

III. Termodinamikai alapok: a változások energetikája; a folyamatok iránya, egyensúlyok.

III.1. Termokémia

Alapfogalmak. U és H , reakcióhő, Hess-tétel, képződéshő

Hőmennyiség, hőkapacitás: $Q = C \Delta T$

C - hőkapacitás; extenzív mennyiség; jelentése: mennyi hő kell ahhoz, hogy az adott rendszer hőmérséklete 1°C -al emelkedjen.

Fajlagos hőkapacitás (fajhő): 1 grammra vagy 1 móltra vonatkozó C .

Q dimenziója: kJ, kcal $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

Reakcióhő: a reakció során a környezettel kicserélt hőmennyiség, a reakcióegyenlet által kifejezett molszámokra vonatkozóan.

Előjel-konvenció: a rendszerrel közölt hő; tehát, ha a reakció hőtermelő (*exoterm*, hőt ad át a környezetnek), akkor a reakcióhő negatív.

Hess-tétel: a reakcióhő független az úttól, értékét a kezdeti és végállapot egyértelműen meghatározza. (Vagyis: Egy bruttó reakció tetszőlegesen felbontható részfolyamatokra).

A reakcióhő (legalábbis elvben) különböző a szerint, hogy állandó térfogaton (zárt edény), vagy állandó nyomáson (nyitott edény) mérjük:

$V = \text{const.}; Q = \Delta U \quad U - \text{belsőenergia}$

$p = \text{const.}; Q = \Delta H \quad H - \text{entalpia}$

T , a hőmérséklet, mindkét esetben *constants*. (Ez így értendő: ha pl. hőt termelt a folyamat, Q mérések a rendszert az eredeti T -re kell visszahűteni!)

A kétféle Q

különbsége a

térfogati munkából

adódik. Az ábra

szerint (negatív előjel,

mert konvenció

szerint a rendszeren

végzett munka a

pozitív): $-w = p\Delta V$

munka = erő.út; $w = Fd$, erő =

nyomás.felület, $F = pA$, térfogat

= felület.magasság, $\Delta V = Ad$.

A rendszer által végzett munka negatív.

Már látszik, miért célszerű egy új függvényt, az entalpiát bevezetni: ha a

rendszerrel Q hőt közlünk és rajta w munkát végzünk, ezek összege a

belsőenergia megváltozása: $\Delta U = Q + w = Q - p\Delta V$.

Tehát definiálva az entalpiát, mint: $H = U + pV$,

H megváltozása (ha $p = \text{const.}$) $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, a reakcióhő.

Külön elnevezések: olvadáshő, párolgáshő, stb.

Allotrop módosulatok átalakulása:

S(rombos) \rightarrow S(monoklin) $\Delta H = + 0.08 \text{ kcal/mol}$

P(sárga) \rightarrow P(vörös) $\Delta H = - 3.7 \text{ kcal/mol}$

Oldáshő *Enthalpy of Solvation* (H_{solv} kJ/mol)

Substanc	H_{solv}	Substance	H_{solv}
$\text{AlCl}_3(\text{s})$	-373.63	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-95.28
$\text{LiNO}_3(\text{s})$	-2.51	$\text{LiCl}(\text{s})$	-37.03
$\text{NaNO}_3(\text{s})$	20.50	$\text{NaCl}(\text{s})$	3.88
$\text{KNO}_3(\text{s})$	34.89	$\text{KCl}(\text{s})$	17.22
$\text{NaOH}(\text{s})$	-44.51	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	14.77

Kémiaiában: égéshő, közömbösítési hő, stb.

Termokémiai egyenlet: a reakcióegyenlet mellett feltüntetjük a reakcióhőt (entalpiaváltozást) is. A résztvevők (halmaz)állapotának feltüntetése fontos!

Pl. $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -3173 \text{ kJ/mol}$

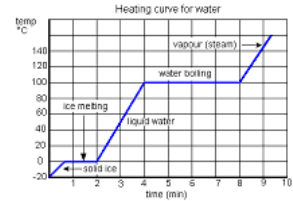
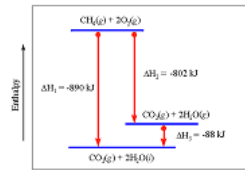
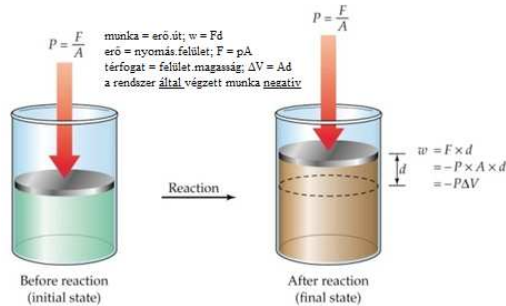
Több egyenlet algebrai egyenletként manipulálható.

