

ha csak *térfogati* munka van: $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$

Spontán makroszkópikus folyamatok mindig az entrópia növekedésével járnak együtt.

Fázisátalakulások: (izoterm-izobár folyamatok)

$$\Delta S(olv) = \frac{\Delta H(olv)}{T_{olv}} \quad \Delta S(pár) = \frac{\Delta H(pár)}{T_{forr}}$$

S nő

melegítés
olvadás
párolgás
kiterjedés

RENDEZETLENSÉG NŐ

hőenergia bevétel:

munka bevétel:

S csökken

hűtés
fagyás
kondenzálás
összenyomás

RENDEZETLENSÉG CSÖKKEN

rendezetlenebb mozgás

rendezés

2

Párolgási entrópia értékek a normál forrásponton

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

p-függő

standard moláris entrópia

standard nyomás (1 bar = 100000Pa=0,986 atm)³

A természetes folyamatok iránya

(a folyamatok spontaneitása)

- - $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$
- - a gázok kitöltik a rendelkezésükre álló teret
- - a meleg tárgy hideg környezetben lehűl

A természeti folyamatokra jellemző az energia szétszóródása.

Rendezett \longrightarrow Rendezetlen

? az energetikailag (I. főtételnek nem ellentmondó) megengedett folyamatok közül melyik megy spontán végbe?

Kémiai folyamatok végbemenetelének iránya, egyensúly elérése

4

- **Elszigetelt** rendszerekben **önként (spontán)** végbemenő folyamatokban a változása pozitív:

$$\Delta S \geq 0$$

Ha elszigetelt rendszerben spontán folyamat játszódik le, az entrópia nő (**A termodinamika II. főtétele**).

Az egyensúlyt az entrópia maximuma jelenti.

5

- Ha a rendszer **nem elszigetelt**:

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

Egy folyamat teljes entrópiaváltozása tehát:

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

Mivel $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$

ha p, T állandó:

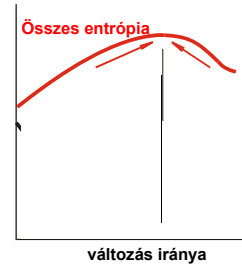
$$\Delta S_{\text{környezet}} = -\frac{\Delta H_{\text{rendszer}}}{T} \quad \begin{matrix} \text{endoterm} \\ \text{exoterm} \end{matrix}$$

$$\Delta S_{\text{teljes}} = -\frac{\Delta H_{\text{rendszer}}}{T} + \Delta S_{\text{rendszer}} \quad / \cdot T$$

$$T \Delta S_{\text{teljes}} = -\Delta H_{\text{rendszer}} + T \Delta S_{\text{rendszer}}$$

$$-T \Delta S_{\text{teljes}} = \Delta H - T \Delta S \equiv \Delta G \quad / \cdot (-1)$$

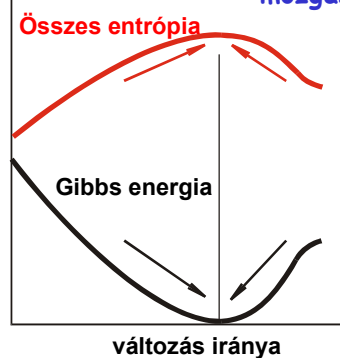
$$\Delta G \equiv \Delta H - T \Delta S \quad \text{SZABADentalpia (Gibbs)}$$



$$\Delta G \equiv \Delta H - T \Delta S \quad \text{SZABADentalpia (Gibbs)}$$

teljes tárolt energia

molekulák véletlenszerű mozgása által tárolt energia



Állapotfüggvény

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

- spontán folyamatban csökken,
- egyensúlyban minimuma van.

! Spontaneitás \Leftrightarrow átalakulás sebessége !

