét, $dT=0$

isét $dV=0$

$$dF \leq 0$$

nyaladenergia minimuma:

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$dG \leq -pdV + pdV + Vdp - TdS + TdS$$

$$dG \leq Vdp - SdT = 0 \quad - SdT$$

isét, isét a legkisebb érték

je töltés lényeg / elérés

$$dU = \delta W_{el} + \delta W_{me} + \delta Q$$

$$dG \leq Vdp - SdT + \delta W_{el}$$

$$\delta W_{el} = -pdV$$

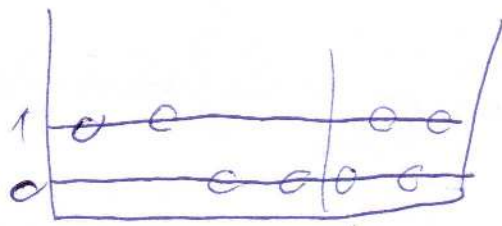
$$dU \leq -pdV + TdS + \delta W_{el}$$

$$dG \leq \delta W_{el}$$

λ_2 értékei megegyeznek λ_1 értékeivel

$S = 2$ in R ~~max~~ állapot
minimális állapot

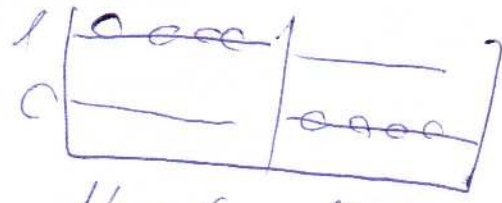
Pl.: dalt - lenne 4 név, melyekből 0, ill.
1 lehetne a mag



$$\sum E = 2$$

~~max~~ állapot

λ_1
minimális



$$\binom{4}{4} \binom{4}{0} = 1$$

$$N_1 = 4 \quad N_2 = 4$$

$$E_2 = 4$$



$$\binom{4}{3} \binom{4}{1} = 16$$

$$\binom{4}{1} \binom{4}{2} = 36$$

$\rightarrow$ az egyenlő állapotok a legvalószínűbbek

féltákos: 0 minimális állapotok
egyszerűen valószínű

R : állapotviszony

- 1) Ha egy elsőrendű reakció relaxációját vizsgáljuk (7 másodperc idő, mely alatt a reakció fele megkezdődött, azaz a koncentráció az eredeti értékének felére csökkent) 4 sec, akkor mekkora a relaxációs együttható, és mekkora a felezési idő?

$$\tau = 4 \text{ sec}$$

$$R = ?$$

$$A = A_0 e^{-Rt}$$

$$\frac{A}{A_0} = e^{-Rt}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-R \cdot 4 \text{ sec}} \quad (\ln(-x))$$

$$\ln \frac{1}{2} = -R \cdot 4 \text{ sec}$$

$$1 = R \cdot 4$$

$$R = \frac{1}{4} \text{ (1/sec)}$$

$$\tau_{1/2} = ?$$

$$\frac{A}{A_0} = e^{-R \tau_{1/2}}$$

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

$$(\ln(-x))$$

$$\ln \frac{1}{2} = -R \tau_{1/2}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{R} = 2.77 \text{ sec}$$

2. Az $t = 0$ egyensúlyi reakció standard szabadenergiája $\Delta G^\circ = -36 \text{ kJ/mol}$

- a) Mekkora a reakció egyensúlyi állandója 25°C -en? (van képlet, de másolag csináljuk)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[B]}{[A]}$$

egyensúlyban $\Delta G = 0$ és $\frac{[B]}{[A]} = K$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$$

$$R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol}$$

$$-3 \text{ kJ} = \Delta G^\circ = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K$$

$$K = \underline{\underline{304 \cdot 10^6}}$$

4. fe Δ anyag koncentrációja = Pec - mel,
 Kétféleképpen ΔG értéke, helyét ismerjük
 meg spontán módon a reakció

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$(\Delta G^\circ = -36 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ = -36 \text{ kJ/mol}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G = 0 - \text{egyensúly} \\ \Delta G < 0 - t \rightarrow \text{B} \\ \Delta G > 0 - \text{B} \rightarrow t \end{array} \right\}$$

t alakul át B - vé

3. (Ez minden feladatot érintő előrend)

