

Gibbs-féle standard szabadenergia, $\Delta G^\circ_{298,1 \text{ atm}}$

Referencia értékek

Kémiai potenciál

Additív szabály

Gibbs-Duhem-egyenlet

Raoult törvénye

Többfázisú, zárt rendszer - alapvető szabály

Koncentráció - aktivitás

Gibbs-féle szabadenergia: mennyi hasznos munka nyerhető ki a rendszerből, ha az kezdőállapotból végállapotba kerül

Elő szervetek alt. konstans hőmérsékleten + nyomáson működnek

$$\Delta G = G_{\text{vég}} - G_{\text{kezdet}} \quad ; \text{ ezt tudjuk mérni}$$

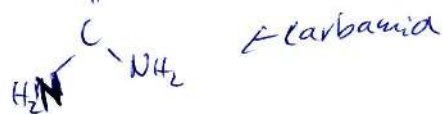
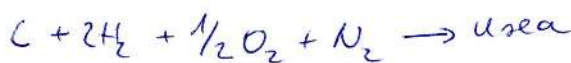
Standard szabadenergiát tiszta elemekre definiáljuk, ekkor ez 0.
1 mol $\rightarrow G^\circ_{298K, 1 \text{ atm}}$

$$G^\circ_{298K} \text{H}_2(\text{g}) = 0 \quad G^\circ_{298} \text{C (grafit)} = 0$$

$$G^\circ_{298K} \text{O}_2(\text{g}) = 0$$

$$\Delta G_{\text{kepződés}} = G^\circ_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - G^\circ_{298} \text{H}_2(\text{g}) - \frac{1}{2} G^\circ_{298} \text{O}_2(\text{g})$$

$$\Rightarrow G^\circ_{\text{kepződés}} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \Delta G_{\text{kepződés}} = -56,69 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$



$$\Delta G_k = -44,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

1 Szabadenergia függ a halmazállapottól
víz és urea kölcsönhatásában energia szabadul fel, mert az urea jól illeszkedik a víz hidrogénhíd-rendszerbe
urea + víz oldás során mérhető a hőmérséklet-változás

Legyen urea oldat G szabadenergiával ; 1: H₂O, oldószer
2: urea, oldott anyag

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

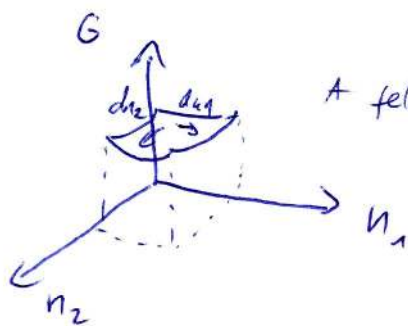
↑
víz

↑
víz hozzáadása

↑
urea hozzáadása

mennyiség → 0, nagyon kevés anyag hozzáadása

Ábrázolva



Egy felület reprezentálja
A felület iradymtangense:

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

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

↑
Kémiai potenciál

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

A koncentrációváltozás a kiegyensúlyozott állapotba halad,
hajtóereje a kémiai potenciál.
Sokféle jelenséget lehet ezzel magyarázni.

Mennyiségek $\left\{ \begin{array}{l} \text{extenzív} \\ \text{intenzív} \end{array} \right\}$ specifikus mennyiséget lehet hozzá rendelni
→ el kell osztani az anyagmennyiséggel

Gibbs-féle szabadenergia: extenzív

Kémiai potenciál: intenzív, csak az összetételről függ.

Kísértet

Kevés víz + kevés urea, ugyanolyan arányban összekeverjük, többször

$$\Delta G = \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2 \quad \dots \quad \mu_1, \mu_2 \text{ ugyanaz minden összekeverésnél}$$

$$\Delta G' = \mu_1 \cdot dn_1' + \mu_2 \cdot dn_2'$$

összegzés
integrálásnak felel meg

$$G = \mu_1 \cdot n_1 + \mu_2 \cdot n_2 \quad \leftarrow \text{ADDITIVITÁSI SZABÁLY}$$

Egy rendszer szabadenergiáját ki tudom számítani,
ha ismerem az összetevők mennyiségét és szabadenergiáját
⇒ megmondhatjuk pl., hogy milyen irányban folyik le egy
reakció, és mennyi energia nyerhető a folyamat során

$$dG = \mu_1 \cdot dn_1 + n_2 \cdot dn_2 + n_1 \cdot dn_2 + \mu_2 \cdot dn_2 \quad \leftarrow \text{a szabadenergia teljes megváltozása / deriváltja}$$

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

$$0 = n_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2 \quad \text{GIBBS - DUHÉN EGYENLET}$$

anyagmennyiség változása · kémiai potenciáljával

⇒ adott rendszer kémiai potenciáljából meghatározhatjuk az
adott anyag kémiai potenciálját
→ ut pl. könnyebben megmérjük