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

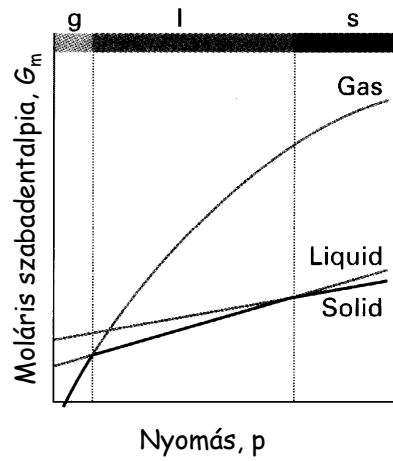
7

$G \equiv H - TS$ SZABADentalpia

$G(p)$ $T = \text{áll.}$

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

$dG = Vdp$



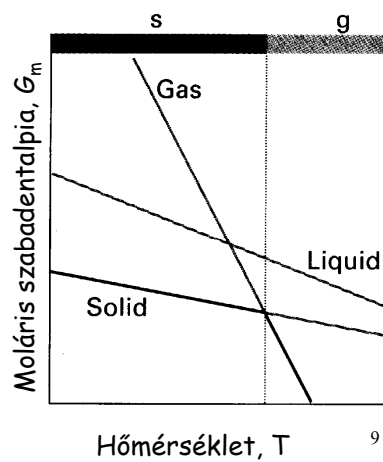
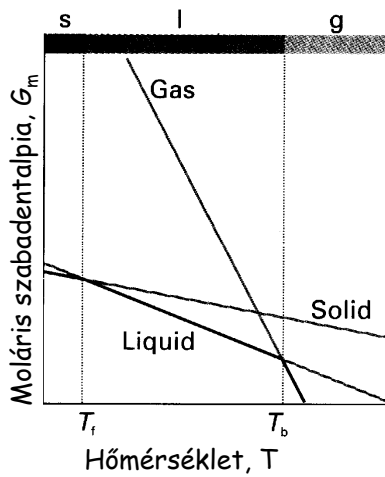
$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

8

$G(T)$ $p = \text{áll.}$

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

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

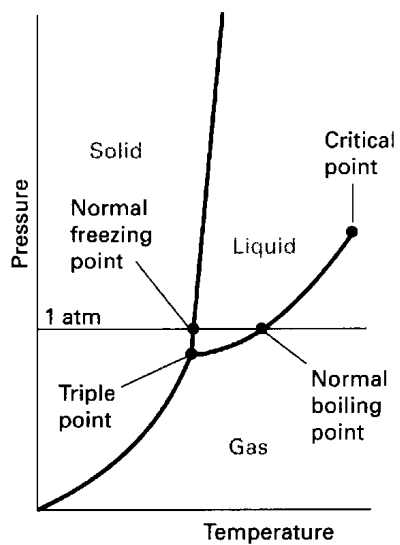


9

TISZTA ANYAGOK FÁZISEGYENSÚLYA

10

FÁZISDIAGRAM



Fázishatár

Hármaspont
Kritikus pont
Normál forráspont
Normál olvadáspont

T_{krit}
 V_{krit}
 ρ_{krit}

11

FÁZISEGYENSÚLY

Fázisátalakulás bekövetkezése nélkül
függetlenül változtatható intenzív
állapothatározók száma: szabadsági fok

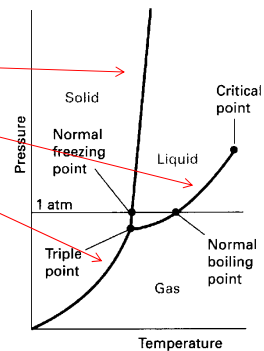
$$SZ = K - F + 2 \quad \text{GIBBS}$$

Fázis F

- homogén kémiai összetétel
 - homogén fizikai szerkezet
- ≠ halmazállapot !

Komponens K

- azonos kémiai tulajdonság



12

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

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

13

Fázisegyensúlyban

$$G_m(1) = G_m(2)$$

$$G_m(1) + dG_m(1) = G_m(2) + dG_m(2)$$

$$dG_m(1) = dG_m(2)$$

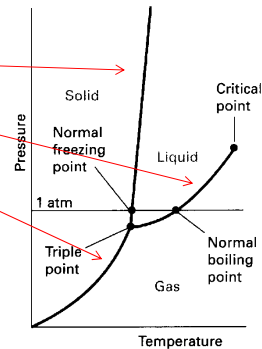
$$dG_m = V_m dp - S_m dT$$

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

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

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

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



Bármely fázishatárra a görbe meredeksége:

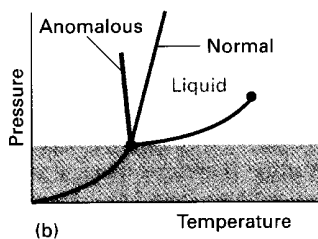
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

Mivel a fázisátalakulás izoterm, izobár folyamat: $\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad \text{Clapeyron egyenlet}$$

