

# Az energia

- **Energia** : „munkavégző képesség” (vagy hőközlő képesség)

*Megjelenési formái:*

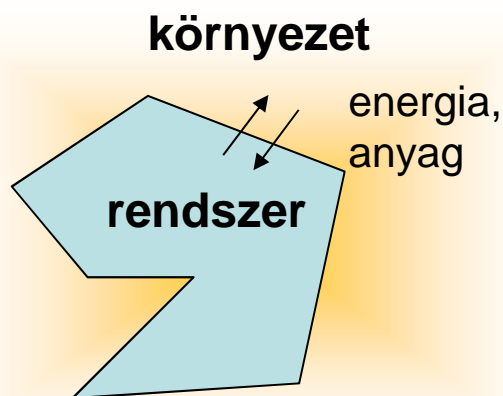
- Munka: irányított energiaközlés ( $W=Fs$ )
- Sugárzás (fényrészecskék energiája)
- Termikus energia: atomok, molekulák véletlenszerű mozgása
- Kémiai energia: kémiai kötésekben tárolt energia
- Potenciális energia: egy atom, molekula (vagy akár makroszkopikus test) külső helytől (tértől: gravitációs, elektromos, mágneses stb...) függő energiája

**Energiamegmaradás** vagy termodinamika I főtétele: Az energia nem vész el, csak más formába alakul. A világegyetem energiája állandó.

Látszólagos kivétel:  $E = mc^2$  (tömeg energia ekvivalencia)

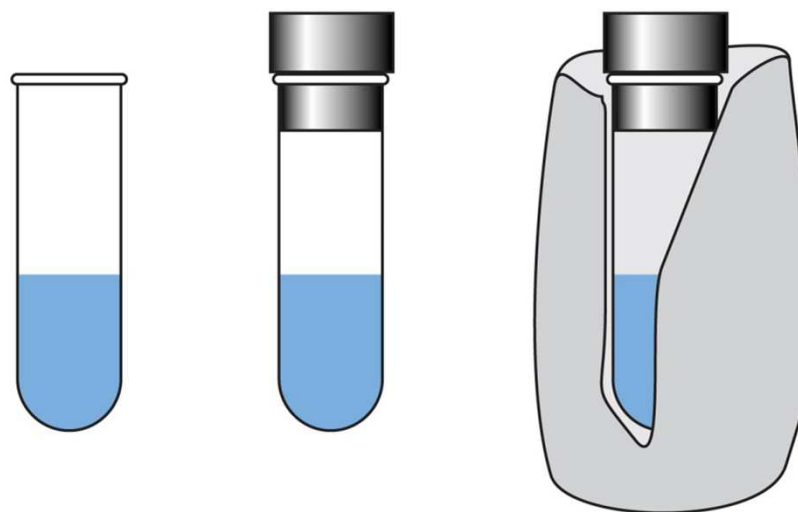
*Termokémia és termodinamika*: a kémiai reakciókat kísérő hő-, illetve energiaváltozásokkal foglalkozó tudományág.

# Rendszer és környezet



*rendszer:* a világnak azt valós vagy képzelt határokkal elkülönített részét, amelynek tulajdonságait vizsgáljuk.

*környezet:* minden, ami a rendszeren kívül helyezkedik el.



**Nyitott**

Az energia és az anyag is cserélődhet a rendszer és a környezet között.

**Zárt rendszer**

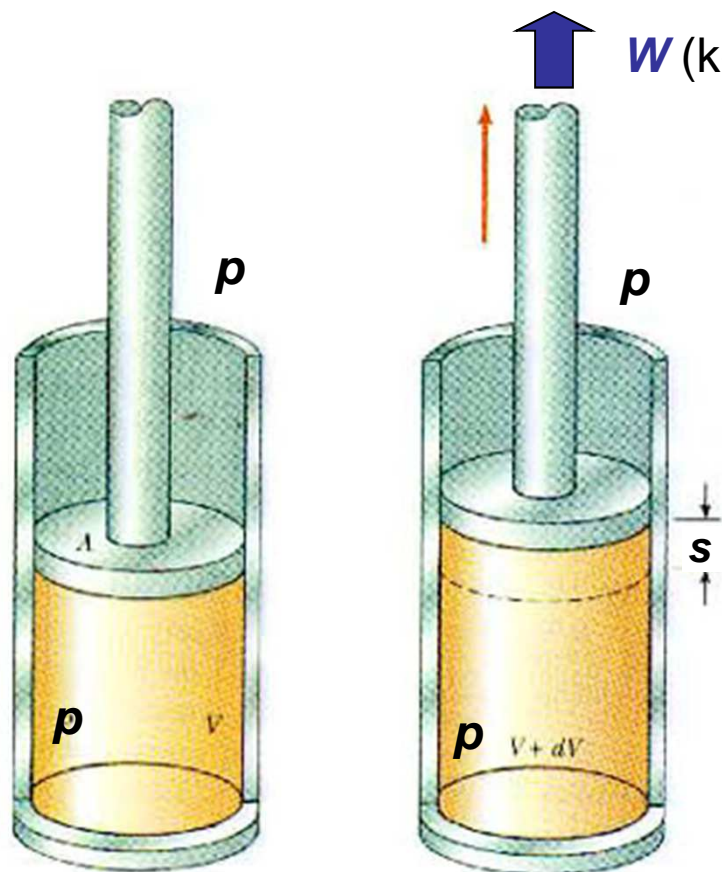
Anyagcsere (anyagtranszport) nincs, de energiacsere (energiatranszport) van.

**Izolált**

Sem anyag- sem energia- transzport nincs a rendszer és a környezet között.