Ideális oldat, oldószer + 1 molekula : p
oldószer és oldott anyag tulajdonságaira sorozatokat segítségével extrapolálhatók

telítődik az oldat
 hinta oldóanyag
 hinta oldószer
 enefelel' hirtelen elpárollik,
 végig tudok menni
 másik irányba az oldószer tulajdonságaitól
 tudunk következtetni.
 $\Rightarrow$ Gibbs-Duhem egyenlet

$$d\mu_2 = -\left(\frac{n_1}{n_2}\right) d\mu_1 \quad \int_{\mu_2}^{\mu_2^0} d\mu_2 = - \int \frac{n_1}{n_2} d\mu_1$$

$$\mu_2 - \mu_2^0 = - \int \frac{n_1}{n_2} d\mu_2$$

ideális oldatra: RAOULT TÖRVELEY

híg oldatokra: $\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1$

$X =$ molfrakció
 tiszta oldószerre 1.

$\downarrow$ levezetés híg oldatokra

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln X_2$$

$$X_2 \ll 1$$

$$X_1 \approx 1 \quad X_2 \approx 0$$

$\downarrow$
 koncentráció függvény
 is tudunk felírni

$\leftarrow$ ez azért jó, mert az
 a tartomány is úgy
 viselkedik, aminek nincs
 fizikai alapja, mint aminek
 van.
 Kéneki önműve :)

Hűvelékijj - szabály

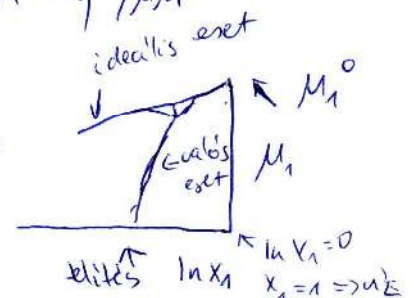
- Nem ionizáló oldott anyag (pl. glükóz) 0,01 - 0,1 M tartományban, 0,001 M -ig /mM
- Sókra (NaCl) 10⁻⁶ - 10⁻⁵ M -ig /μM
- Fehérjékre

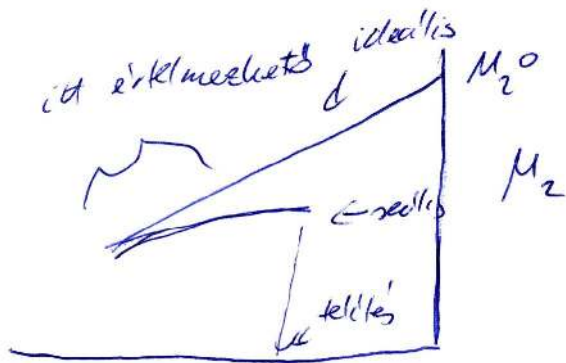
Számítási értékek hozzárendelése

$\mu_1^0 + RT \ln X_1$: ábrázoljuk μ_1 vs. $\ln X_1$

μ_1^0 : konstans, ismét az kémiai potenciálja

$$\mu_1^0 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = \overline{G}_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -56,69 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$



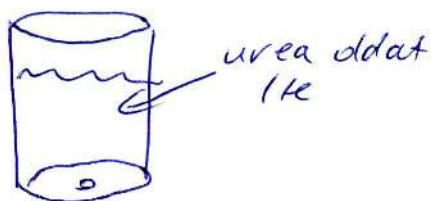


M_2^0 -nak nincs fizikai jelentése, integrációs konstans

$$\ln x_2 \quad \ln x_2 = 0; x_2 = 1$$

Kísérlet

Tömegy, telített urea oldat főzőpohárba, a feketére együnk kristályos ureát.



Alapszabály

Többfázisú zárt rendszer esetén egy bizonyos anyag kémiai potenciálja azonos, ahol az szabadon valószínűsíthető.

$$M_2(\text{telített}) = M_2(\text{mild}) = \bar{G}_{298}^0 = -47,12 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

1 mol urea hordozásakor nagy energia szabadul fel
 // kémikusok nem szeretnek moláris koncentrációra dolgozni
 $\Rightarrow$ tegyük át moláris koncentrációra

Mólfrákció (x) $\Rightarrow$ moláris konc. (c)

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

Tfh. víz oldat $x_1 \approx 1$

$$c \approx 55,51 \frac{\text{mol}}{l}$$

$\rightarrow$ víz moláris koncentrációja

$$c_1 \approx 55,51 \text{ mol/l}$$

$$c_2 = 0,1 M$$

$$c_2 \ll c_1$$

$$c_1 + c_2 \approx c_1$$

$$x_2 \approx \frac{c_2}{c_1} = \frac{c_2}{55,51 M}$$

$$M_2 = M_2^0 + RT \ln \frac{c_2}{55,51}$$

A víz koncentrációját állandónak tekinthetjük.