Általában meg grafikusán (egyenes ábrázolás) és
 a kinetikai paramétereket (rendűség, k) és
 így a fél-életre egyenletet az $t \rightarrow \text{B}$ reakciónak
 megadott kinetikai értékek alapján

$\ln[t]$	$[t]_0$ mM	v_0 mM/sec	$\ln v_0$
1,409	5	1,2	0,53
2,302	10	3,4	2,128
2,708	15	21,0	3,046

$$\boxed{\text{mol/dm}^3 = \text{M}}$$

Ha tudjuk az óránál, azaz azt:

$$v_0 = k \cdot [t]_0^n \leftarrow \text{azt lineárisan kell}$$

$$\ln(v_0) = \ln k + n \cdot \ln[t]_0$$



$n = 2, 2 \neq$ $\rightarrow$ nem kell egyenletrendet állítani

$\ln \lambda = -3,1 \rightarrow \lambda = 0,04$ ^{rendűrege} $\text{rec}^{-1} \text{m}^2 \text{s}^{-2}$

$U_c = \lambda \cdot [x]_0$ ^{2,27}

$\frac{U}{\text{rec}} = \lambda \text{ m}^2 \text{s}^{-2}$ ^{2,27}

$\frac{R_1}{\text{rec} \cdot \text{m}^2 \text{s}^{-2}} = [\lambda]$

2. $A \xrightarrow{v_1, v_2} B \quad k = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}}$

Egyszerűsítve

$U_1 = \lambda_1 \cdot [x]_{\text{eq}} \quad U_2 = \lambda_2 \cdot [B]_{\text{eq}}$

$U_1 = U_2$

$\lambda_1 [x]_{\text{eq}} = \lambda_2 [B]_{\text{eq}}$

$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[x]_{\text{eq}}}$

1. $U_1 = \lambda_1 [x]^a [B]^b \quad U_2 = \lambda_2 [C]^c [D]^d$
 $U_1 = U_2$

2

...

3.

$$4. \tau_{1/2} = 432000$$

$$A_0 = \frac{A}{2} = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$\ln \left[\frac{A_0}{2} \right] = \ln A_0 - \lambda t$$

$$\ln 2 = +\lambda t$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{432000}$$

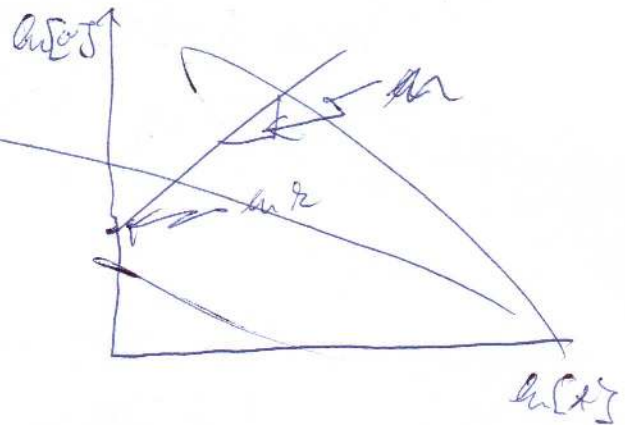
$$\ln 2 \cdot \tau = \tau_{1/2}$$

5.

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

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln [A]$$

7.



4.

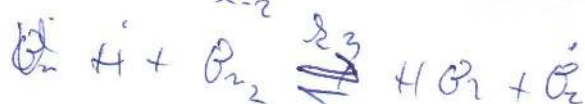
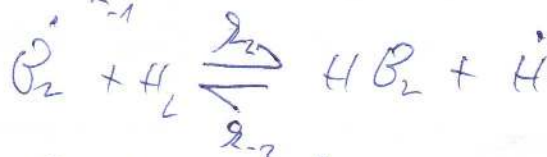
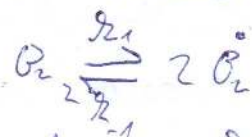
4. Gyakorlat

2011.10.09.

