

# Fizikai Kémia

## A kémiai termodinamika alapjai

**Zrínyi Miklós**

*Professor emeritus, az MTA rendes tagja*  
*mikloszrinyi@gmail.com*

**Molnár Kristóf**

*egyetemi adjunktus*  
*molnar.kristof1@semmelweis.hu*

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet, Nanokémiai Kutatócsoport



**SEMMELWEIS**  
EGYETEM 1769



# AZ ENERGIAMEGMARADÁS TÉTELE



**Leibniz** (1676-1689) megfigyelte, hogy sok mechanikai rendszerben a mozgási energia (élőerő) megmarad.

**Newton** és **Descartes** megfogalmazzák az impulzusmegmaradás törvényét.

**Rumford** 1798-ban megfigyelte, hogy az ágyúcsövek fúrása hőkeléssel jár: a mechanikai munka hővé alakítható!

**Mayer** felismerte, hogy a hő is, meg a mechanikai munka is, az energia egy formája.

**Joule** 1843-ban kísérletekkel meghatározta a hő mechanikai egyenértékét.

**Helmholtz** 1847-ben megfogalmazza az energiamegmaradás tételét



# A TERMODINAMIKA

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$



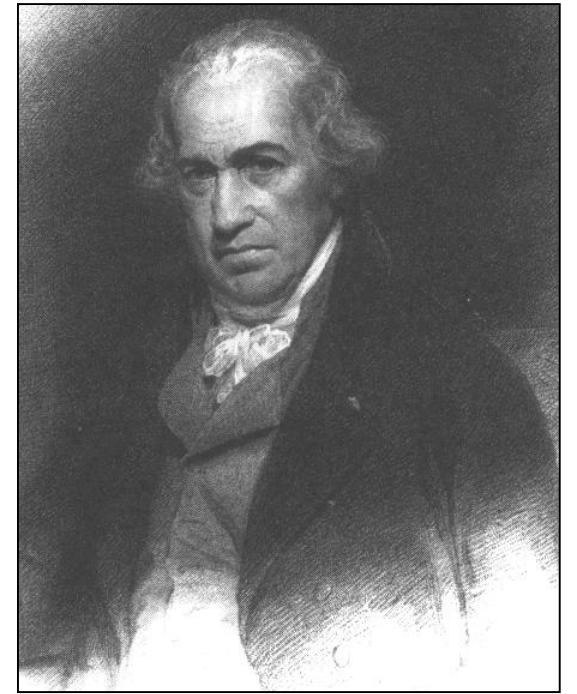
A **termodinamika** a fizikának a **hő**-jelenségekkel foglalkozó ágából mára az **energetikai kölcsönhatások folytán fellépő egyensúlyok és folyamatok** tudományává vált.

**Fő feladata:**

- a **változások** és átalakulások irányának és az egyensúlyi végállapot felé való törekvésének értelmezése, valamint
- az **egyensúlyt** és a hozzá vezető folyamatot befolyásoló tényezők felderítése.

**Törvényei általánosíthatók**

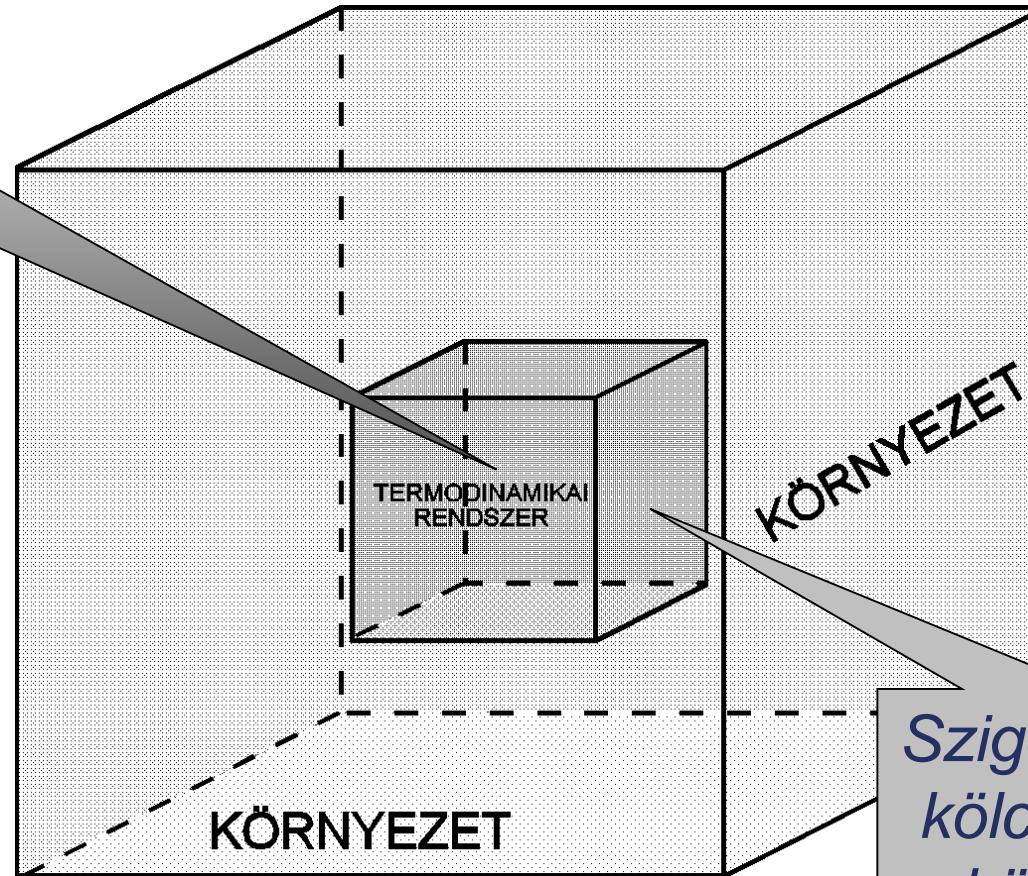
**biológiai**-, társadalmi-, gazdasági- , pénzügyi- és egyéb... rendszerekre.



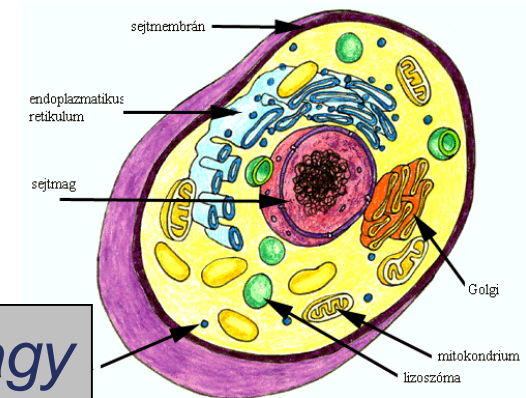
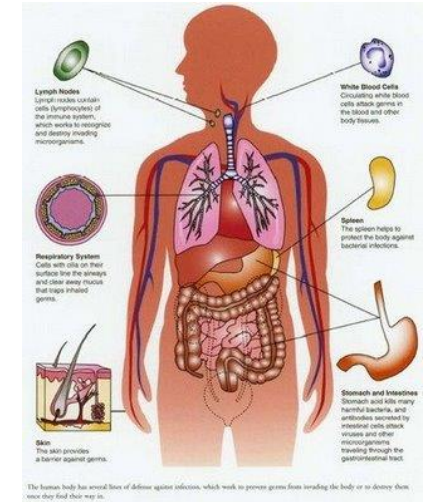
*James Watt (1736-1819) skót feltaláló*

# TERMODINAMIKAI RENDSZER

*Kölcsönható  
termodinamikai  
testek*



*Szigetelés, vagy  
kölcsönhatás a  
környezettel*



Sem a hőnek, sem a dinamikának nincs kitüntetett szerepe!



# TERMODINAMIKAI RENDSZER JELLEMZÉSE I

A rendszer állapotát meghatározó mennyiségeket két nagy csoportra oszthatjuk:

## Extenzív mennyiségek:

- Függenek az anyag kiterjedésétől,
- Összeadódnak
- Pl.: tömeg ( $m$ ), térfogat ( $V$ ), anyagmennyiség ( $n$ )


## Intenzív mennyiségek:

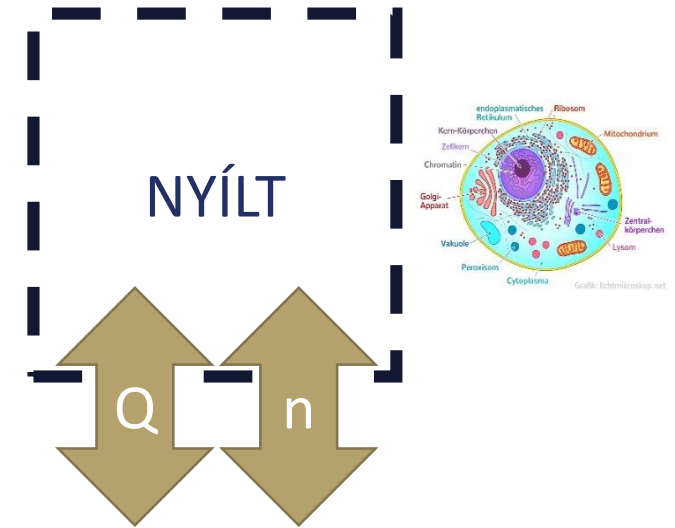
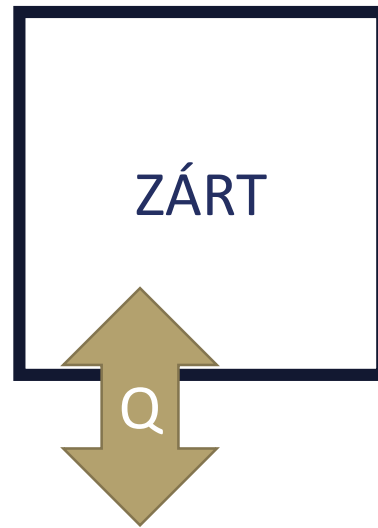
- NEM függenek az anyag kiterjedésétől
- Homogén eloszlásra törekszenek
- Pl.: hőmérséklet ( $T$ ), nyomás ( $p$ )