Képződéshő: azon folyamat reakcióhője, melyben 1 mól anyag

elemeiből képződik \Rightarrow elemek képződéshője zérus.

Tisztázandó: U vagy H ; és az állapotjelzők értékeit meg kell adni. Általában ΔH -t szokás használni, ld. táblázat.

Diagramok: entalpiadiagramok, fűtési görbék



Standard képződéshők (standard képződési entalpia, ΔH_f°): A nyomás standard, $p^\circ = 1$ atm. És általában 25 °C-ra adják meg.

Vegyük észre: allotrópia esetén nem mindig a legalacsonyabb energiájú forma a zéruspont, ld. foszfor.

Táblázat: gyakoribb anyagok standard képződéshője 25°C-on (forrás: Brady, T6.1.)

Substance	ΔH_f (kJ/mol)	Substance	ΔH_f (kJ/mol)	Substance	ΔH_f (kJ/mol)
$Al_2O_3(s)$	-1676	$C_6H_{10}(g)$	-126	$MgCl_2 \cdot 2H_2O(s)$	-1280
$Al_2(SO_4)_3(s)$	-3441	$C_6H_6(l)$	+49.0	$Mg(OH)_2(s)$	-924.7
$As_4O_6(s)$	-1314	$CH_3OH(l)$	-238	$KMnO_4(s)$	-813.4
$As_2O_5(s)$	-925	$C_2H_5OH(l)$	-278	$MnSO_4(s)$	-1064
$BaCO_3(s)$	-1219	$HCHO(g)$ (formaldehyde)	-108.6	$NH_3(g)$	-46.0
$BaCl_2(s)$	-860.2	$CH_3CHO(g)$ (acetald.)	-167	$NH_4Cl(s)$	-314.4
$Ba(OH)_2$	-998.22	$(CH_3)_2CO(l)$ (acetone)	-248.1	$NO(g)$	+90.4
$BaSO_4(s)$	-1465	$CO(NH_2)_2(s)$ (urea)	-333.5	$NO_2(g)$	+34
$Br_2(g)$	+30.9	$HCl(g)$	-92.5	$N_2O(g)$	+81.5
$HBr(g)$	-36	$HCl(aq)$	-167.2	$HNO_3(l)$	-174.1
$CaCO_3(s)$	-1207	$(NH_4)_2Cr_2O_7(s)$	-1807	$O_3(g)$	+143
$CaCl_2(s)$	-795.8	$K_2Cr_2O_7(s)$	-2033.01	$P(s, white)$	0 (vörös: -3.7)
$CaO(s)$	-635.5	$CuCl_2(s)$	-172	$P_4O_{10}(s)$	-2984
$Ca(OH)_2(s)$	-986.6	$CuO(s)$	-155	$H_3PO_4(s)$	-1279
$Ca_3(PO_4)_2(s)$	-4119	$Cu_2S(s)$	-79.5	$KCl(s)$	-436.8
$CaSO_4(s)$	-1433	$CuS(s)$	-53.1	$SiO_2(s, alpha)$	-910.0
$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O(s)$	-1573	$CuSO_4(s)$	-771.4	$NaF(s)$	-571
$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$	-2020	$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$	-2279.7	$NaCl(s)$	-413
$C(s, graphite)$	0	$HF(g)$	-271	$NaBr(s)$	-360
$C(s, diamond)$	+1.88	$H_2O(l)$	-286	$NaI(s)$	-288
$CCl_4(l)$	-134	$H_2O(g)$	-242	$NaHCO_3(s)$	-947.7
$CO(g)$	-110	$H_2O_2(l)$	-187.8	$Na_2CO_3(s)$	-1131
$CO_2(g)$	-394	$I_2(g)$	+62.4	$Na_2O_2(s)$	-504.6
$CO_2(aq)$	-413.8	$HI(g)$	+26	$NaOH(s)$	-426.8
$H_2CO_3(aq)$	-699.65	$Fe_2O_3(s)$	-822.2	$Na_2SO_4(s)$	-1384.49
$CS_2(l)$	+89.5	$Fe_3O_4(s)$	-1118.4	$S(s, rhombic)$	0 (monoklín: +0.08)
$CS_2(g)$	+117	$PbO(s)$	-217.3	$SO_2(g)$	-297
$CH_4(g)$	-74.9	$PbO_2(s)$	-277	$SO_3(g)$	-396
$C_2H_2(g)$	+227	$Pb(OH)_2(s)$	-515.9	$H_2SO_4(l)$	-813.8
$C_2H_4(g)$	+51.9	$PbSO_4(s)$	-920.1	$SnCl_4(l)$	-511.3
$C_2H_6(g)$	-84.5	$LiCl(s)$	-408.8	$SnO_2(s)$	-580.7
$C_2H_8(g)$	-104	$MgCl_2(s)$	-641.8	$ZnO(s)$	-348