A H_2 képződését a fén. katalízis reakció egyenlet írja le:



A fén. mechanizmus szerint játszódik le:



A második a sebességtörvény határozó lépés

Seggjen emléke fel a katalízis sebességi egyenlete, ha a 2. reakció a seb. meghat. lépés és az HO_2 elemi reakció egyensúlyi állapotát írja le

$$V_0 = k_3 [H] [O_2] - k_{-3} [HO_2]$$

$$V_0 = V_2 = k_2 [\dot{O}] [H_2] - k_{-2} [HO_2]$$

$$k = \frac{[\dot{O}]^2}{[O_2]}$$

$$[\dot{O}]^2 = k [O_2]$$

$$[\dot{O}] = \sqrt{k [O_2]}$$

$$\hookrightarrow V_0 = k_2 [\dot{O}] [H_2] = k_2 \sqrt{k [O_2]} [H_2]$$

$$v_1 = k_1 [O_2]$$

$$v_2 = k_2 [\dot{O}]^2$$

$$k_1 [O_2] = k_2 [\dot{O}]^2$$

$$k = \frac{[\dot{O}]^2}{[O_2]} = \frac{k_1}{k_2}$$

2. Egy kémiai reakció sebessége

kétszeresére nő, ha 10° -ról 20° -ra emeljük a hőmérsékletet. Mekkora kell lennie a hőm.-et, ha azt adom, hogy a sebesség 10-szeresére nő?

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

↑
preexponenciális faktor
Arrhenius egyenlet

(Térítünk el a
preexp. egyenlet
hőm. függésétől)

$$T_1 = 10^\circ = 283\text{ K}$$

$$T_2 = 20^\circ = 293\text{ K}$$

$$k_1 = A \cdot e^{-E_a/R \cdot 283}$$

$$2k_1 = A \cdot e^{-E_a/R \cdot 293} \quad / \ln$$

~~$$\ln 2k_1 = \ln A + \left(\frac{-E_a}{R \cdot 293} \right)$$~~

$$2 \times e^{-E_a/RT_1} = 2 \times e^{-E_a/RT_2}$$

$$\ln 2 - \frac{E_a}{RT_1} = \ln 2 - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$T_1 \cdot T_2 \cdot \ln 2 - \frac{T_2 E_a}{R} = - \frac{T_1 E_a}{R}$$

$$T_1 T_2 \ln 2 = \frac{E_a}{R} (T_2 - T_1)$$

$$E_a = 46,79 \text{ kJ/mol}$$

$$k_b = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$k_b = 10 k_1 = 10 A e^{-E_a/RT_1}$$

$$e^{-E_a/RT_2} = 10 e^{-E_a/RT_1}$$

$$-\frac{E_a}{RT_2} = \ln 10 + \left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)$$

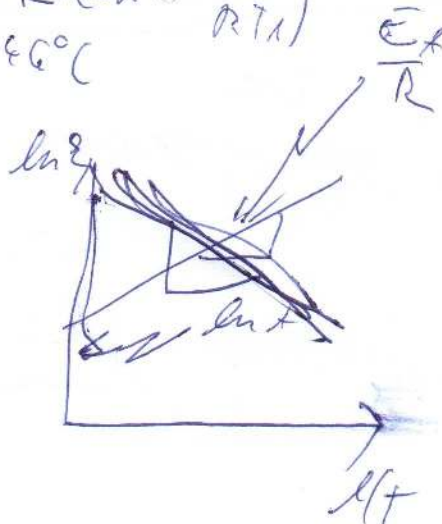
$$T_2 = -\frac{E_a}{R \cdot \left(\ln 10 - \frac{E_a}{RT_1}\right)}$$

$$T_2 = 46^\circ\text{C}$$

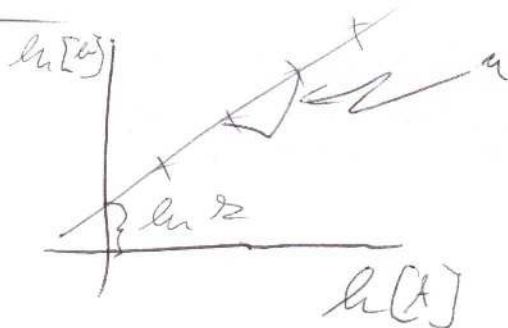
$$3. \quad k = A e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$T^\circ\text{C}$	$k \text{ l/sec}$
18	$1,64 \cdot 10^{-3}$
28	$2,83 \cdot 10^{-3}$
38	$5,75 \cdot 10^{-3}$