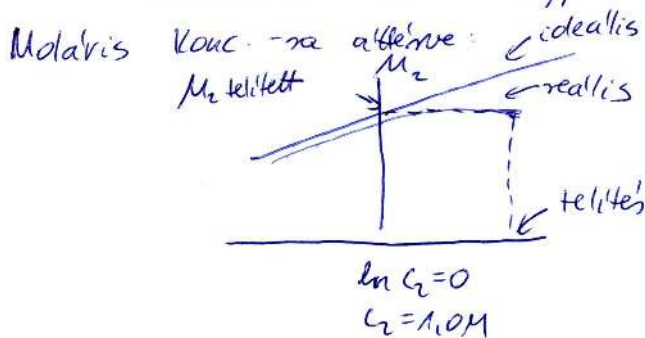
$\Rightarrow$ A víz koncentrációját beolvasthatjuk az integrálásba konstansba.

$$\mu_2 = \underbrace{\mu_2^0 - RT \ln 55,5 M}_{\mu_2^\square \leftarrow \text{a víz koncentrációját is tartalmazza}} + RT \ln \frac{c_2}{1,0 M}$$

// Ha sok konstans van az egyenletben, érdemes azokat összeolvasztani.

$$\mu_2^\square = \mu_2^0 - RT \ln 55,51$$

// el kell raknunk a számot a mértékegységekbe, nem lehet egyből logaritmizálni
 $\Rightarrow$ viszont meg kell jegyezni a mértékegységet.



itt már jobban helyen van a kiértékelés

$$\mu_2(\text{telítési}) = -417,12 \text{ kcal/mol}$$

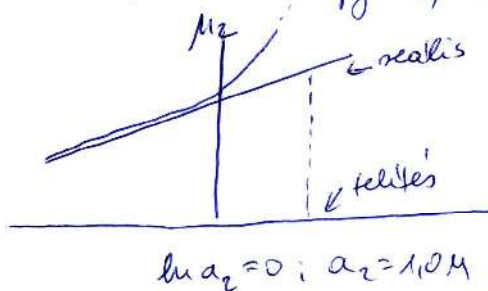
$$\bar{G}_{2,ss}$$

Még szebb ábrát szeretnénk

$\Rightarrow$ bevezetjük a -t (aktivitás)

$$\ln a = \frac{\mu(\text{reális}) - \mu^\square(\text{ideális})}{RT}$$

reálisból lesz egyenes, és az ideális görbe lesz eltemi



$$m = RT$$

6
Ha egy pontban ismerjük a reálíst $\Rightarrow$ RT méréssel elég
meghatározható az egész reális egyenes, vagyis a kémiai
potenciál.

Az ideálisból való eltérés viszont még mindig koncentrációfüggő
 $\Rightarrow$ bevezetünk még egy mennyiséget, az aktivitási állapotot

Mel: γ

$$a_2 = \gamma_2 C_2$$

$\rightarrow$ viszonyítás, nincs dimenziója

0 konc.-nál $\rightarrow 1$,

$\Rightarrow$ táblázatos formában még tudjuk határozni, hogy
mennyire tér el az ideálisból

Összefoglalva

Előutalás oldatban lévő

2 komponensű rendszerrel körelthünk

a folyamatokat a kémiai potenciál hatja, Gibbs-féle szabad-
energia specifikus leírásból jön

$\Rightarrow$ irány meghatározása
koncentráció függvényében értelmezhetjük
oldószert is

$\downarrow$ Kémiailag, Deshman

oldott anyagra is jó

víz pontos (oldószert, reagensek, pH)

még oldatokra $C_{\text{vz}} \text{ arány} \rightarrow \text{cut. konst.}$

1) Mennyek: $\frac{2}{T}$,
Házik: 10-10 pontot

Kell: E_A a reakció aktiválási energiája

Felhasználjuk: Arrhenius -féle egyenlet: $k = A \cdot e^{-E_A/RT}$

$\uparrow$
preexponenciális tényező,
v. Arrhenius-konstans

lineáris összefüggést próbálunk keresni,
hogy tudjuk milyen ábrázolni

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

$\uparrow$
az utközi elmélet predikcióján nem is függ a
hőmérséklet gyökétől

ha nincs oda írva, nem kell figyelembe venni

most figyelembe vesszük.

$$A = A' \cdot \sqrt{T}$$

$$A' = \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A' - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \sqrt{T}$$

$$\ln \left(\frac{k}{\sqrt{T}} \right) = \ln A' - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Ha a hőmérséklet reciproka a függvényében ábrázolom az