Termodinamika I főtétele szerint az izolált rendszer energiája állandó, nem izolált rendszer esetében pedig  $\Delta E_{\text{rendszer}} = -\Delta E_{\text{környezet}}$

# Munka és hő



$Q$  (a környezet hőt ad át a rendszernek)



$W$  (közben a rendszer munkát végez)

Állandó nyomáson ( $p = \text{áll}$ ):

$$W_{\text{tf}} = F \cdot s = (F/A) (A \cdot s) = -p \Delta V$$

$W_{\text{tf}}$ : térfogati munka

A rendszer energiamérlege:

$$\Delta U = (\Delta E) = Q + W$$

$\Delta U$ : belső energia

*Ha csak térfogati munka van:*

$$\Delta U = Q - p \Delta V$$

A **rendszer termodinamikai állapothatározói**  
vagy állapotfüggvényei:

kémiai összetétel,  $U$ ,  $p$ ,  $V$ ,  $m$ ,  $n$ , ( $H$ ,  $S$ ,  $G$ )

az egyensúlyban levő rendszer energetikáját írják le

# Az entalpia

Láttuk, hogy ha csak térfogati munka van, akkor :

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

Vezessünk be egy új **állapothatározót** ( $H$ -t) , nevezzük el **entalpiának!**

$$H = U + pV$$

Változásra:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

Ha a nyomás állandó, akkor:

$$\Delta(pV) = p\Delta V$$

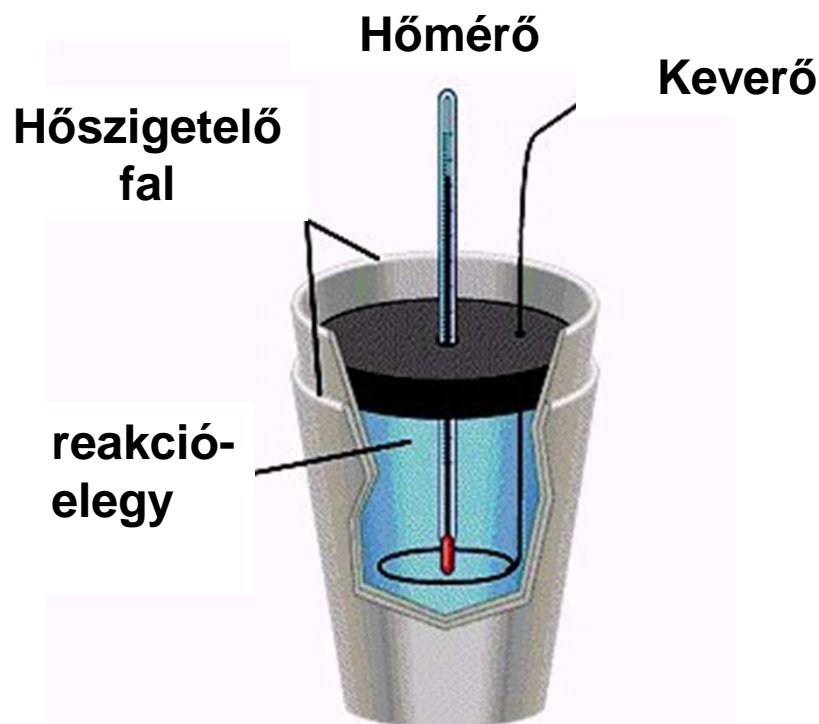
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Azaz, ha a nyomás állandó (és csak térfogati munka megengedett), akkor az entalpiaváltozás megegyezik a rendszer és a környezet között a folyamat (reakció) során cserélt hővel:

$$\Delta H = Q \quad (\text{ha } p = \text{áll.}, W = W_{\text{tf}})$$

# A kémiai folyamatokat kísérő hő mérése: kalorimetria

Hőmérsékletmérésre vezetjük vissza:



Állandó nyomáson mért hő  $\Delta H = Q$   
(Általában így végezzük a kémiai reakciókat, égetést,  
ezért ez a gyakorlati szempontból fontosabb.)

$$Q = C \cdot \Delta T$$



hőkapacitás  
[kJ·K<sup>-1</sup>]

$$Q = n \cdot C_m \cdot \Delta T$$

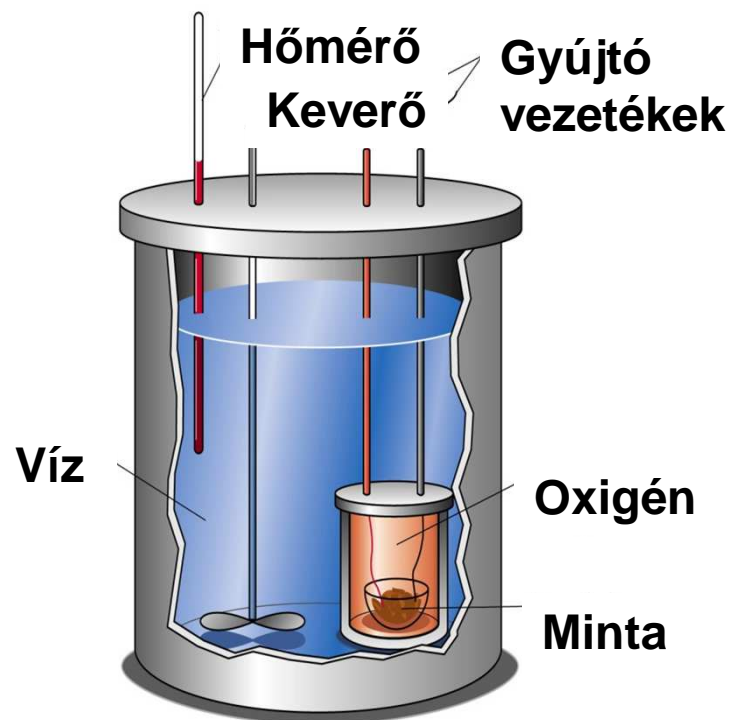


moláris hőkapacitás  
[kJ·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>]