III.2. Termodinamikai alapfogalmak;

az I. és a II. főtétel

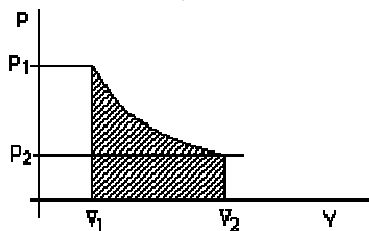
Termo – dinamika: hő – mozgás, változás – hőátadással kapcsolatos változások, folyamatok. Általánosabban: az energia különböző formáinak egymásba alakulása. Számunkra legfontosabb lesz: folyamatok iránya, egyensúly. Fogalmak rendszer, környezet; állapotfüggvény; izoterm, izobár, izochor, adiabatikus változás.

Reverzibilis és irreverzibilis folyamatok

Reverzibilis: idealizált határeset; végtelen sok kis lépésben (tehát végtelen lassan) történő változás, melynek során az egyensúlytól csak infintezimálisan tér el a rendszer. A valóságban minden folyamat irreverzibilis!

Szemléltető példa: ideális gáz reverzibilis és irreverzibilis kiterjedése. A külső nyomás legyen p_2 . Ha hirtelen engedjük kiterjedni a gázt, konstans p_2 ellen végzett munkája $p_2(V_2 - V_1)$. Ha a dugattyút erővel visszatartjuk, s csak egészen kis lépésekben engedjük mozogni, minden lépésben egyensúlyi, $p = RT/V$ nyomás ellen dolgozik. Ki is számíthatjuk a reverzibilis folyamatban végzett munkát (w' most a rendszer által végzett munka, vö. w a 26. o.-on):

$$dw' = pdV = RT/V dV; w'_{rev} = RT \int_{V_1}^{V_2} 1/V dV = RT \ln(V_2/V_1)$$



Ugyanakkor, $p = \text{const.}$ mellett, láttuk $w'_{irrev} = p(V_2 - V_1)$. Látjuk: „maximális munka” – reverzibilis folyamatban.

I. főtétel:

Iszolált rendszer belső energiája állandó

Az energiamegmaradás speciális megfogalmazása. Lásd fentebb a Hess-tételt is, az történelmi háttere I.-nek.

II. főtétel: entrópia, a folyamatok iránya

a) Az entrópia statisztikus mechanikai megközelítése
hétköznapi tapasztalatok: gáz kiterjed, ill. hőátadás...

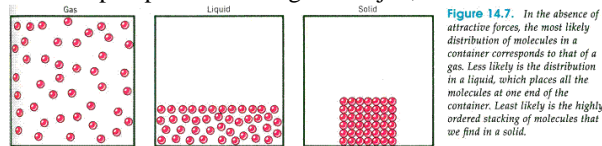


Figure 14.7. In the absence of attractive forces, the most likely distribution of molecules in a container corresponds to that of a gas. Less likely is the distribution in a liquid, which places all the molecules at one end of the container. Least likely is the highly ordered stacking of molecules that we find in a solid.

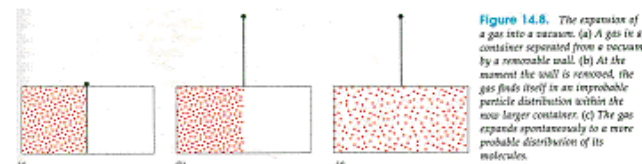
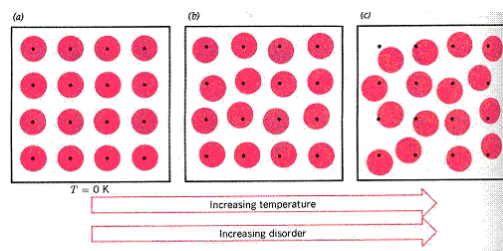


Figure 14.8. The expansion of a gas into a vacuum. (a) A gas in a container separated from a vacuum by a removable wall. (b) At the moment the wall is removed, the gas finds itself in an improbable particle distribution within the now larger container. (c) The gas expands spontaneously to a more probable distribution of its molecules.