# TERMODINAMIKAI RENDSZER JELLEMZÉSE II

**Elszigetelt rendszer:** sem hő ( $Q$ ) sem anyag ( $n$ ) csere

**Zárt rendszer:** hő ( $Q$ ) igen, anyag ( $n$ ) nem

**Nyílt rendszer:** hő ( $Q$ ) és anyag ( $n$ ) csere is  **Biológiai rendszer**



**Izoterm:**  $T$  állandó

**Izobár:**  $p$  állandó

**Izochor:**  $V$  állandó

**Adiabatikus:** Nincs hőcsere

# TERMODINAMIKAI RENDSZER JELLEMZÉSE III

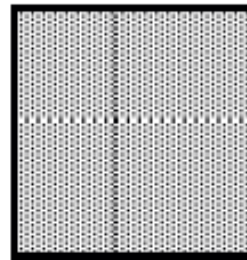
**Homogén rendszer:** fizikai tulajdonságok minden pontban megegyeznek

**Inhomogén rendszer:** fizikai tulajdonságok helyről-helyre változnak de az eloszlásukat egy folytonos függvény írja le.

**Heterogén rendszer:** fizikai és kémiai tulajdonságokban ugrásszerű változások vannak

**Anizotróp rendszer:** fizikai és kémiai tulajdonságok a tér különböző irányában nem azonosak -> kitüntetett irányok

**HOMOGÉN**



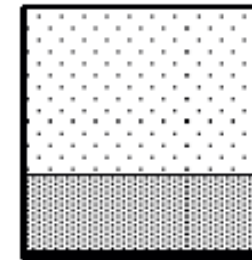
*Ideális gáz*

**INHOMOGÉN**



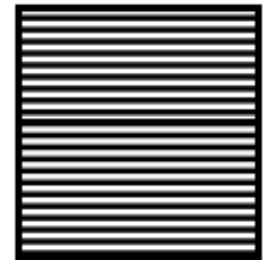
*Légkör*

**HETEROGÉN**



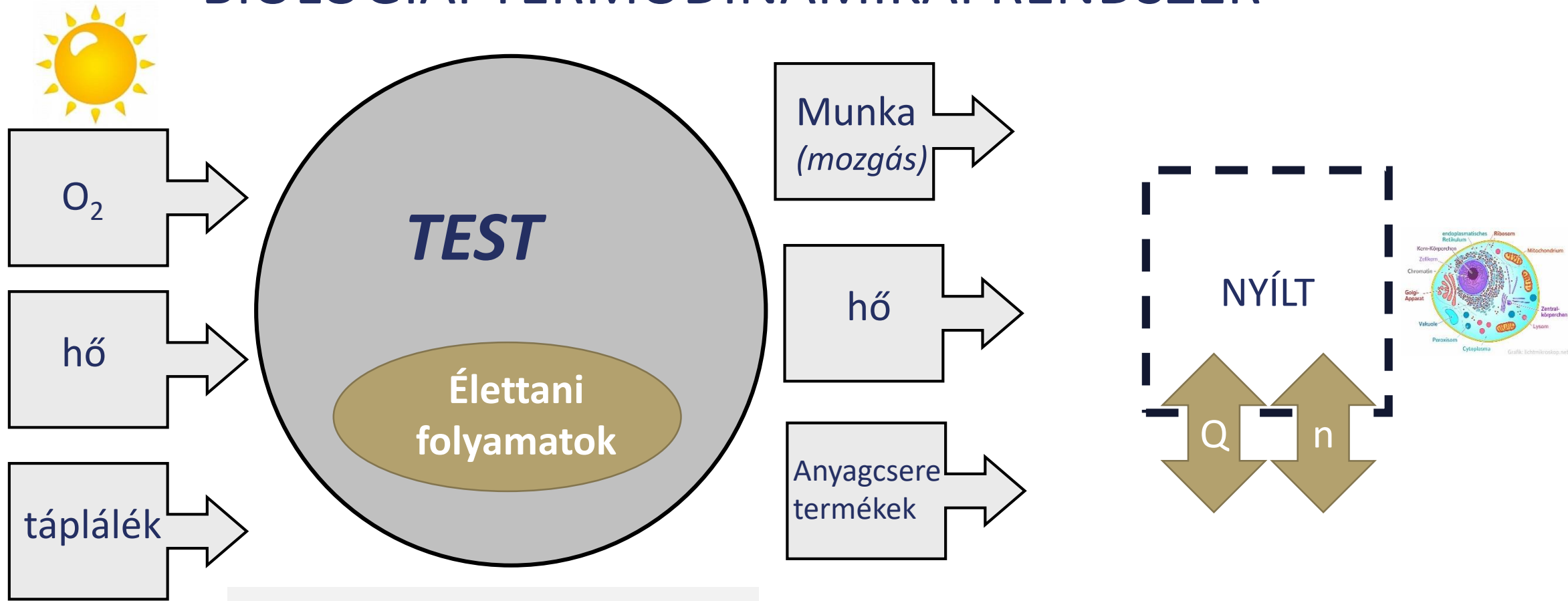
*Víz + jég*

**ANIZOTRÓP**



*Grafit*

# BIOLÓGIAI TERMODINAMIKAI RENDSZER



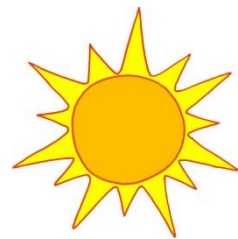
**A hőnek kitüntetett szerepe van !**

$0\text{ }^{\circ}\text{C} \longrightarrow T \longrightarrow 42\text{ }^{\circ}\text{C}$



Fontos evolúciós lépés volt a hőmérséklet szabályzása hisz a reakciósebesség függ a hőmérséklettől.





fototróf



élőlények



kemotróf

fény  
 $H_2O$   
 $CO_2$



szénhidrát  
növényi  
szövet



zsír  
állati  
szövet

Az élő szervezet sejtjeiben végbemenő folyamatok összessége:  
**metabolizmus**



felépítő folyamatok

**anabolizmus**

lebontó folyamatok

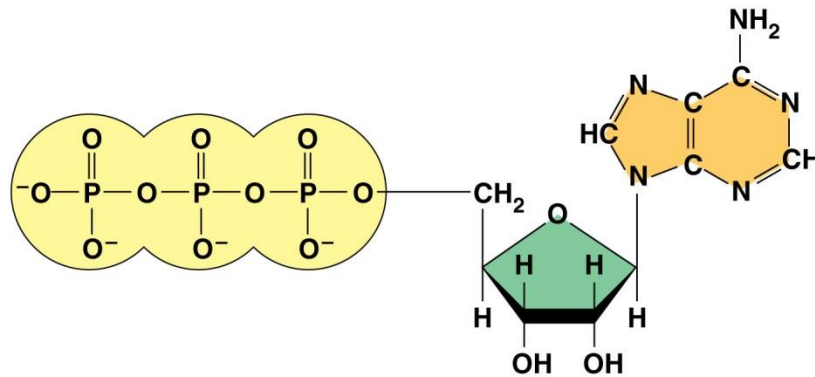
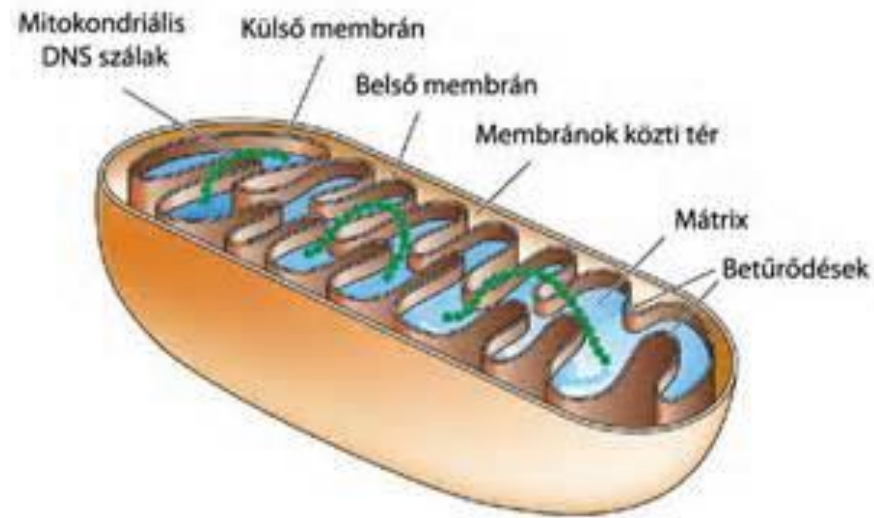
**katabolizmus**