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$



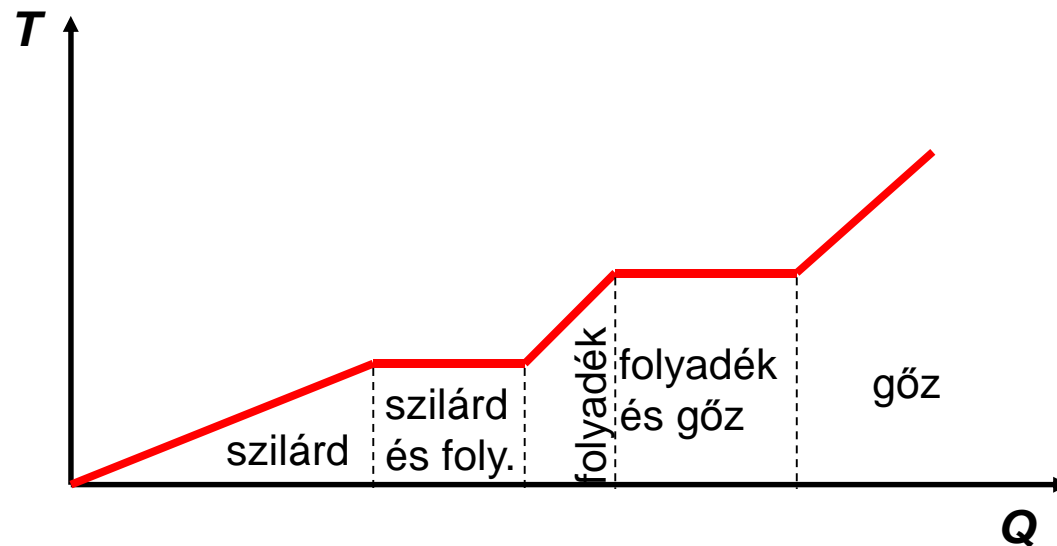
1 g-ra vagy kg-ra  
(fajhő, fajlagos hőkapacitás) [kJ·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>]



Állandó térfogaton mért hő  $\Delta E = Q$

# Fázisátalakulások

„Látens hő”: olyan energiaátadás, ami nem jár hőmérsékletváltozással  
Ilyenek a fázisátalakulások  
Olvadáshő, fagyáshő, párolgáshő (kondenzációs hő), szublimációs hő



pl. Víz :  $\Delta H_{\text{olv}} = 6,0 \text{ kJ/mol}$  (273 K)  
 $\Delta H_{\text{pár}} = 40,7 \text{ kJ/mol}$  (373 K)  
 $\Delta H_{\text{szubl}} = 16,2 \text{ kJ/mol}$  (183 K)

Módosulat változás:

$C_{(\text{grafit})} \rightarrow C_{(\text{gyémánt})}$   $\Delta H = 1,9 \text{ kJ/mol}$  (298 K)

# A reakciókat kísérő energiaváltozások

## A reakció entalpiaváltozása

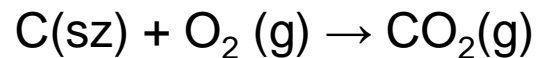


$$\Delta H = \sum H_{\text{termékek}} - \sum H_{\text{kiindulási anyagok}}$$

**exoterm reakció  $\Delta H < 0$**

**endoterm reakció  $\Delta H > 0$**

Példa:



$T=298 \text{ K}$  és  $p= 101\,325 \text{ Pa}$ , 1 mól anyagra

$$\Delta H = -393,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = +176 \text{ kJ}$$

# Hess-tétel, képződéshő és reakcióhő

**Hess-tétel:** A kémiai reakció entalpiaváltozása csak a kiindulási anyagoktól és termékektől függ, független attól, hogy milyen úton jutottunk a kiindulási anyagoktól a termékekig.

**Képződéshő (képződési entalpia):** A vegyületek referencia állapotú elemeiből való képződését kísérő entalpiaváltozás

$\Delta H_f$  (f: formation: képződés) [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] (magyar könyvekben  $\Delta H_k$  is előfordul)

**Elemek: a választott módosulatra  $\Delta H_f = 0 \text{ kJ/mol}$  bármilyen  $T$ -n!**

(általában az adott hőmérsékleten és 1 atmoszféra nyomáson a legstabilabb elemszén esetében pl. grafit)

**Standard képződéshő (standard képződéshő):** (választott hőmérsékleten és) standard körülmények között ( $p = 100 \text{ kPa}$  (1 bar) nyomásra, tiszta anyagra (vagy oldatok esetén  $1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációra) megadott képződéshő

$\Delta H_{f, \text{hőmérséklet}}^\circ$  (A  $^\circ$  jel helyett eredetileg  $^\ominus$ -t (Plimsoll) használtak) [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]