14

S/L reagálása a nyomásra



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

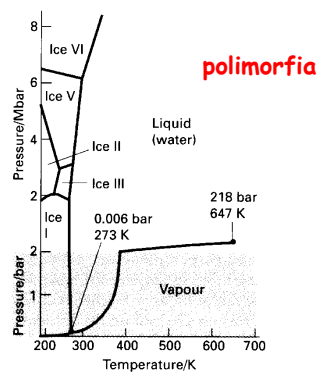
$$(V_m dp)_{szil} \stackrel{?}{=} (V_m dp)_{foly}$$

Víz

jég: 19,7 cm³/mol

víz: 18,0 cm³/mol

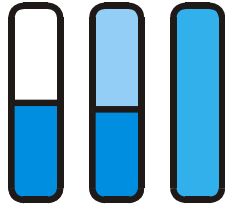
korcsolya
gleccser



polimorfia

15

Kritikus állapot

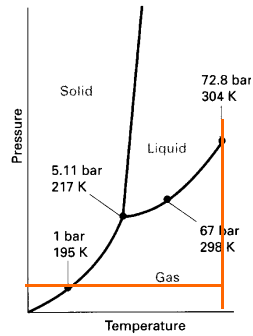


sűrűség
diffúzió
oldhatóság

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

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

Széndioxid: zöld oldószer



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

16

A folyadék/gőz átmenet: párolgás és kondenzáció

párolgási standard entalpia/moláris párolgáshő
(standard nyomáshoz tartozó forrásponton)

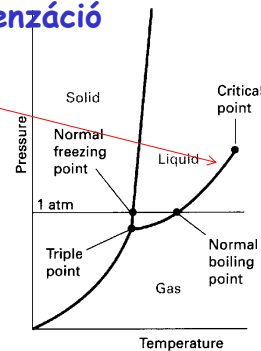
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m(\text{pár})}{T \Delta V_m}$$

Clapeyron

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta H_m(\text{pár})}{RT^2}$$

Clausius-Clapeyron



Tiszta folyadék gőznyomása csak a hőmérséklettől függ.

$$\int_{p_k}^{p_v} d \ln p = \int_{T_k}^{T_v} \frac{\Delta H_m(\text{pár})}{RT^2} dT$$

$$\frac{dp}{p} = d \ln p$$

$$d(1/T)/dT = -1/T^2$$

$$\ln \frac{p_v}{p_k} = \frac{\Delta H_m(\text{pár})}{R} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_v} \right)$$

$$\frac{dT}{T^2} = -d \frac{1}{T}$$

17

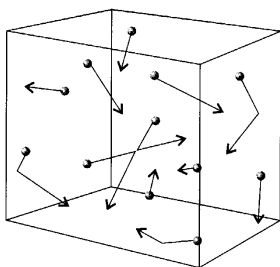
Mekkora a benzol forráspontja légköri nyomáson (101325 Pa), ha gőznyomása 35 °C-on 20 kPa, 58,8 °C-on 50,0 kPa?