rendezetlen + **energia** → **rend**

**rend** → **rendezetlen + energia**

# Mitokondrium: a biológiai erőmű

az ATP gyár

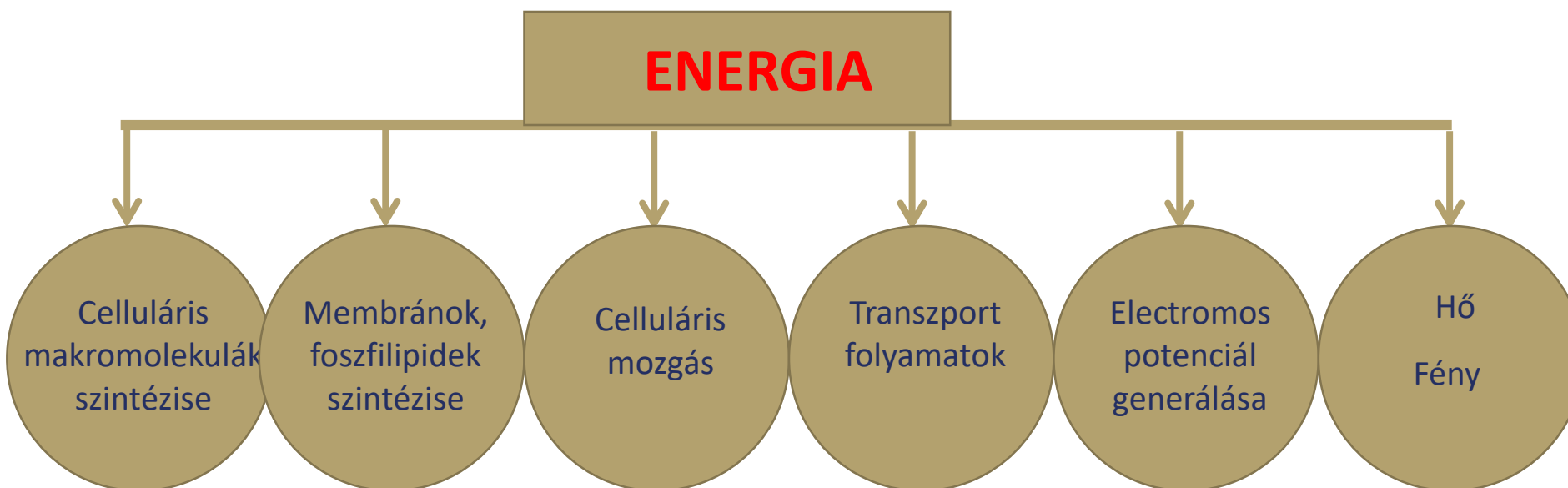
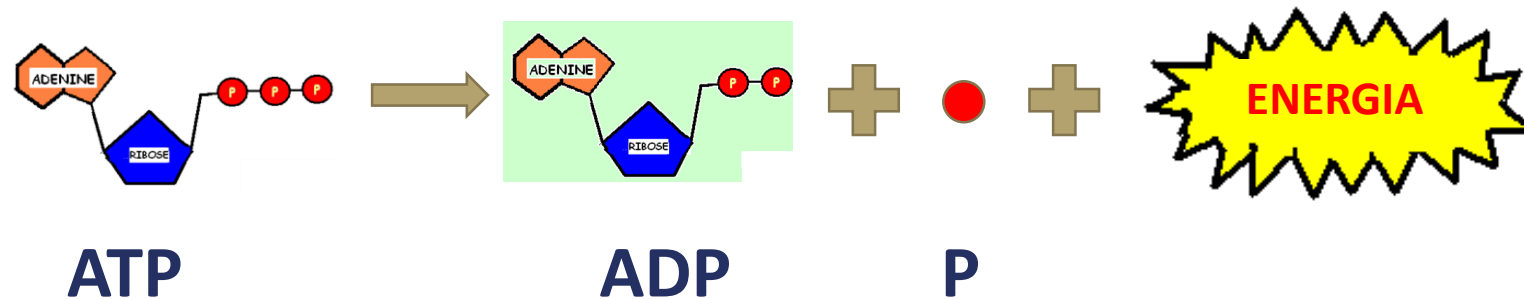


Több lépéses  
anaerob  
oxidáció

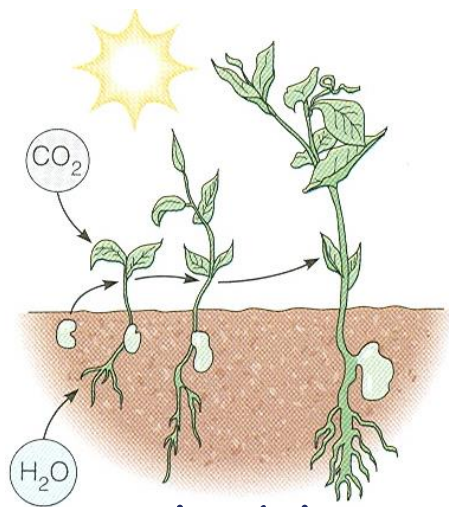
glükóz

**ATP**

5 – 10 % energia veszteség  
(feces és urin)



# AZ ENERGIA BIOLÓGIAI HASZNOSÍTÁSA



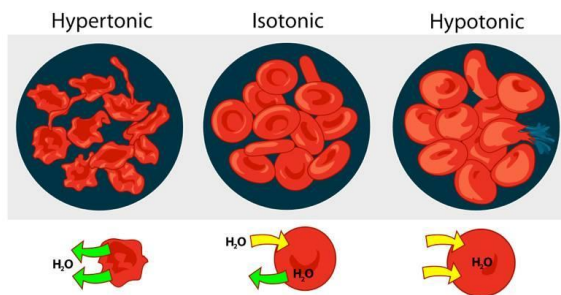
szintézis



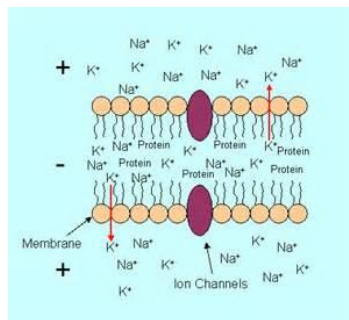
fizikai munka



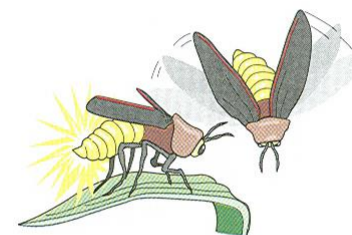
izom munka



ozmotikus munka



elektrokémiai  
munka



fotokémiai  
munka

# ENERGIA

$$E = E_{pot} + E_{kin} + U$$

Helyzeti ( $E_{pot}$ )

A rendszer helyétől függ.

$$E = mgh$$

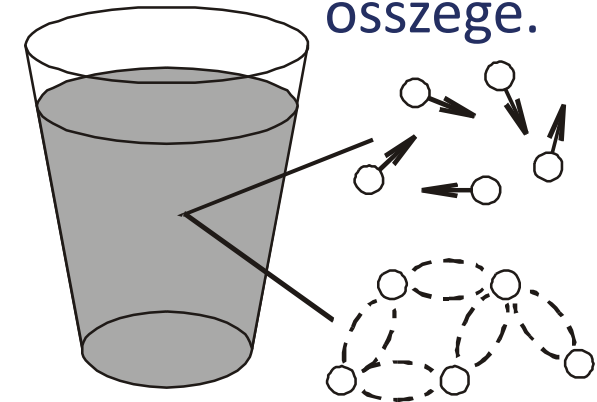
Kinetikus ( $E_{kin}$ )

A rendszer mozgásától függ.

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

**Belső ( $U$ )**

A belső energia kémiai szerkezettől függő molekuláris- kinetikus és kölcsönhatási energiák összege.

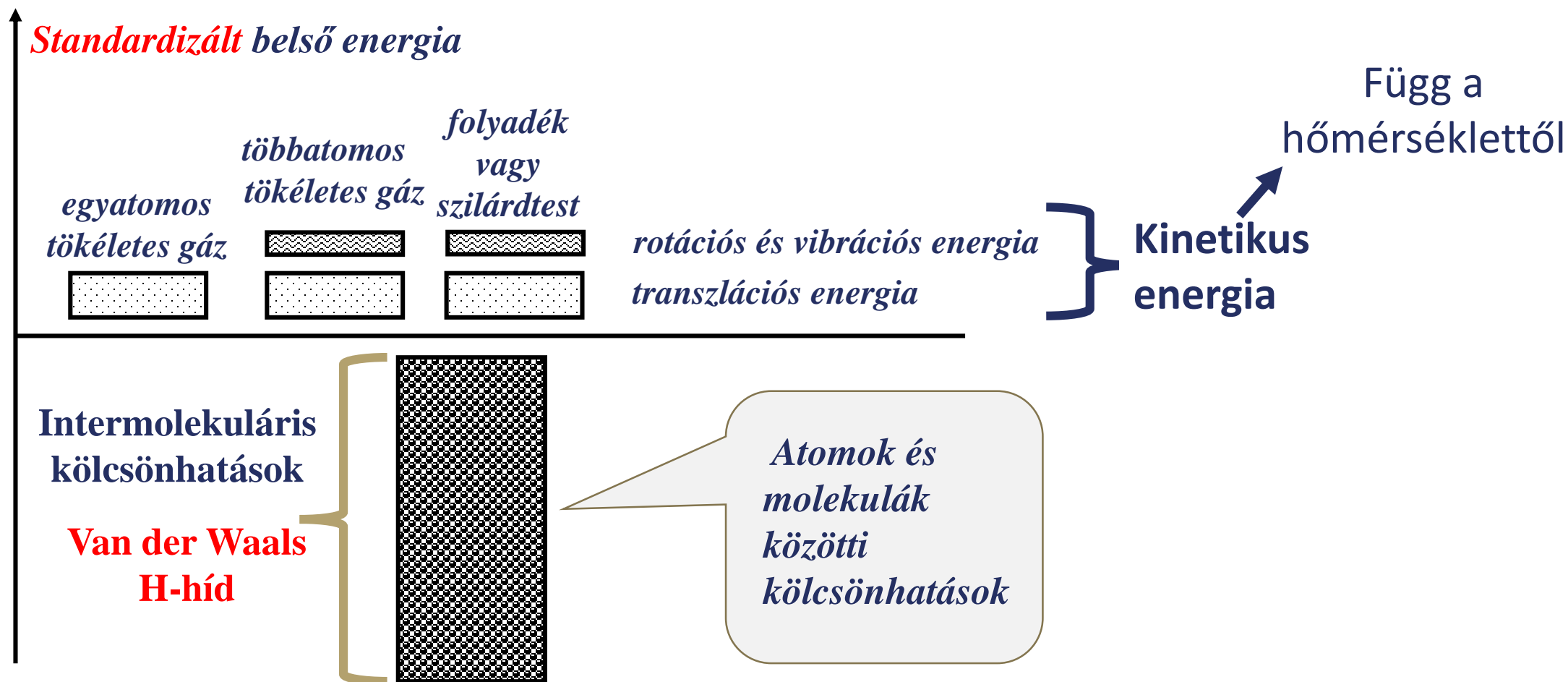


Külső erők hatására jön létre.