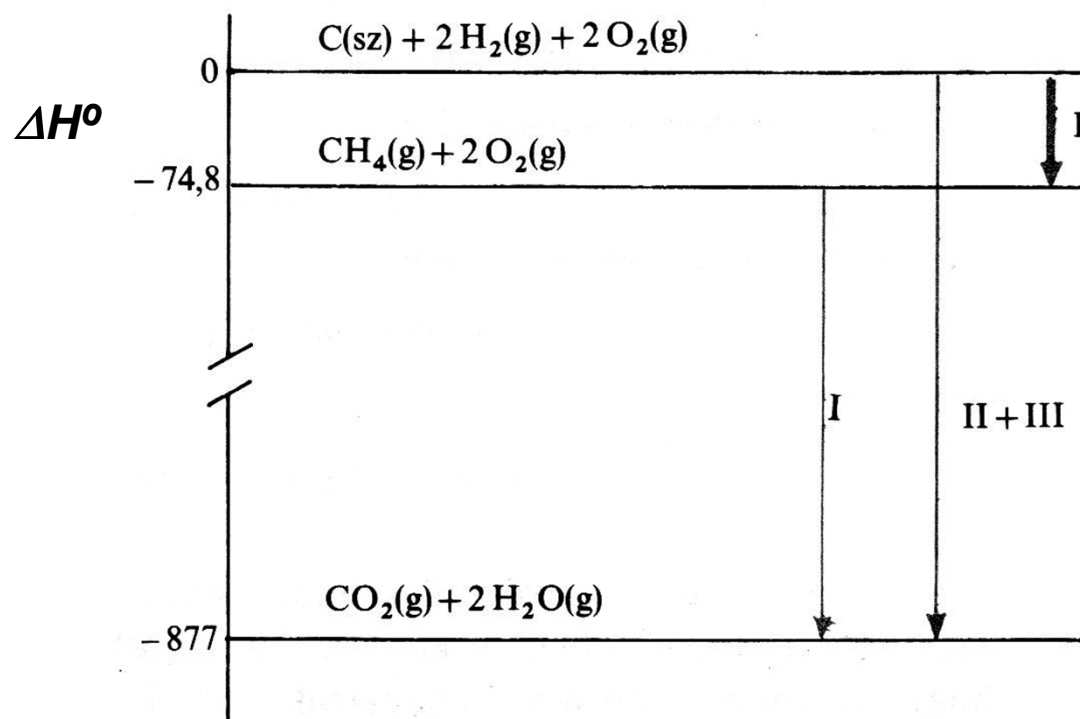
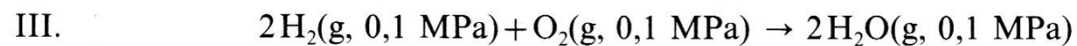
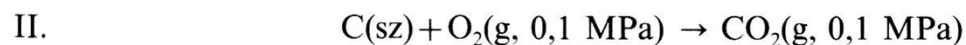
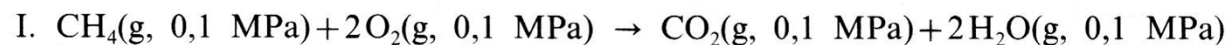
**Reakcióhő:** a reakciót kísérő entalpiaváltozás,  $\Delta H_r$  (angol irodalomban  $\Delta H_{\text{rxn}}$  is)

A Hess-tétel alapján:  $\Delta H_r = \sum \Delta H_f(\text{termékek}) - \sum \Delta H_f(\text{reaktánsok})$

**Standard reakcióhő:** a reakciót kísérő entalpiaváltozás standard körülmények között (és választott hőmérsékleten):  $\Delta H_{r, \text{hőmérséklet}}^\circ$



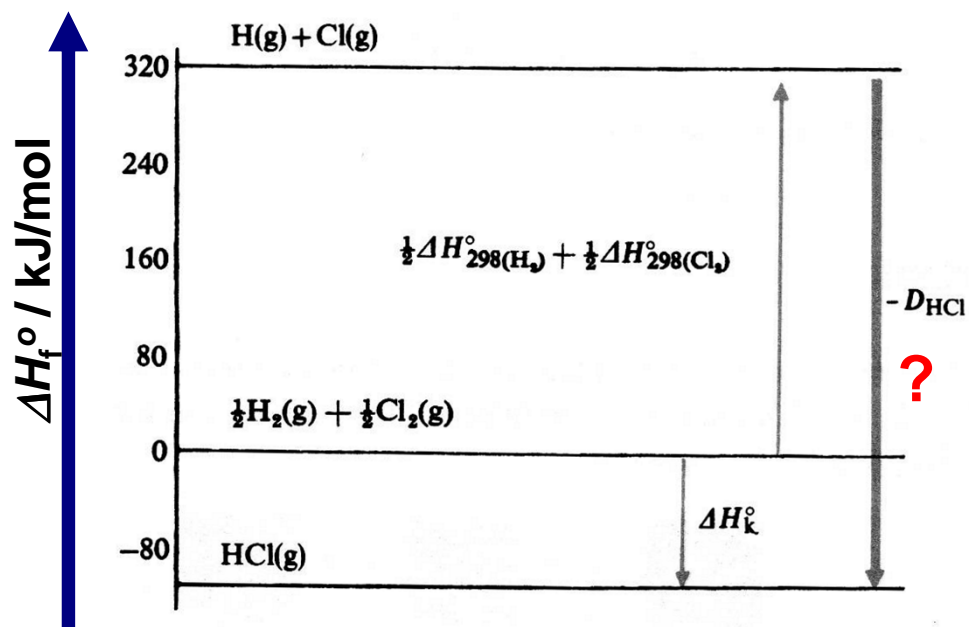
# Képződési entalpiák meghatározása reakcióentalpiákból