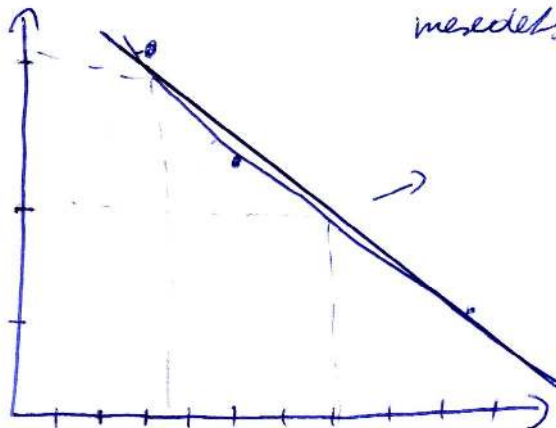
$\ln \left(\frac{k}{\sqrt{T}} \right)$ -t, lineáris összefüggést fogok kapni.

Feladat: aktiválási energia meghatározása adott reakciónál,
bizonyos hőmérsékleten mért sebességi együttható értékekből

$1/T \cdot 10^3 (K^{-1})$	$T (^\circ C)$	$k (1/min)$	$\ln(k/\sqrt{T})$
3,378	23	1,1	-2,75
3,333	27	1,7	-2,321
3,300	30	2,2	-2,068

Ábrázoljuk

$$\ln \frac{K}{T}$$



meredékséget meg kell határozni

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-0.5}{0.025 \cdot 10^{-3}} \approx -8.9 \cdot 10^3$$

$$\text{meredékség} = - \frac{E_A}{R} = -8.9 \cdot 10^3$$

$$E_A = 144 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

erre voltunk kíváncsiak

Ha a tengelymetszetre is szükség van, akkor cipelni kell arra, hogy az origóban 0 legyen!

$$\begin{aligned} 2) \quad \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{összetűzésekből kiindulva} \\ \text{reagálva} \end{array} \right\}$$

$$\Delta H^\circ = ? \quad \text{erre a reakcióra nézve}$$

re. $A \rightleftharpoons B$ egyensúlyi folyamat van

- 1) belevárok A-t
- 2) megvárnom, míg beáll az egyensúly
- 3) megmértem B mennyiségét
- 4) megismétlem ugyanúgy

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \quad \leftarrow \text{legyen az egyik oldalon az egyensúlyi állapot}$$

$$-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} = \ln K$$

$$\left(-\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) = \ln K$$

meredékség $\frac{1}{T}$ $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ tengelymetszet



$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

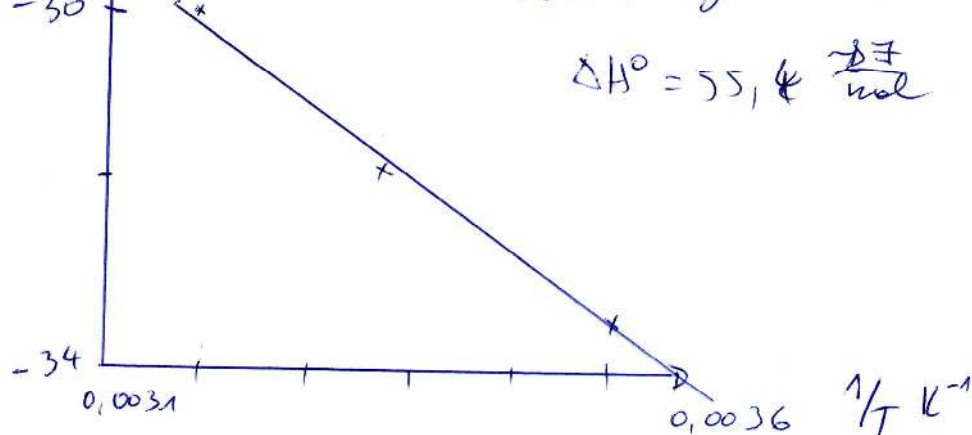
$1/T (K^{-1})$	$T (^\circ C)$	$k (\frac{mol}{dm^3})$	$\ln k$
$3,6 \cdot 10^{-3}$	5	$1,87 \cdot 10^{-15}$	-33,9
$3,36 \cdot 10^{-3}$	25	$1,01 \cdot 10^{-14}$	-32,2
$3,14 \cdot 10^{-3}$	45	$3,94 \cdot 10^{-14}$	-30,9

Алгоритм:

$\ln k$

$$\text{model} = -2,66 \cdot 10^3 K$$

$$\Delta H^\circ = 55,4 \frac{kJ}{mol}$$



1. тап

users. itk. ppk. $\ln / \sim$ qyoda / . тап