A **makroszkopikus** test potenciális- és kinetikus energiája **nem része a belső energiának**



# A BELSŐ ENERGIA JÁRULÉKAI AZONOS HŐMÉRSÉKLETEN

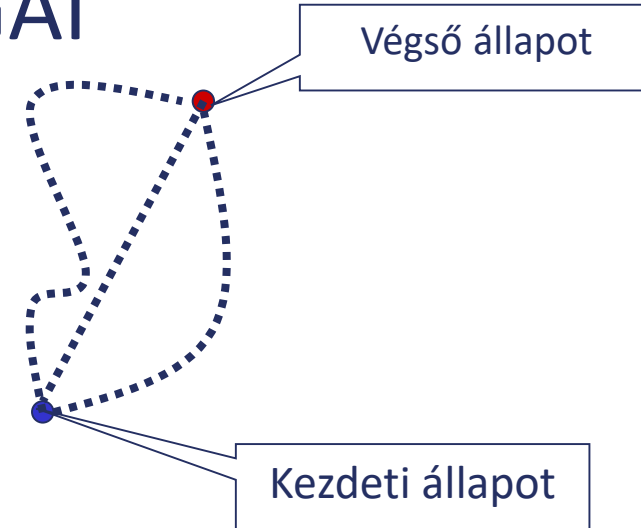


# A BELSŐ ENERGIA TULAJDONSÁGAI

A belső energia **extenzív** mennyiség.

A belső energia **állapotfüggvény**.

A belső energia **értékét nem ismerjük**.



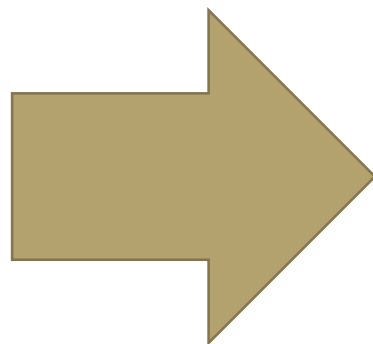
## A belső energia megváltozik,

- amikor változik a hőmérséklet,
- amikor változik a molekuláris vagy halmaz szerkezet,
- amikor változnak az intermolekuláris kölcsönhatások,
- amikor valamelyik elektronpálya gerjesztett állapotba kerül.

# A BELSŐ ENERGIA MEGVÁLTOZÁSA

## Elemi energiaközlési típusok

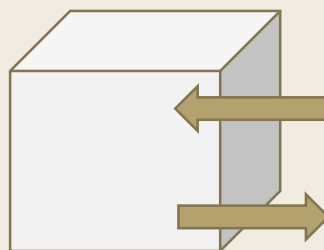
- Termikus
- Mechanikai
- Felületi
- Kémiai
- Egyéb



A belső energia változása annyi tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban vesz részt a vizsgált test vagy rendszer.

$$dU = dQ + \sum_i dW_i$$

*Előjel konvenció!*



$\Delta X > 0 \rightarrow$  A rendszer energiát vesz fel.

$\Delta X < 0 \rightarrow$  A rendszer energiát ad le.

# A BELSŐ ENERGIA MEGVÁLTOZÁSA

*Minden egyes kölcsönhatáshoz tartozik egy-egy jellemző **intenzív** és **extenzív** mennyiség, melynek szorzata megadja a kölcsönhatáshoz tartozó elemi energiacserét.*

$$dW_i = y_i \cdot dx_i$$

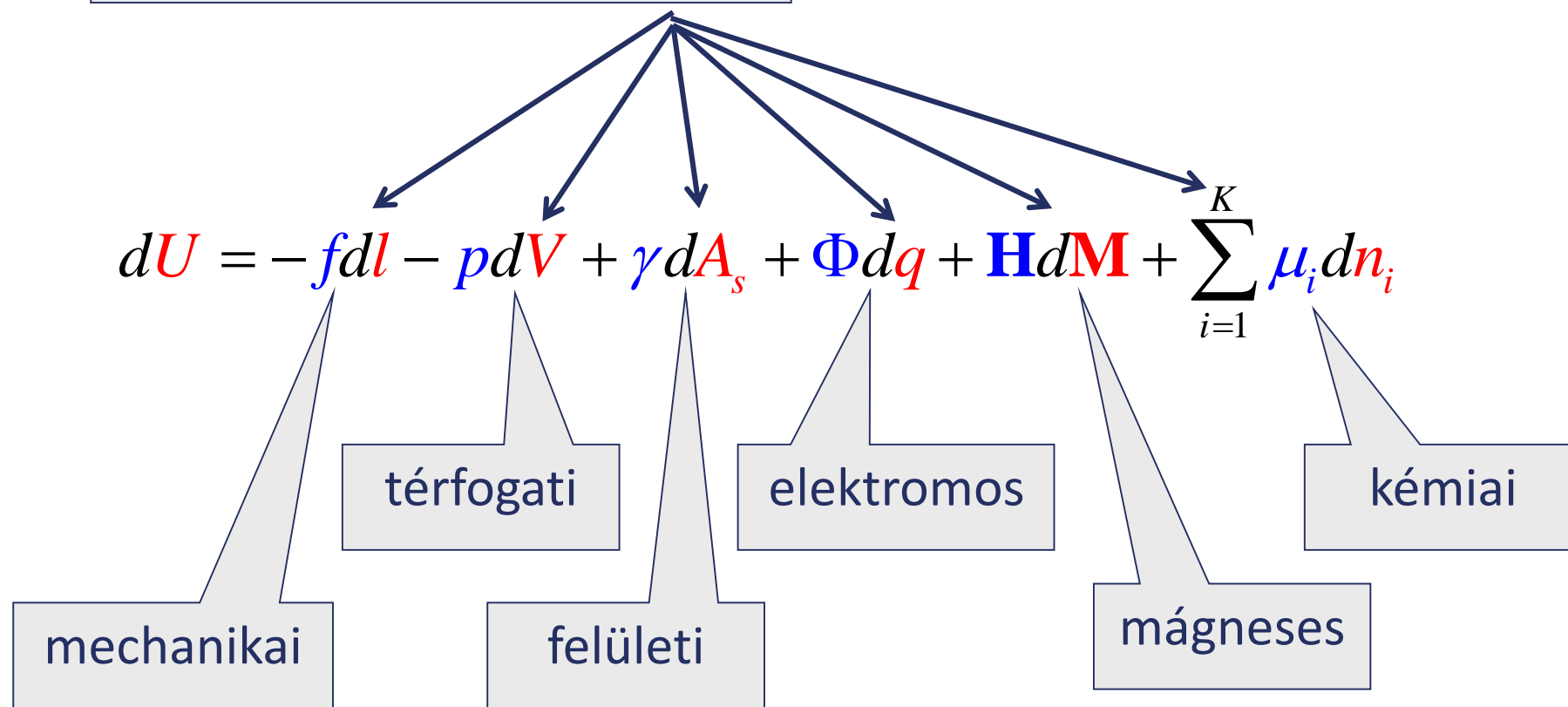
elemi energiacsere

intenzív mennyiség

extenzív mennyiség

$$dU = \sum_i dW_i = \sum_i y_i \cdot dx_i$$

$y$  : intenzív mennyiség  
 $x$  : extenzív mennyiség



És hol van a hőhatás ???

$y = T$      $x = ?$



# AZ ENTRÓPIA

Van a belső energiának egy olyan része, amely a többi extenzív mennyiségtől függetlenül is változhat. Ezt az "önmagában történő belső energiaváltozást" célszerű az elemi energiacserékhez hasonlóan egy intenzív és egy extenzív mennyiség szorzataként felírni.