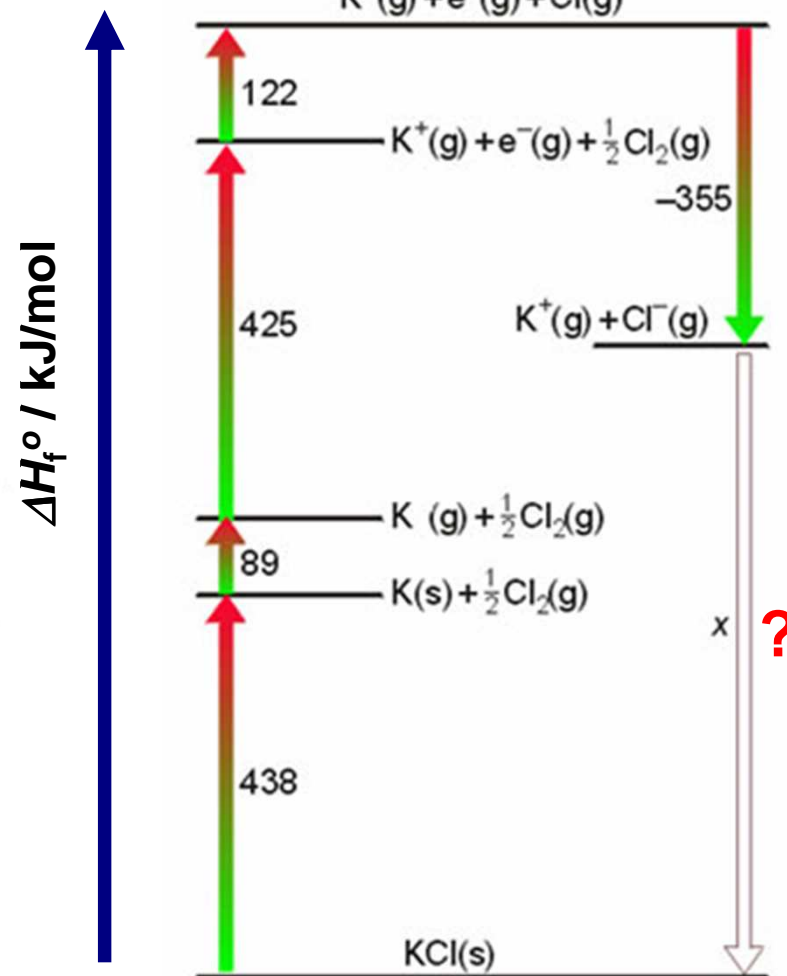
Metán standard képződési entalpiája

# Born-Haber körfolyamatok

HCl(g) kötési energiájának meghatározása



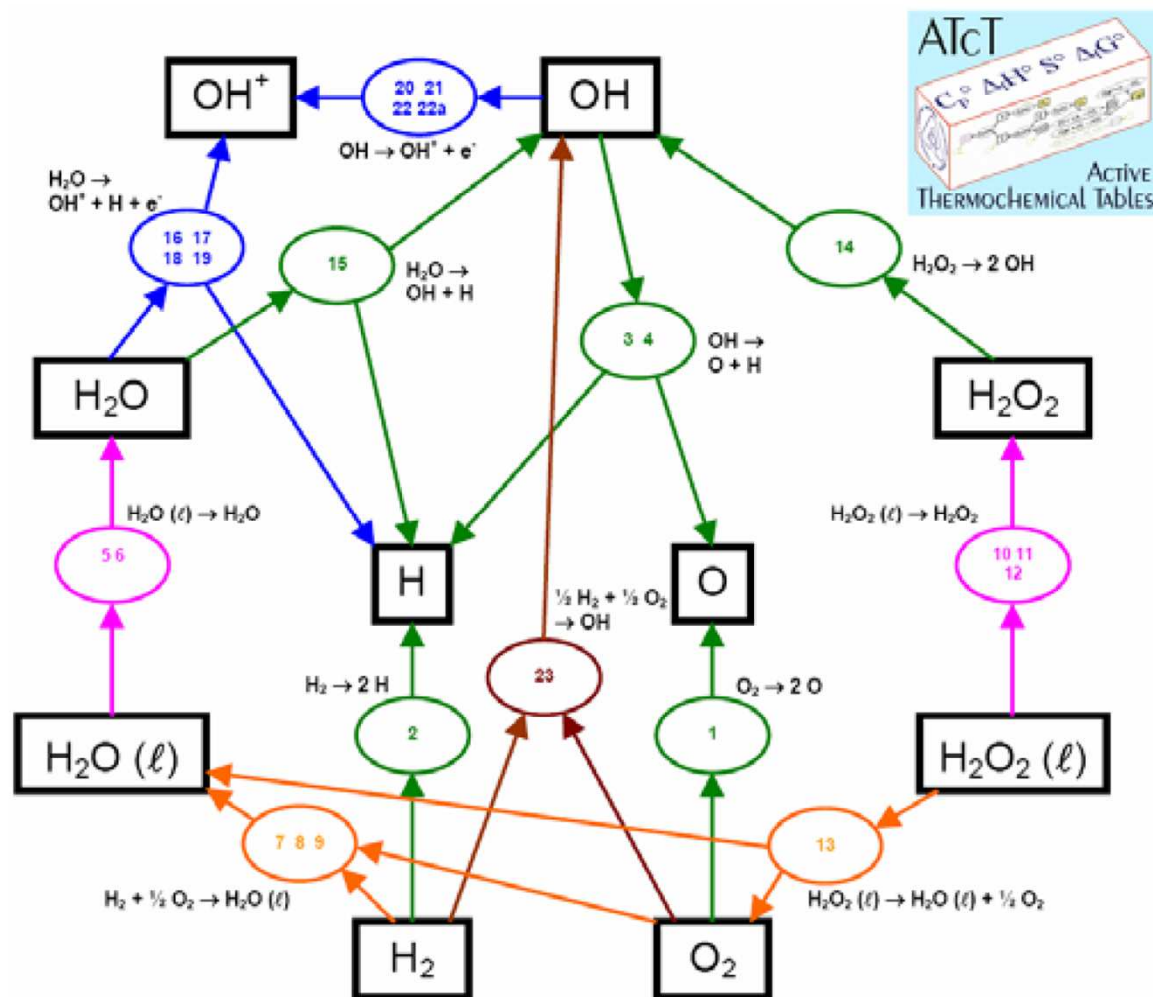
KCl(s) rácsentalpiájának meghatározása



Rácsentalpia: ionos vegyületek ionos kötéseinek felszakításához (ionok végtelen távolságban) szüksége energia egy adott hőmérsékleten (rácsenergia : 0 K-en)