18

GÁZOK

p, V, T, n

Kinetikus gázelmélet



1. véletlenszerű mozgás
2. méret vs **szabad úthossz**
3. nincs kölcsönhatás

$$\lambda = \frac{c}{Z}$$

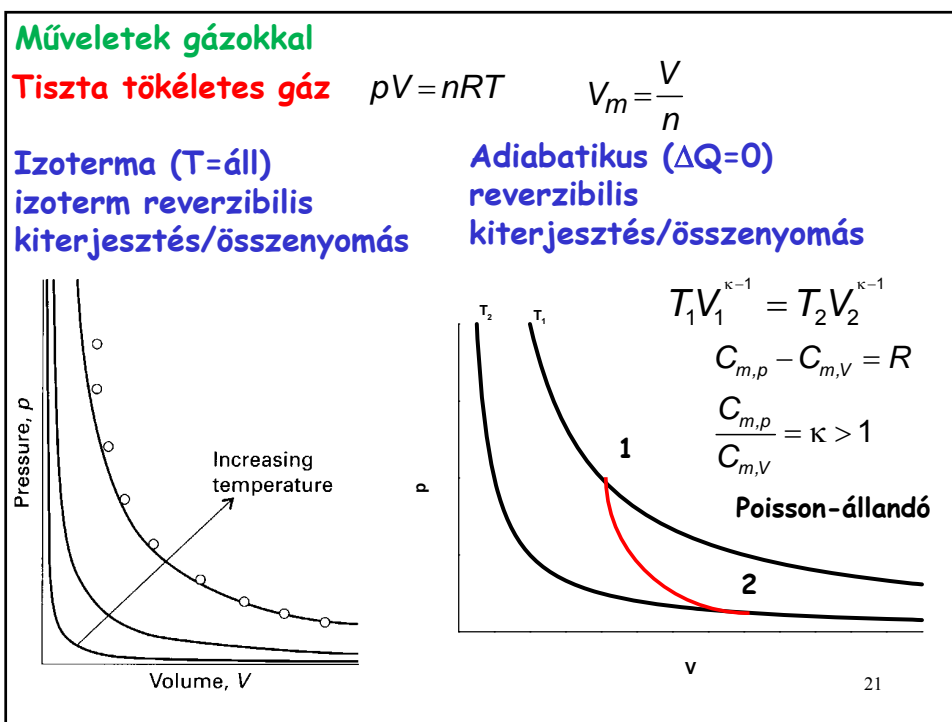
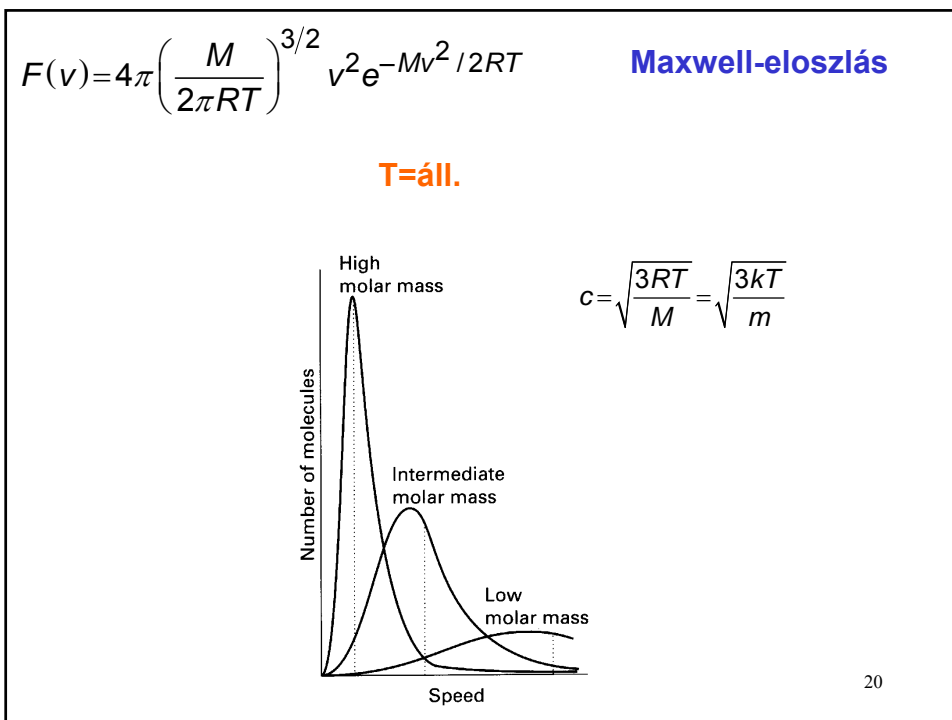
$$c = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{átlagsebesség}$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \text{Boltzmann állandó}$$

c értékek 25 °C-on

	$c, \text{ m/sec}$
O ₂	425
N ₂	454
H ₂	1692
He	1204
CO ₂	362,5
aceton	316
benzol	272

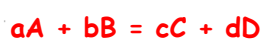
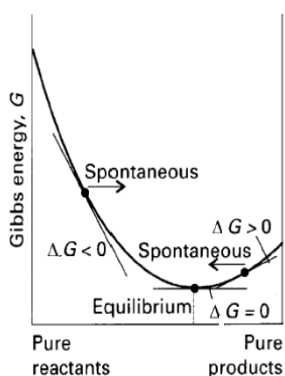
19



KÉMIAI EGYENSÚLYOK

22

Szabadentalpia változás kémiai reakcióban



a, b: ν_k

c, d: ν_t

A, B, C, D, M_k , M_t : vegyjelek

$$\sum \nu_k M_k = \sum \nu_t M_t$$

A reakció szabadentalpia változása:

$$\Delta_r G = \sum \nu_t G_t - \sum \nu_k G_k \quad (p \text{ és } T \text{ áll.})$$

Spontán változás: $\Delta_r G < 0$, p és T áll.

Egyensúly: $\Delta_r G = 0$, p és T áll.