- *termikus kölcsönhatás*  $dU_Q = dQ = TdS$

Két csoportra oszlik:

**Termikus entrópia:** hőközlés hatására az anyag hőmérséklete változik → hőkapacitás

$$dS_{term} = \frac{c(T)}{T} \cdot m \cdot dT$$

$$\Delta S_{term} = m \cdot \int \frac{c(T)}{T} dT$$

# AZ ENTRÓPIA

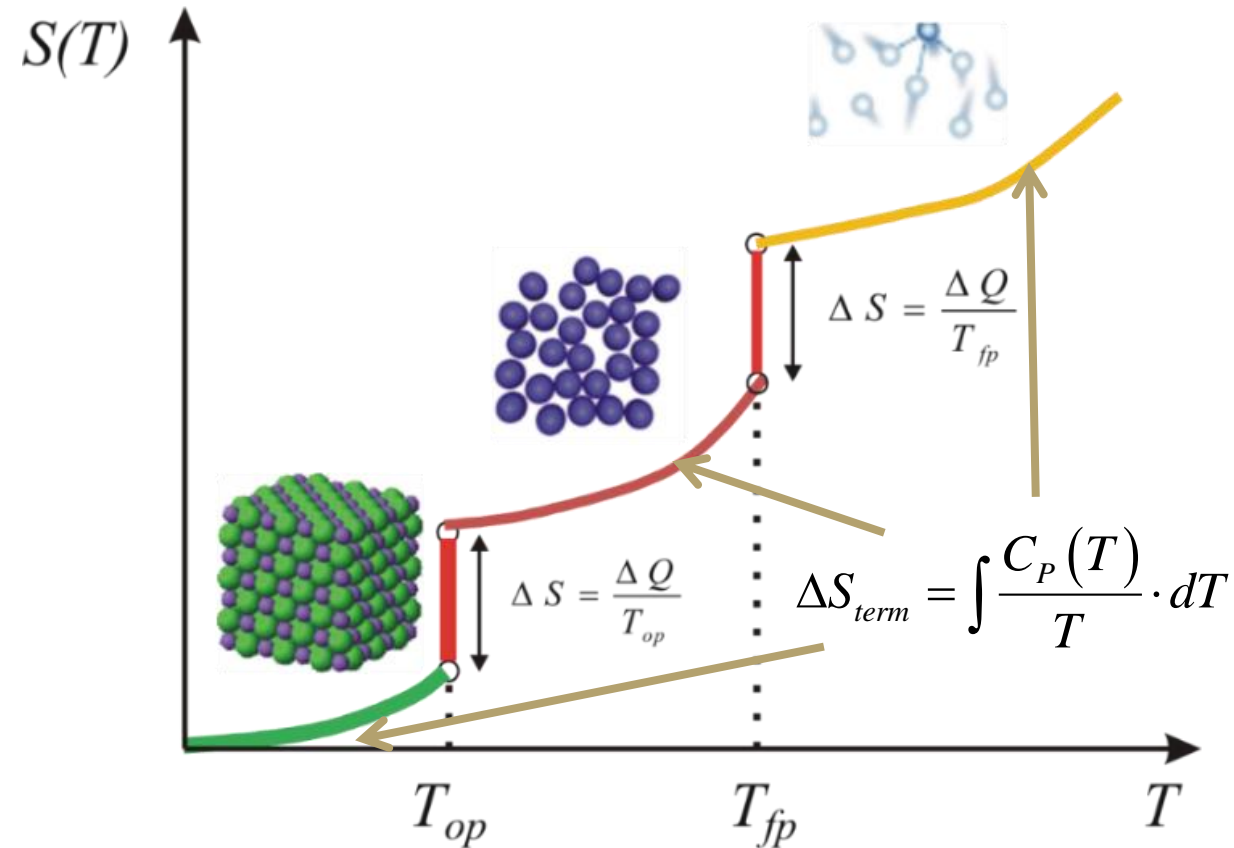
**Konfigurációs entrópia:** hőközlés hatására az anyag hőmérséklete NEM változik → fázisátalakulás például olvadás, forrás.

$$dS_{\text{config}} = \frac{dQ}{T_o} \quad \Delta S_{\text{config}} = \frac{Q}{T_o}$$

A fázisátalakulás során felvett vagy leadott hő látenshőnek nevezzük.

A teljes entrópia változás a termikus és a konfigurációs entrópiák változásainak összege:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{config}} + \Delta S_{\text{term}}$$



# A TERMODINAMIKA ELSŐ FŐTÉTELE

A leggyakrabban használt mai forma:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \dots +$$

A történeti hűség kedvéért:

$$\Delta U = Q + W$$

Az **energiamegmaradás** törvényének legáltalánosabb megfogalmazása.

$$dU = dQ + dW_{\text{mech}} + dW_{\text{kém}} + \dots + dW_i$$

$$dW_{\text{mech}} = dU - dQ - \sum_i dW_i$$

Egy termodinamikai rendszer akkor képes munkavégzésre ( $dW_{\text{mech}} < 0$ ), ha a belső energiáját csökkenti ( $dU < 0$ ), vagy ha **környezetéből** hőt von el ( $dQ > 0$ ), vagy más formában energiát ( $dW_i > 0$ ) vesz fel.

# A TERMODINAMIKA ELSŐ FŐTÉTELE

Kölcsönhatás	Intenzív m.	Extenzív m.	Elemi energiacsere
Kémiai	kémiai potenciál ( $\mu$ )	anyagmennyiség ( $n$ )	$dW = \sum \mu_i \cdot dn_i$
Mechanikai	nyomás ( $-p$ )	térfogat ( $V$ )	$dW = -p \cdot dV$
Határfelületi	felületi feszültség ( $\gamma$ )	felület ( $A_s$ )	$dW = \gamma \cdot dA$
Elektromos	potenciál ( $\Phi$ )	töltés ( $q$ )	$dW = \Phi \cdot dq$
Mágneses	térerősség ( $H$ )	mágnesezettség ( $M$ )	$dW = H \cdot dM$
Elektromos	térerősség ( $E$ )	polarizáció ( $P$ )	$dW = E \cdot dP$
Termikus	hőmérséklet ( $T$ )	entrópia ( $S$ )	$dQ = T \cdot dS$

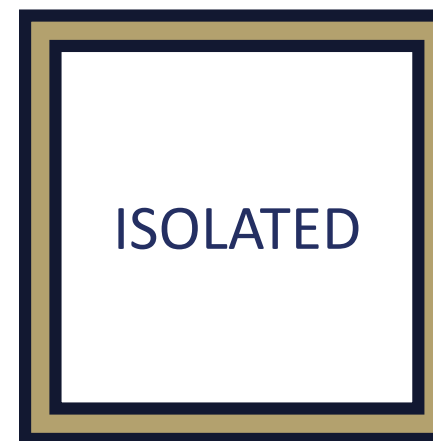
# A TERMODINAMIKA ELSŐ FŐTÉTELE

Elszigetelt rendszerben a belső energia nem változik:

$$dU = dU_1 + dU_2 + dU_3 + \dots + dU_i = 0$$

Elszigetelt rendszerben a belső energia nem ad támpontot a spontán lejátszódó folyamatok irányára.

Pl.: 100 °C-os víz 300 °C-os vaslapon. Tudjuk, hogy a víz nem fagyhat meg miközben a vaslap 400 °C-ra melegszik pedig a rendszer össz belső energiája nem változik.



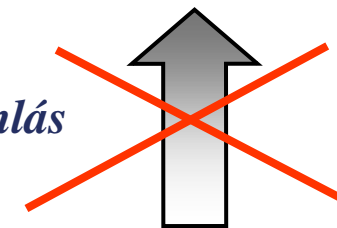
$$dQ=0$$
$$dn=0$$

*meleg*

*meleg*



*energia áramlás*



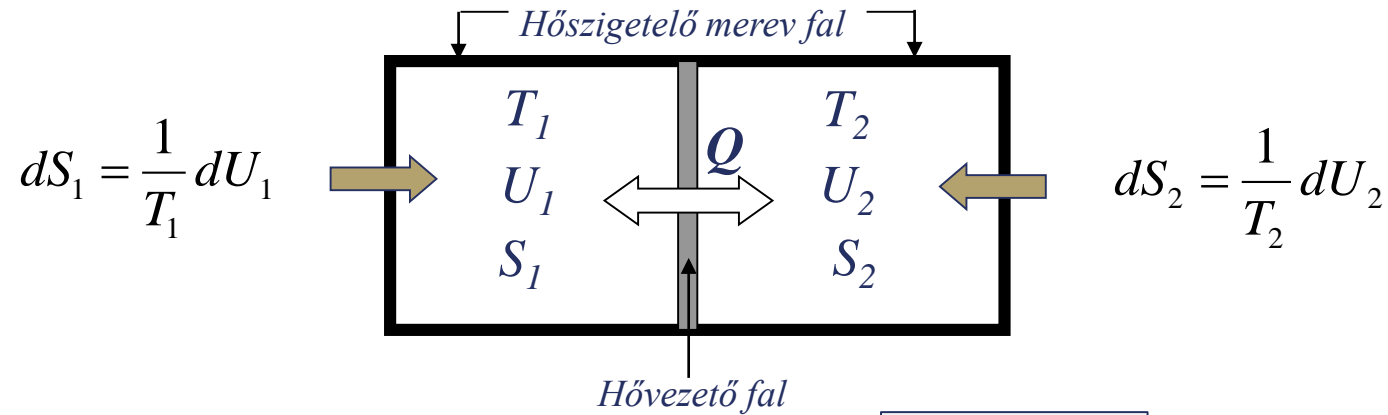
*hideg*

*hideg*



# TERMODINAMIKAI MÁSODIK FŐTÉTELE

**Elszigetelt rendszer**  
**Csak hőcsere**



$$U = U_1 + U_2 = \text{állandó} \quad dU = 0 \quad \longrightarrow \quad dU_1 = -dU_2$$

$$S = S_1 + S_2 = ? \quad dS = dS_1 + dS_2 = ? \quad dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \cdot dU_1 \neq 0 \quad \longrightarrow \quad dS_{\Sigma} = 0 \text{ ha } T_1 = T_2$$

$$\text{ha } T_2 > T_1 \text{ akkor } \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} > 0 \text{ és } dU_1 > 0 \quad \longrightarrow \quad dS > 0$$

$$\text{ha } T_2 < T_1 \text{ akkor } \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} < 0 \text{ és } dU_1 < 0 \quad \longrightarrow \quad dS > 0$$

$$\text{ha } T_2 = T_1 \text{ akkor } \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} = 0 \text{ és } dU_1 = 0 \quad \longrightarrow \quad dS = 0$$

**Az entrópia nem  
megmaradó mennyiség.**

**A hőcsere következtében  
a rendszer teljes  
entrópiája növekszik!**

Megadhatjuk tetszőleges termodinamikai kölcsönhatásban álló  
elszigetelt rendszer entrópia változását.