# Born-Haber körfolyamatok

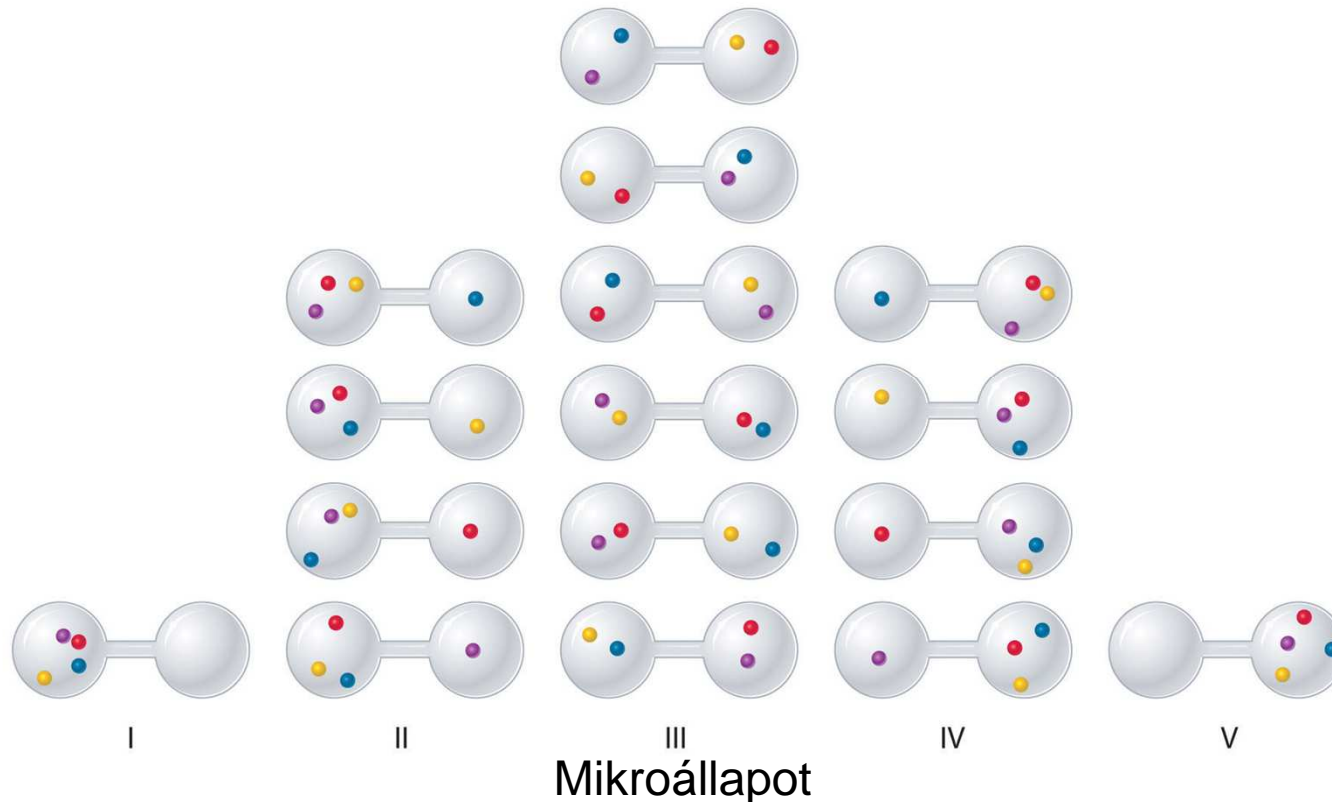
Egy vegyülethez nem csak egyféle ciklus tudunk felírni! Ez segíthet a hibás kísérleti adatok kiszűrésében. Pl. az OH-gyökre:



(Kapcsolat hálózatelemeléssel.)

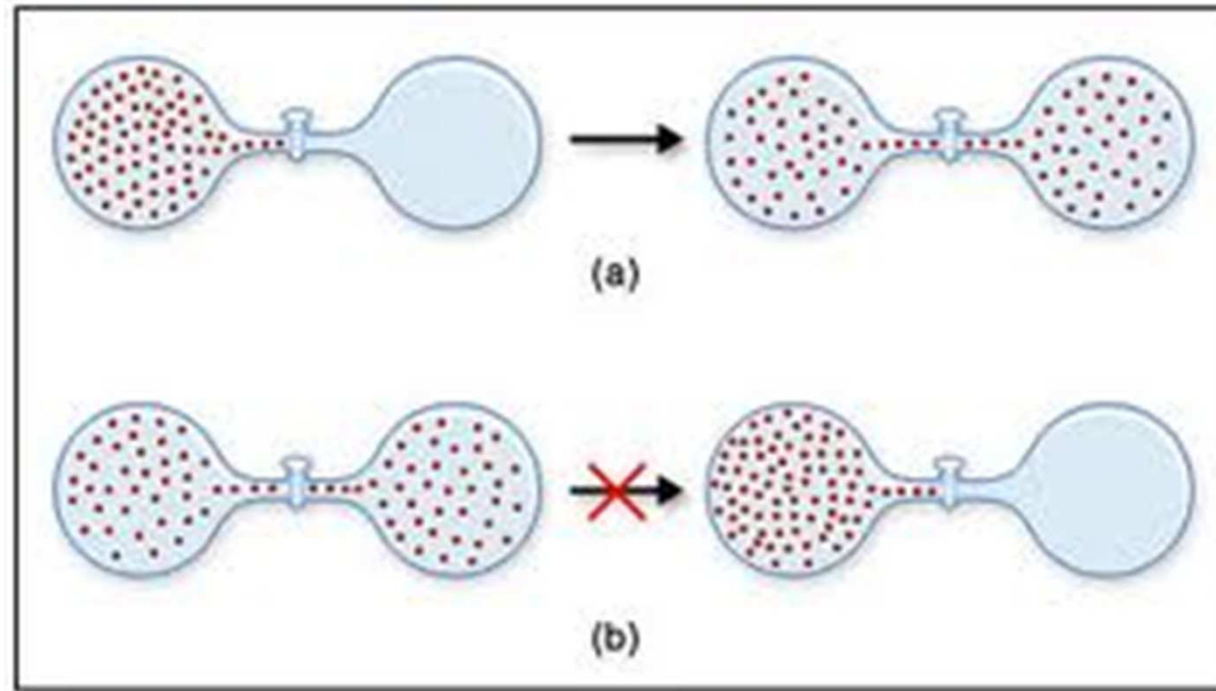
# Az entrópia

Hányféle képen valósulhat meg, hogy négy gázcsepe elosztása két gáztartályban)?