5. $\ln[A]$	$\ln[v]$
4,6091	0,6931
4,49581	0,6418
4,3820	0,5822
4,248	0,5128



$$v = k \cdot [A]^n$$

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln[A]$$

$$n = 0,506$$

$$\ln k = -1,6362$$

$$k = 0,367875$$

$$n = \frac{0,6418 - 0,6931}{4,6091 - 4,49581}$$

$$n = \frac{0,9931 - 0,6418}{4,6091 - 4,49581}$$

=

$$m = \frac{0,6331 - 0,6419}{4,605 - 4,459} = \underline{\underline{0,4868}}$$

~~$$0,6419 \cdot 0,4868 \neq \ln 2 = 4,459$$~~

$$4,459 \cdot 0,4868 + \ln 2 = 0,6419$$

$$\ln 2 = -1,548$$

$$2 = 0,2128$$

~~$$\ln 2 = -4,1873$$~~

~~$$2 = 0,1513 \cdot 10^{-2}$$~~

2E

$$100 = 2 \cdot 10^n$$

$$2 = 2 \cdot 100^n$$

$$2 = 0,2125$$

$$V = \lambda \cdot [A]^n$$

$$\frac{M}{s} = \left[\frac{?}{?} \right] \left[\frac{M}{dm^3} \right]^n$$

$$\frac{M}{s} = \left[\frac{?}{?} \right] \frac{[M]^n}{[dm^3]^n}$$

$$[?] = \frac{[dm^3]^n}{[M]^{n+1} s} = dm^{3n} \cdot M^{-n-1} \cdot s^{-1}$$

4.

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

$$\frac{A_0}{2} = A_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$-\ln \frac{1}{2} = \lambda \cdot 5$$

$$\lambda = 0.1386$$

$$T_{1/2} =$$

$$\text{ell.: } \frac{1}{2} = e^{-0.1386 \cdot 5}$$

relaxación iG4

$$\frac{A_0}{e} = A_0 e^{-\lambda \tau}$$

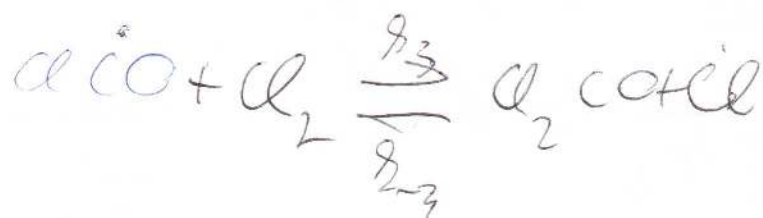
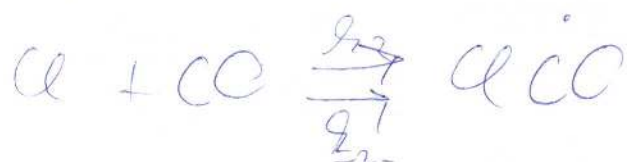
$$\frac{1}{e} = e^{-\lambda \tau}$$

$$e^{-1} = e^{-\lambda \tau}$$

$$\tau = 7.215$$

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

$$A = \frac{A_0}{e} \checkmark$$



$$k_1 = k_{-1}$$

$$k_1 = \frac{[\dot{\text{O}}]^2}{[\text{O}_2]}$$

$$[\text{O}_2] k_1 = [\dot{\text{O}}]^2$$

$$[\dot{\text{O}}] = \sqrt{[\text{O}_2] k_1}$$

$$k_2 = \frac{[\text{O}\dot{\text{C}}\text{O}]}{[\dot{\text{O}}][\text{CO}]}$$

$$r = k_2 \cdot [\dot{\text{O}}][\text{CO}] = k_2 \cdot [\text{O}_2]^{1/2} k_1^{1/2} [\text{CO}]$$

$$7. a) K_{eq} = \frac{[C]^2[D]}{[A]^2[B]} = ~~10000~~ 1 \cdot 10^{10}$$

$$\Delta G = -RT \ln K = -~~22936~~^{56} \text{ kJ/mol}$$

$$b) K_1 = \frac{[C]^2[D]}{[A]^2[B]} = ~~30000~~ \quad 500 \text{ J/mol (0,5 kJ/mol)}$$