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \dots +$$



$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} dn_i + \dots +$$

$$dS = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dn_1$$

*Izoterm nyomás kiegyenlítődési folyamatnál :*

ha  $p_1 > p_2$  akkor  $\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} > 0$  és  $dV_1 > 0 \Rightarrow dS > 0$

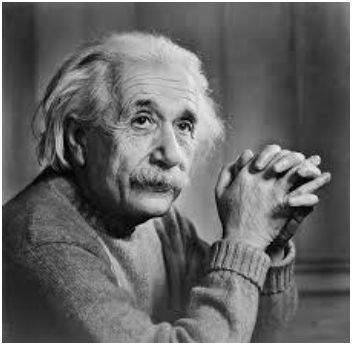
ha  $p_1 < p_2$  akkor  $\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} < 0$  és  $dV_1 < 0 \Rightarrow dS > 0$

ha  $p_1 = p_2$  akkor  $\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} = 0$  és  $dV_1 > 0 \Rightarrow dS = 0$

*Elszigetelt rendszerben a hőmérséklet és a nyomás kiegyenlítődési folyamatok  
során az **entrópia növekszik**, egyensúlyban eléri a maximális értékét.*

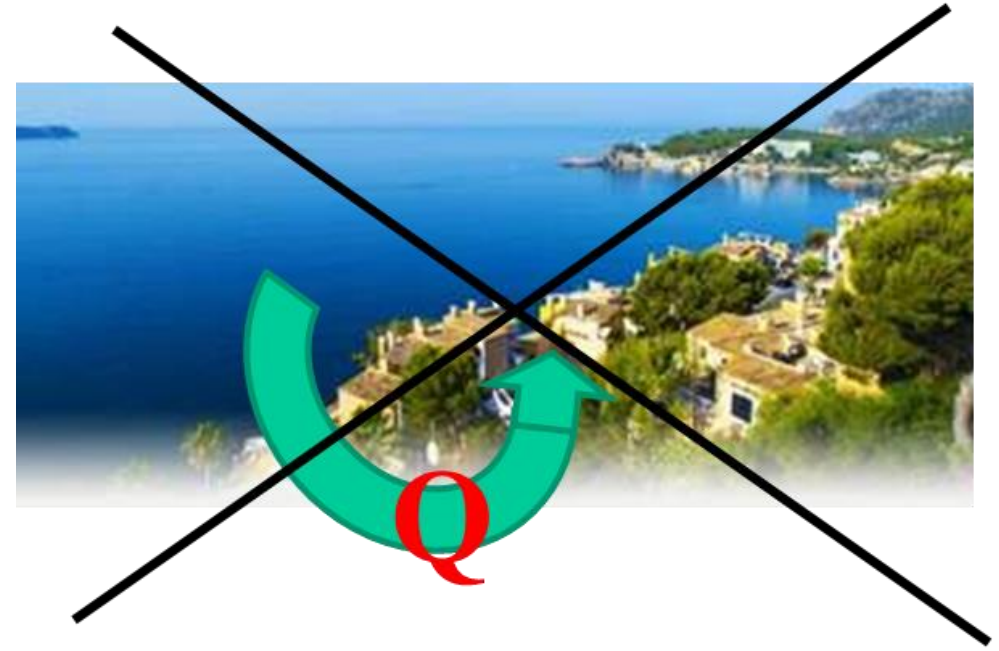
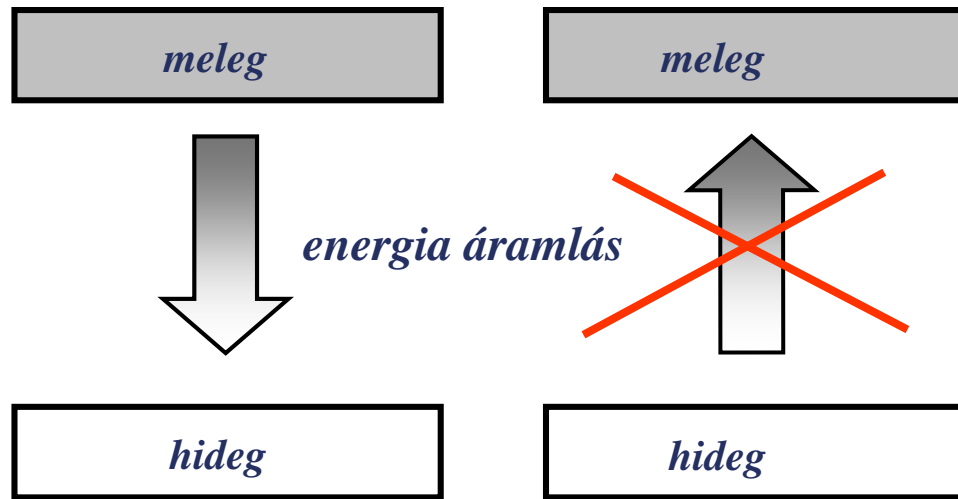
# TERMODINAMIKAI MÁSODIK FŐTÉTELE

Elszigetelt rendszerben a önként lejátszódó (kiegyenlítődési) folyamatok mindig entrópia növekedéssel járnak együtt!



*„az összes tudomány első törvénye”.*

*Meghatározza a folyamatok irányát*



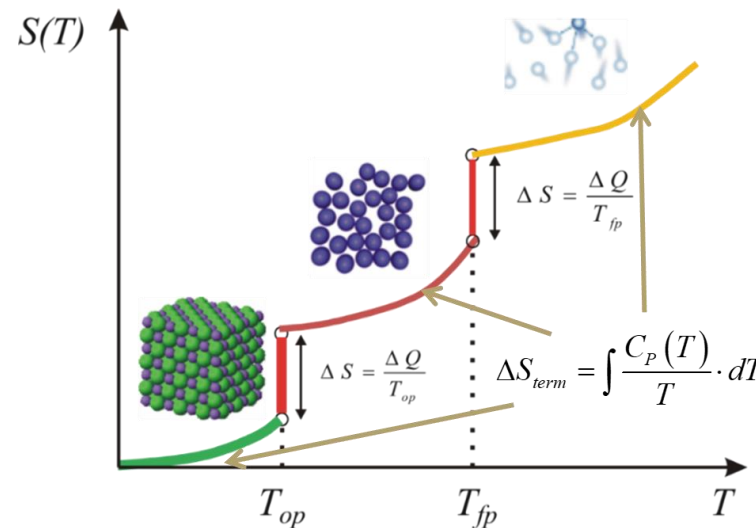
# TERMODINAMIKAI HARMADIK FŐTÉTELE

Tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

*Nernst kísérleti úton, Planck pedig az entrópia statisztikus értelmezése alapján fogalmazta meg.*

A III. főtétele lehetővé teszi **abszolút entrópia skála** bevezetését



Standard entrópia (298 K)

H<sub>2</sub>O foly. 69,9 J/molK

H<sub>2</sub>O gáz 188,8 J/molK

Gyémánt 2,4 J/molK

Grafit 5,7 J/molK

# AZ ENTRÓPIA STATISZTIKUS ÉRTELMEZÉSE

Vizsgáljuk a belső energiát az egyedi részecskék mozgási energiája szempontjából.

Adott időpillanatban minden részecske hely és impulzus (sebesség) adataira szükség van.

Az energiaváltozás követése  $10^{23}$  db nagyságrendű egyenlet megoldását igényli.

**Ludwig Boltzmann:** vizsgáljuk azt, hogy egy adott energia állapot milyen valószínűséggel valósul meg.

Bevezette a termodinamikai valószínűséget  $\Omega$  ami egy adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok száma.

Például egy adott koncentrációjú oldat (makroállapot) hány féle térbeli eloszlással valósítható meg (mikroállapot), vagy egy gázzal töltött edény nyomásához és térfogatához (makroállapot) a gázmolekulák hányféle térbeli elhelyezkedése és impulzusa tartozhat, hajlékonyláncú makromolekula láncvégtávolsága és valós térbeli elrendeződése.



# AZ ENTRÓPIA STATISZTIKUS ÉRTELMEZÉSE

Események iránya → mikroállapotok számának növekedése.