Az entrópia arányos a lehetőségek (a lehetségesen megvalósuló mikroállapotok) számával. Azaz I és V esetben legkisebb, III esetben legnagyobb az entrópia. Az entrópia állapothatározó, jele:  $S$ . [J/K], molárisra [J/(K·mol)]

# Az entrópia



Termodinamika II főtétele:

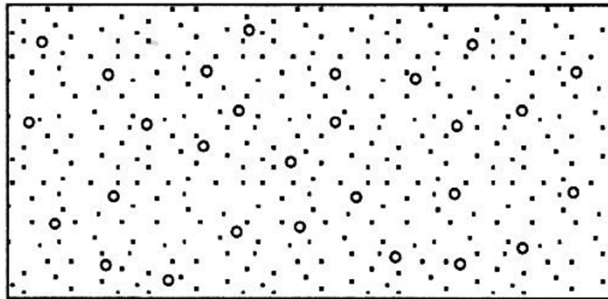
Izolált rendszer entrópiája nem csökkenhet.

Vagy: Maguktól (spontán módon) csak azok a folyamatok mennek végbe, amelyek entrópianövekedéssel járnak, a világegyetem entrópiája nő.

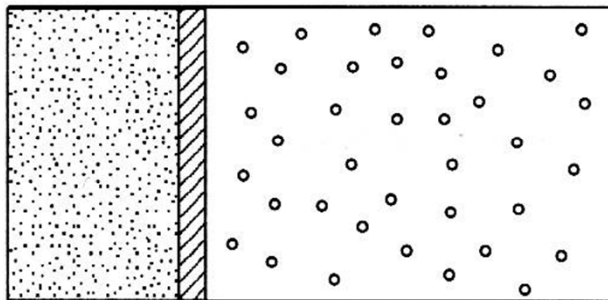
Clausius eredeti (egyenértékű) megfogalmazása: Nem lehet olyan folyamat, amelyben a hő az alacsonyabb hőmérsékletű rendszer felől a magasabb hőmérsékletű felé adódik át.

Kelvin: Nem létezik olyan folyamat, amely során a rendszer által felvett hő teljesen munkává alakítható.

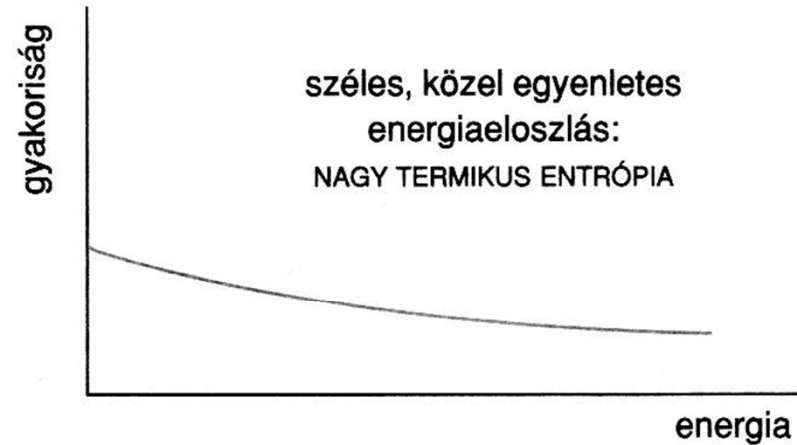
# Az entrópia



egyenletes térbeli eloszlás:  
NAGY KONFIGURÁCIÓS ENTRÓPIA



nem egyenletes térbeli eloszlás:  
KIS KONFIGURÁCIÓS ENTRÓPIA

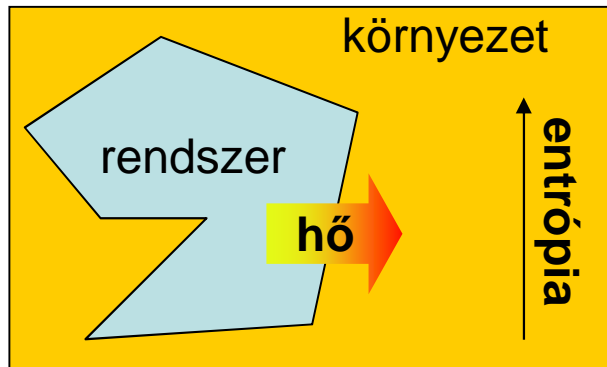


A két esetben ugyanakkora a teljes rendszerben az átlagos koncentráció, de eltérő az eloszlás.

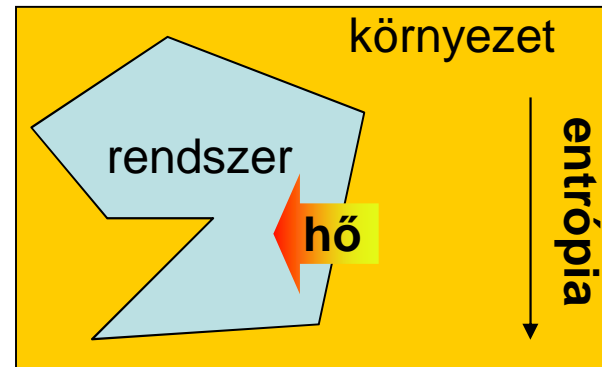
A két esetben ugyanakkora az energiaösszeg, de eltérő az eloszlás.