$K_1 > K_{eq}$
 tehát ~~pozitív~~ ^{negatív} irányban fog lefele fordulni

$$8. \quad R = A_0 \cdot e^{-E_a/RT_{303}}$$

$$10 R = A_0 \cdot e^{-E_a/RT_{310}}$$

$$10 \cdot e^{-E_a/RT_{303}} = e^{-E_a/RT_{310}}$$

$$\ln 10 - \frac{E_a}{R \cdot 303} = - \frac{E_a}{R \cdot 310}$$

$$303 \cdot 310 \cdot \ln 10 \cdot R \neq -310 E_a \neq -303 E_a$$

$$E_a = 296 \cdot 10^3$$

$$303 \cdot 310 \cdot \ln 10 \cdot R = -T_1 - T_2 E_a$$

$$\frac{-303 \cdot 310 \ln 10 R}{T_1 + T_2}$$

Költ.

5. Gyakorlat

kin. feladat H_2O a H_2O -re, azaz nem
 meg van adva
 nyitott kör: relatív
 inaktív

mg/ml $\rightarrow$ számítás
 nyers

$\downarrow$
 hány H_2O molekulát

2. Feladat:

a) $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ $K = \frac{[B]}{[A]}$ $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$

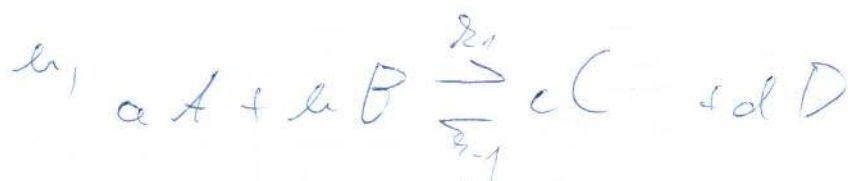
egyensúly

$v_+ = v_-$

$v_+ = k_1 [A]_{\text{eq}}$ $v_- = k_{-1} [B]_{\text{eq}}$

$k_1 [A]_{\text{eq}} = k_{-1} [B]_{\text{eq}}$

$\frac{[A]_{\text{eq}}}{[B]_{\text{eq}}} = \frac{k_{-1}}{k_1} = K$ ✓



$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

$v_+ = v_-$

$k_1 [A]^a [B]^b = k_{-1} [C]^c [D]^d$
 $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

5.

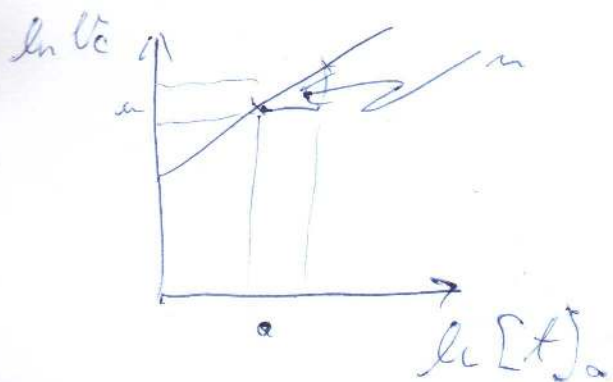
$t \rightarrow \infty$	$[A]_0 \text{ } \mu\text{M}$	$v \text{ } \mu\text{M}/\text{min}$	$\ln(v)$
$\ln[A]_0$			
4,609	100	2,00	0,693
4,500	50	1,50	0,647
4,382	30	1,49	0,587
4,248	20	1,67	0,513

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

$$\ln v = \ln k + n \ln[A]_0$$

logaritmusos módszer mintaregis

$\ln \frac{[A]_0}{1 \mu\text{M}}$ (-) egy nem logaritmusos ábrán



$$\frac{b}{a} = n$$