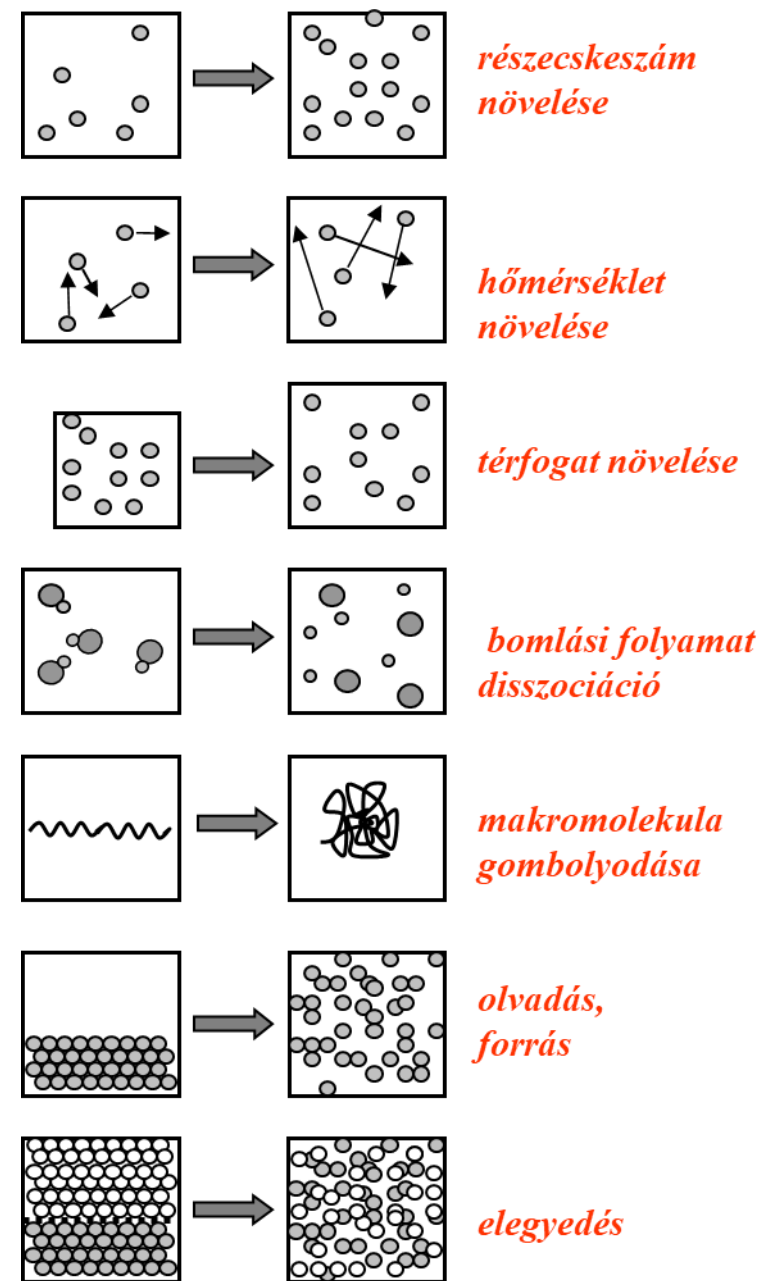
Egyensúlyban → az összes mikroállapot közül a legvalószínűbb valósul meg.

**ENTRÓPIA A RENDEZETLENSÉG MÉRTÉKE!**



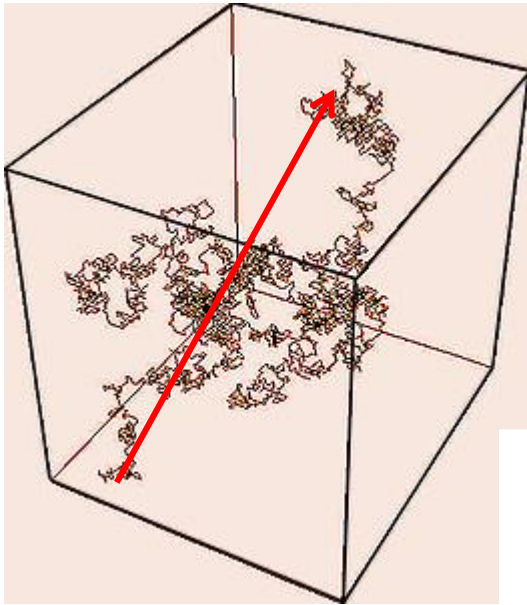
$$S = k_B \ln \Omega$$

$$k_B = R / N_{Av} = 1,38 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$$



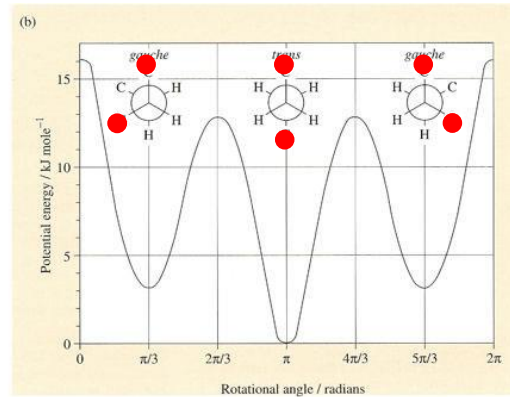
Az  $\Omega$  termodinamikai valószínűség megadja az adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok számát.

példa: makroállapot: láncvégtávolság  
mikroállapot: lehetséges konformációk száma



gomolyag,  $g$

$$S = k_B \ln \Omega$$

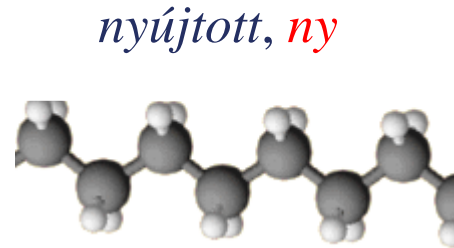


$$N_{C-C} = 10^4$$

$$\Omega_g = 3^{10000}$$

$$S_g = k_B T \ln(3^{10000})$$

$$S_g = 10^4 k_B T \ln 3$$

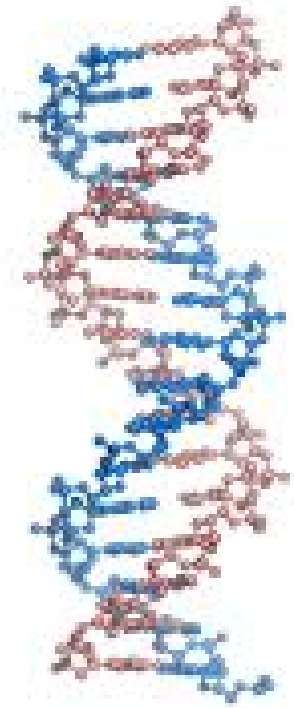


$$N_{C-C} = 10^4$$

$$\Omega_{ny} = 1$$

$$S_{ny} = k_B T \ln 1$$

$$S_{ny} = 0$$



# TERMODINAMIKAI MÁSODIK FŐTÉTELE

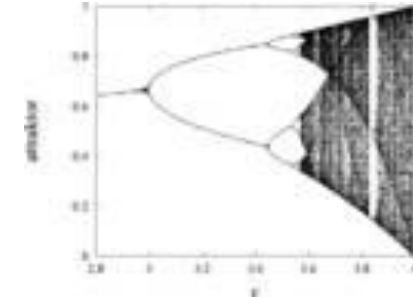
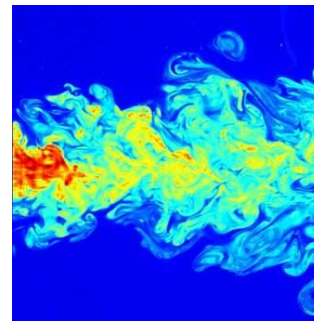
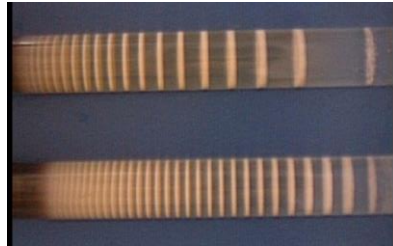
Entrópia a rendezetlenség mértéke.



evolúció  
morfogenézis



hőhalál, káosz  
termodinamika II. főtétele



$$x_{i+1} = r \cdot x_i (1 - x_i)$$

# TERMODINAMIKAI MÁSODIK FŐTÉTELE

**Az evolúció elmélete, amely a fejlődés, a növekvő rend és komplexitás folyamatát tartja meghatározónak, látszólag ellentmond a II. főtételeknek.**

Ez az ellentmondás látszólagos, mert az élő biológiai anyag egyre több és változatosabb struktúrába rendeződése valóban az entrópia csökkenésével jár együtt.

Ugyanakkor a lokális környezetbe az életfolyamatokkal juttatott hő, a kilélegzett levegő molekuláinak mozgása, az izzadság és egyéb salakanyagok mind növelik az entrópiát, nagyobb mértékben, mint a csökkenés.

Összességében az élő rendszer és a környezetének az entrópiája a II. főtételeknek megfelelően növekszik. Az életfolyamatok, - amelyek (részben) az életre jellemző entrópia csökkentő folyamatok összességéből állnak – árát a környezet entrópia növekedése fedezi.

# KÖRNYEZETI HATÁSOK

Az anyag és a környezete közötti kölcsönhatások (nyílt rendszer),  
hatással vannak a belső energia hasznosítható részére.

**Nem a teljes belső energia, hanem annak  
csak egy része hasznosítható!**

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \dots +$$

**izoterm**

**T**=állandó



**izobár**

**p**=állandó



**adiabatikus**

**ΔQ** = 0



# IZOBÁR KÖRÜLMÉNYEK - ENTALPIA

A belső energia izobár körülmények között hasznosítható része.

Pl.: kémiai reakciók a laborban

$$dU = TdS - pdV = TdS - d(pV)$$

$$dU + d(pV) = TdS$$

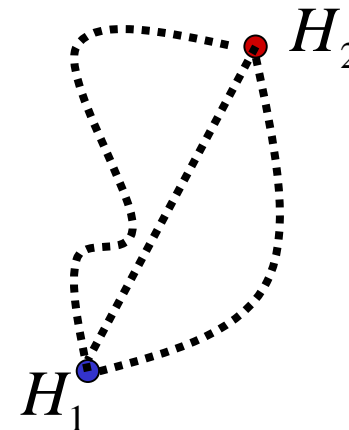
$$d(U + pV) = TdS$$

$$d(H) = TdS$$

$$H = U + pV$$

Az entalpia **extenzív** mennyiség.