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

ΔH	ΔS	$\Delta G < 0$	$K > 1$
-	+	minden hőmérsékleten	
+	-	nincs ilyen hőmérséklet	
-	-	ha $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$	
+	+	ha $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$	

23

$\Delta_r G^\ominus$: a reakció standard szabadentalpia változása

Minden vegülethez rendelhető egy ΔG^\ominus standard (\ominus) szabadentalpia.

Ez definíció szerint a **VEGYÜLET** standard állapotú elemeiből való képződésének standard reakcióentalpiája (ΔG^\ominus_k)
Standard állapotban az **ELEMEK** képződési entalpiája megállapodás szerint nulla.

ΔG^\ominus mértékegysége a joule (J), gyakran egy mólra vonatkoztatják, ekkor J/mol.

Segítségével számítható, hogy egy tervezett reakciót eredményes lehet-e: $\Delta_r G = \sum \nu_t G_t - \sum \nu_k G_k$

TERMODINAMIKAI GÁT - KINETIKAI GÁT

24

Az egyensúlyi állapot jellemezhető a termodinamikai egyensúlyi állandóval is:

$$\sum \nu_k M_k = \sum \nu_t M_t \quad \text{A reakcióegyenlet jelentősége}$$

$$K = \frac{\prod a_{t,e}^{\nu_t}}{\prod a_{k,e}^{\nu_k}}$$

e : egyensúlyi összetétel

DIMENZIÓ MENTES

(kémiai) aktivitás

$$a = c\gamma$$

a : (kémiai) aktivitás
 γ : aktivitási együttható
 C : koncentráció

Híg oldatok esetén jó közelítés a mólkonzentráció ($\gamma \approx 1$):

$$K = \frac{\prod a_{t,e}^{\nu_t}}{\prod a_{k,e}^{\nu_k}} \approx \frac{\prod c_{t,e}^{\nu_t}}{\prod c_{k,e}^{\nu_k}}$$

25

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

$$K ? 1$$

ΔH	ΔS	$\Delta G < 0$	$K > 1$
-	+	minden hőmérsékleten	
+	-	nincs ilyen hőmérséklet	
-	-	ha $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$	
+	+	ha $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$	

Érdemi termékképződés: $K \gg 1$ ($K > 10^3$).

26

BEFOLYÁSOLHATÓ-E AZ EGYENSÚLYI ÁLLANDÓ ????????

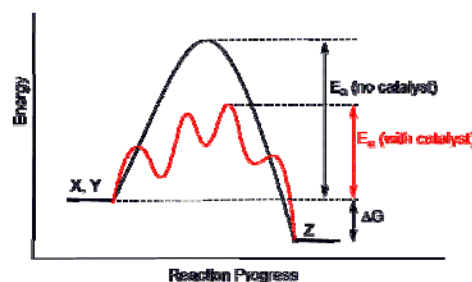
$$K ? 1$$

KÜLSŐ TÉNYEZŐK HATÁSA AZ EGYENSÚLYI ÁLLANDÓRA

nyomás $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$ standard nyomáshoz tartozik a $\Delta_r G^\ominus$, ezért nem

hőmérséklet $\ln \frac{K'}{K} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$

katalizátor



27

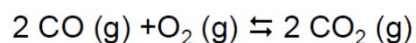
BEFOLYÁSOLHATÓ-E AZ EGYENSÚLYI ELEGY ÖSSZETÉTELE ?

Külső körülmények hatása az egyensúlyi összetételre

$$K = \frac{\Pi a_{t,e}^{v_t}}{\Pi a_{k,e}^{v_k}} \approx \frac{\Pi c_{t,e}^{v_t}}{\Pi c_{k,e}^{v_k}} \quad \text{Le Chatelier-Brown}$$

Elegyösszetétel:

Nyomás:



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad p_{\text{ö}} = p_{\text{CO}} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{CO}_2}$$

$\Delta n > 0$ $\Delta n < 0$ a nyomásnövelés segíti a termékképződést

$\Delta n > 0$ a nyomásnövelés visszaszorítja a termékképződést

28

A TERMODINAMIKAI ÁLLANDÓ MEGHATÁROZÁSA MÉRÉSI ADATOKBÓL

Híg oldatok:

$$K = \frac{\Pi a_{t,e}^{v_t}}{\Pi a_{k,e}^{v_k}} \approx \frac{\Pi c_{t,e}^{v_t}}{\Pi c_{k,e}^{v_k}}$$

Tökéletes gázok esetén:

$$K_p = \frac{\Pi p_{t,e}^{v_t}}{\Pi p_{k,e}^{v_k}}$$

$$K = K_p (p^\ominus)^{-\Delta v}$$

29