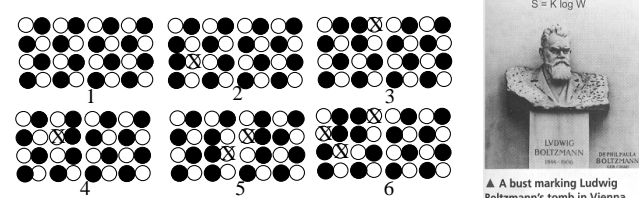


rendezetlenség mértéke: **entrópia = S**

A továbbiakhoz hasznos fogalom:

makro-, ill. *mikroállapot*. Előbbi a rendszer egészére jellemző, mérhető „állapotjelzők”, mint p, V, T, U (energia), stb. meghatározzák. Molekuláris szinten, egy adott makroállapot rengeteg mikroállapot átlaga csak; ahogy a molekulák kaotikusan mozognak, változik egyedi helyük, energiájuk, stb. Gondoljunk egy gázra, a mikroállapot egy pillanatfénykép lenne.

Modell az entrópia statisztikus mechanikai definíciójához: kétatomos molekulák sokféle elrendeződése:



Az ábra 6 mikroállapotot mutat; az átforgatott molekulákat X-szel megjelöltük. Ha az átforgatásra a makroállapot nem érzékeny (molekulák közti kölcsönhatás elhanyagolható, stb., tehát energia s egyéb makrotulajdonságok változatlanok), N molekula esetén 2^N módon valósulhat meg ugyanazon makroállapot.

W - termodinamikai valószínűség: adott makroállapot hányféle mikroállapotban valósulhat meg.

Ezt felhasználva, a definíció (Boltzmann):

$$\text{entrópia: } S = k_B \ln W$$

k_B – t ismerjük már: a Boltzmann-állandó; kapcsolata a gázállandóval: $k_B = R/N_A$

Standard moláris entrópiák: (hőmérsékletből határozzák meg).

Néhány anyag standard moláris entrópiája. 25°C, S J/(mol*K)-ben.

Anyag	S ⁰	Anyag	S ⁰	Anyag	S ⁰
Gázok		Folyadék		C(gyémánt)	
NH ₃	192,5	C ₆ H ₆ (benzol)	173,3	C (grafit)	5,7
Cl ₂	223	CH ₃ CH ₂ OH	160,7	Na	51
CO ₂	213,7	H ₂ O	69,0	MgCO ₃	65,7
He	126,2	Szilárd		MgO	26,9
H ₂	130,7	CaCO ₃	92,9	NaCl	72,1
N ₂	191,6	CaO	39,8	Sn (fehér)	51,6
O ₂	205,1	Cu	33,2	Sn (szürke)	44,1

figyelem: **elemeké sem zérus** ...

Reakcióentrópia $\Delta S^0 = S^0(\text{termékek}) - S^0(\text{reaktánsok})$

b) Az entrópia fenomenologikus megközelítése

Rudolf Clausius német tudós, a termodinamika „atyja” 1850-1860 körül fenomenologikus elméletben vezette be először az entrópia fogalmát.

Ha egy rendszer a környezetével hőt cserél, az energia mellett célszerű definiálni egy új fogalmat, az entrópiát. Q hőmennyiség felvételekor a rendszer entrópiaváltozása definíció szerint:

$$\Delta S = Q/T$$

Kapcsolat az a) és b) megközelítés között nem látszik. De kvalitatíve ennyit beláthatunk:

magasabb hőmérséklet \Rightarrow erősebb hőmozgás \Rightarrow nagyobb entrópia; s az effektus kisebb, ha már eleve magas a T.

c) A folyamatok iránya: a **teljes** entrópiaváltozást kell nézni!