# A környezet entrópiaváltozása

exoterm folyamat



endoterm folyamat



Állandó nyomáson:

$$\Delta S_{\text{környezet}} \sim -\Delta H_{\text{rendszer}}$$

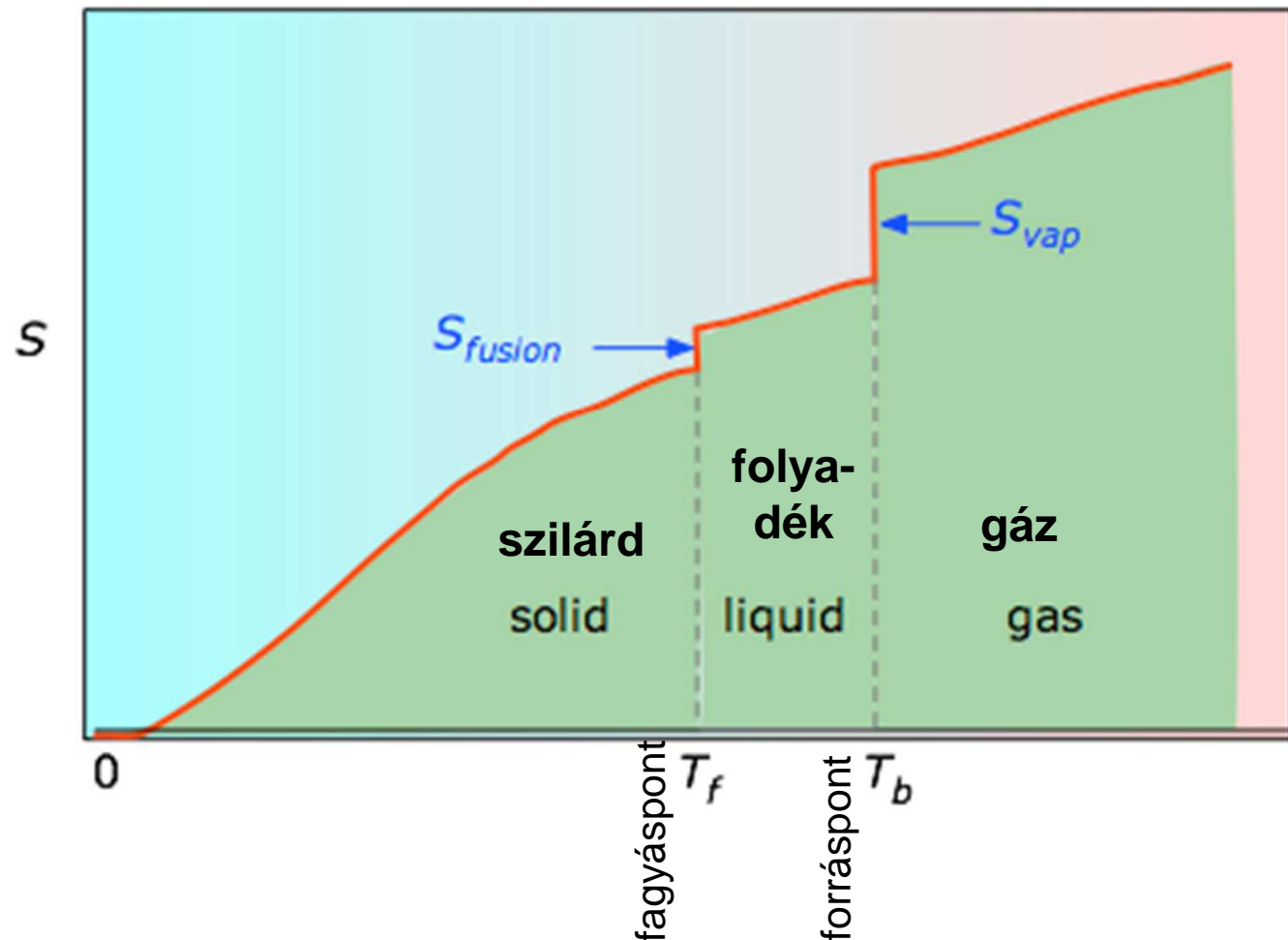
mivel a hő közlése miatt a környezetben több lesz az összenergia, többféle termikus mikroállapot alakulhat ki, azaz nagyobb az entrópia

Ha már eleve nagy a hőmérséklet, akkor ugyanakkora hő kisebb mértékben tudja megváltoztatni meg a lehetséges mikroállapotok számát, ezért

$$\Delta S_{\text{környezet}} = -\Delta H_{\text{rendszer}}/T$$

# A rendszer entrópiájának változása a hőmérséklettel

A termodinamika III. főtétele: 0 K-en egy hibátlan kristályra  $S = 0 \text{ J / K}$   
(Az energiaeloszlás csak egyféle lehet, 0 termikus és konfigurációs entrópia)





# Szabadentalpia és spontán folyamatok

A termodinamika II. főtétele szerint magától végbe menő folyamatra:

$$\Delta S_{\text{világegyetem}} > 0$$

Mivel a világegyetem a rendszer + környezet, ezért:

$$\Delta S_{\text{világegyetem}} = \Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} > 0$$

Előzőekből:

$$\Delta S_{\text{világegyetem}} = \Delta S_{\text{rendszer}} - \Delta H_{\text{rendszer}}/T > 0,$$

$T$ -vel beszorozva:

$$T\Delta S_{\text{világegyetem}} = T\Delta S_{\text{rendszer}} - \Delta H_{\text{rendszer}} > 0$$

$-1$ -gyel szorozva

$$-T\Delta S_{\text{világegyetem}} = \Delta H_{\text{rendszer}} - T\Delta S_{\text{rendszer}} < 0$$

Vezessünk be egy új állapothatározót, az ún. **szabadentalpiát** ( $G$ , angol irodalomban „Gibbs free energy”):

$$G = H - TS$$

Állandó hőmérsékleten egy folyamatban a változás:

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

**Azaz, ha  $\Delta G < 0$ , akkor magától végbe megy a folyamat**

**ha  $\Delta G = 0$ , akkor egyensúlyban van a rendszer**

**ha  $\Delta G > 0$ , akkor ellentétes irányba megy végbe magától a folyamat**