Példa: $2\text{Na}(s) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{NaCl}(s)$

$$\Delta S = 2 \cdot 72 - (2 \cdot 51 + 223) = -181 \text{ J/K}$$

Maga a reakcióentrópia negatív!? Pedig tudjuk, hogy a reakció nagyonis „spontán”, robbanásszerűen megy végbe. A megoldás: a környezet entrópiaváltozását is figyelembe kell venni!

ha a rendszer $Q = -\Delta H$ hőt adott le, ennyit vett át a környezet, tehát annak entrópiája $\Delta S_{\text{körny}} = Q/T =$

$-\Delta H/T$ képlet szerint nőtt. A teljes változás tehát (rendszer és a környezet együtt): $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{körny}}$ entrópia (folyt.):

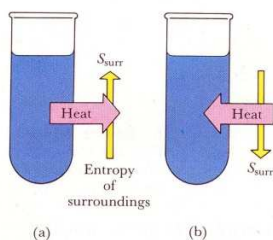


FIGURE 16.10 (a) In an exothermic process, heat escapes into the surroundings and increases their entropy. (b) In an endothermic process, the entropy of the surroundings decreases.

Tehát, a fenti NaCl-példánkban

$$\Delta S_{\text{körny}} = -(-2 \cdot 413000) \text{ J} / 298 \text{ K} = 2772 \text{ J/K}$$

$$\Sigma(\Delta S) = -181 + 2772 = 2591 \text{ J/K}$$

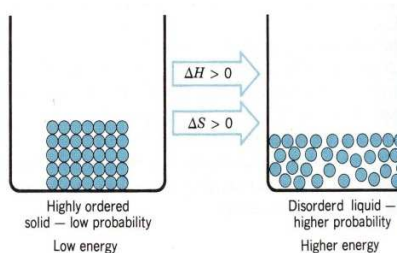
Így már, a teljes változás bőven pozitív ...

Másik példa: NH_4NO_3 oldódása vízben:

$\Delta H_{\text{old}} = 26.4 \text{ kJ/mol}$. Endoterm, az oldódás mégis spontán!? Magyarázat: oldódáskor az entrópia nő!

Szilárd anyag olvadása: hőt kell befektetni (környezet hűl), de ezt kompenzálja a rendszer entrópia-növekedése.

Figure 14.11. The melting of a solid is accompanied by an enthalpy increase and an entropy increase, so both ΔH and ΔS are positive quantities.



Fentiekben nyugszik a **II. főtétel**:

Izolált rendszerben csak olyan változás lehetséges, melynek során az entrópia nő!

Az izolált rendszer itt a vizsgált rendszer és a környezet együtt, vagyis elvben az egész univerzum. Az univerzum entrópiája állandóan nő. Ezt szokták *hőhalál*-ként emlegetni ...

A szabadentalpia

Praktikus összevonásként bevezetjük a szabadentalpiát:

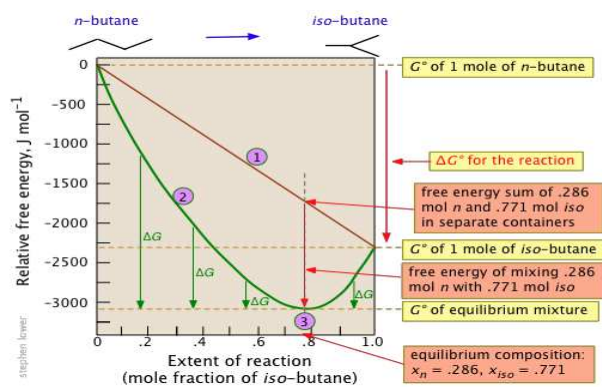
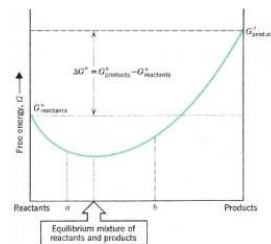
$$G = H - TS$$

G már formailag a rendszerre definiálható, változása negatív kell legyen. Spontán változás:

$$\Delta G < 0$$

Egyensúlyban: a szabadenergiának MINIMUMA van. \Rightarrow

Képződési szabadentalpiák táblázatokban, ld. alább. Elvileg nem független adatok, fenti H és S adatokból adódnak.



Néhány anyag standard (p=1 atm) képződési szabadentalpiája (25⁰ C)

Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)
Al(s)	0	HCN(g)	+124.7	CuSO ₄ ·5H ₂ O(s)	-1879.7	N ₂ O ₅ (g)	+115
AlCl ₃ (s)	-629	CH ₄ (g)	-50.6	F ₂ (g)	0	HNO ₃ (l)	-79.9
Al ₂ O ₃ (s)	-1577	C ₂ H ₂ (g)	+209	HF(g)	-273	O ₂ (g)	0
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-3100	C ₂ H ₄ (g)	+68.2	H ₂ (g)	0	O ₃ (g)	+163
As(s)	0	C ₂ H ₆ (g)	-33	H ₂ O(l)	-237	P(s, white)	0
AsH ₃ (g)	+68.9	C ₃ H ₈ (g)	-23	H ₂ O(g)	-228	P ₄ O ₁₀ (s)	-2698
As ₄ O ₆ (s)	-1153	C ₄ H ₁₀ (g)	-17.0	H ₂ O ₂ (l)	-120.3	H ₃ PO ₄ (s)	-1119
As ₂ O ₅ (s)	-782	C ₄ H ₈ (l)	+124.3	I ₂ (s)	0	K(s)	0
Ba(s)	0	CH ₃ OH(l)	-166	I ₂ (g)	+19.3	KCl(s)	-409.1
BaCO ₃ (s)	-1139	C ₂ H ₅ OH(l)	-175	HI(g)	+1.30	Si(s)	0
BaCl ₂ (s)	-810.8	HCHO ₂ (g)	335	Fe(s)	0	SiH ₄ (g)	+52.3
BaO(s)	-525.1	(formic acid)		Fe ₂ O ₃ (s)	-741.0	SiO ₂ (s, alpha)	-856
BaSO ₄ (s)	-1353	HC ₂ H ₃ O ₂ (l)	-392	Fe ₃ O ₄ (s)	-1015.4	Na(s)	0
Br ₂ (l)	0	(acetic acid)		Pb(s)	0	NaF(s)	-545
Br ₂ (g)	+3.11	HCHO(g)	-102.5	PbO(s, yellow)	-187.9	NaCl(s)	-384
HBr(g)	-53.1	(formaldehyde)		PbO ₂ (s)	-219	NaBr(s)	-349
Ca(s)	0	CH ₃ CHO(g)	-129	Pb(OH) ₂ (s)	-420.9	NaI(s)	-286
CaCO ₃ (s)	-1129	(acetaldehyde)		PbSO ₄ (s)	-811.3	NaHCO ₃ (s)	-852
CaCl ₂ (s)	-748.1	(CH ₃) ₂ CO(l)	-155.4	Li(s)	0	Na ₂ CO ₃ (s)	-1048
CaO(s)	-604.2	(acetone)		LiCl(s)	-384.4	Na ₂ O ₂ (s)	-447.7
Ca(OH) ₂ (s)	-896.6	C ₆ H ₅ CO ₂ H(s)	-245.3	Mg(s)	0	NaOH(s)	-379.5
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	-3852	(benzoic acid)		MgCl ₂ (s)	-592.5	Na ₂ SO ₄ (s)	-1270.2
CaSO ₄ (s)	-1320	CO(NH ₂) ₂ (s)	-197.3	MgCl ₂ ·2H ₂ O(s)	-1118	S(s, rhombic)	0
CaSO ₃ ·2H ₂ O(s)	-1555	(urea)		Mg(OH) ₂ (s)	-833.9	SO ₂ (g)	-300
CaSO ₄ ·½H ₂ O(s)	-1435	Cl ₂ (g)	0	Mn(s)	0	SO ₃ (g)	-370
CaSO ₄ ·2H ₂ O(s)	-1796	HCl(g)	-95.4	MnSO ₄ (s)	-956	H ₂ SO ₄ (l)	-689.9
C(s, graphite)	0	HCl(aq)	-131.2	Cr(s)	0	Sn(s, white)	0
C(s, diamond)	+2.9	Cr(s)		Cr ₂ O ₃ (s)	-1059	N ₂ (g)	0
CCl ₄ (l)	-65.3	Cr ₂ O ₃ (s)	-1059	N ₂ (g)	0	SnCl ₄ (l)	-440.2
CO(g)	-137	K ₂ C ₂ O ₇ (s)	-1864	NH ₃ (g)	-17	SnO ₂ (s)	-519.6
CO ₂ (g)	-395	Cu(s)	0	N ₂ H ₄ (l)	+149.4	Zn(s)	0
CO ₂ (aq)	-386.02	CuCl ₂ (s)	-131	NH ₄ Cl(s)	-202.9	ZnO(s)	-318.3
H ₂ CO ₃ (aq)	-623.16	CuO(s)	-127	NO(g)	+86.8	ZnSO ₄ (s)	-874.5
CS ₂ (l)	+65.3	Cu ₂ S(s)	-86.2	NO ₂ (g)	+51.9		
CS ₂ (g)	+67.2	CuS(s)	-53.6	N ₂ O(g)	+104		
		CuSO ₄ (s)	-661.8	N ₂ O ₄ (g)	+97.9		