Az entalpia **állapotfüggvény**.



$$\Delta H = H_2 - H_1$$

**Hess tétel!**

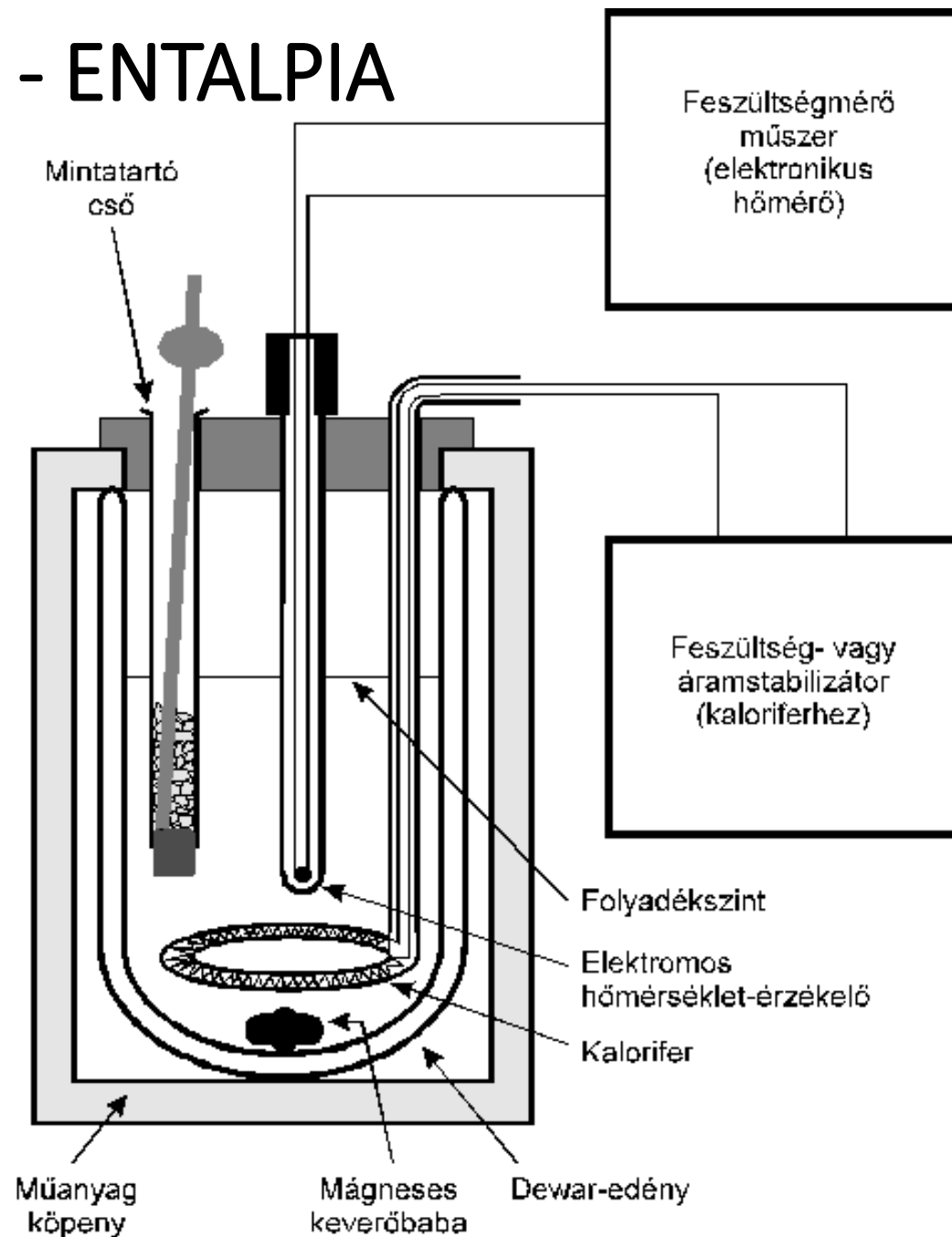
A termokémia főtétele.

HOGYAN HASZNOSÍTJUK? → HŐ FORMÁJÁBAN

# IZOBÁR KÖRÜLMÉNYEK - ENTALPIA

- Elemek standard entalpiája 25 °C-on 0 kJ/mol.
- Vegyületek standard entalpiája 25 °C-on egyenlő a képződéshőjükkel.
- Mérése kalorimetriával.

Képlet	Név	H (kJ/mol)
C(grafit)	szilárd	0
C(gyémánt)	szilárd	+1,8
H <sub>2</sub>	gáz	0
CH <sub>4</sub>	gáz	-74,87
HCl	gáz	-92,31
HCl	1 M oldat	-167,2





# IZOTERM KÖRÜLMÉNYEK - SZABADENERGIA

A belső energia izoterm körülmények között hasznosítható része.

Pl.: fázisátalakulások

$$dU = TdS - pdV = d(TS) - pdV$$

$$dU - d(TS) = -pdV$$

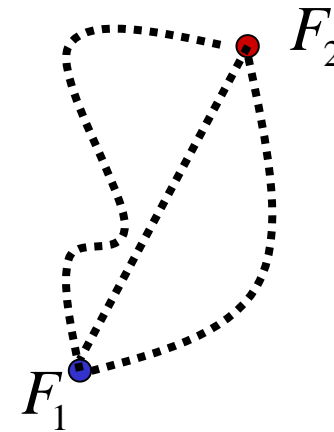
$$d(U - TS) = -pdV$$

$$d(A) = -pdV$$

$$A = U - TS$$

A szabadenergia **extenzív** mennyiség.

A szabadenergia **állapotfüggvény**.



$$\Delta F = F_2 - F_1$$

HOGYAN HASZNOSÍTIJUK? → MUNKA

# IZOTERM ÉS IZOBÁR KÖRÜLMÉNYEK - SZABADENTALPIA

A belső energia izoterm és izobár körülmények között hasznosítható része.

Pl.: nyílt rendszerekben fázisegyensúlyok, kémiai és biológiai reakciók

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dU = d(TS) - d(pV) + \sum \mu_i dn_i$$

$$dU + d(pV) - d(TS) = \sum \mu_i dn_i$$

$$d(U + pV - TS) = \sum \mu_i dn_i$$

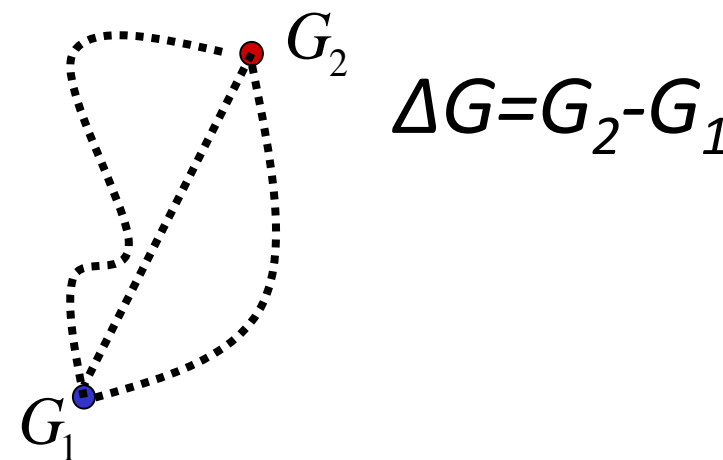
$$d(H - TS) = \sum \mu_i dn_i$$

$$d(G) = \sum \mu_i dn_i$$

$$dW_{chem} = \sum \mu_i \cdot dn_i$$

A szabadentalpia **extenzív** mennyiség.

A szabadentalpia **állapotfüggvény**.



# A KÉMIAI POTENCIÁL

*A kémiai kölcsönhatás intenzív mennyisége: a  $\mu_i$  kémiai potenciál*

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

Izoterm-izobár esetben

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

Kémiai reakciók

Elegy termodinamika

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

Parciális moláris szabadentalpia

A kémiai potenciál a hasznosítható energia (G) megváltozását fejezi ki, akkor, ha növeljük valamelyik komponens mennyiségét, miközben más nem változik.

Mivel a kémiai potenciál energia tagot is tartalmaz, ezért abszolút értékét nem ismerjük. **Az energiához hasonlóan csak a változását adjuk meg:**

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

a kémiai potenciált egy nemzetközileg elfogadott konvenció szerint a standard állapothoz viszonyítjuk és így  $\mu_i^0$ -t **standard kémiai potenciálnak** nevezzük.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \rightarrow \begin{array}{l} \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \leftarrow \text{Moláris mennyiségek} \\ \downarrow \\ \Delta\mu_i = \Delta h_i - T\Delta s_i \quad \leftarrow \text{Parciális moláris mennyiségek} \end{array}$$

Egykomponensű rendszernél a kémiai potenciál megegyezik a moláris szabadentalpiával:

$$\mu_i^o = G_{m,i}$$

Többkomponensű rendszernél a kémiai potenciál függ az összetétektől!

$$\mu_i = \mu_i^o + f(x_1, x_2, \dots)$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad \leftarrow \text{móltört}$$

# A KÉMIAI POTENCIÁL FONTOSSÁGA

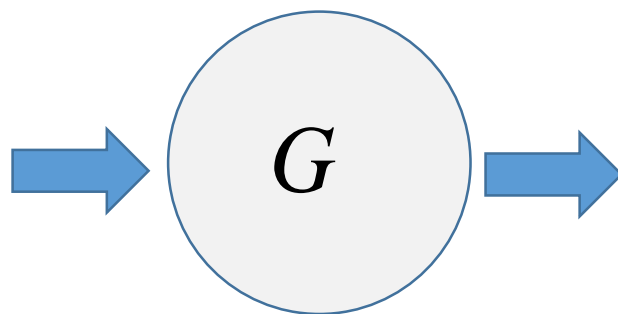
*A kémiai potenciál intenzív mennyiség. Ugyanaz a szerepe, mint a többi intenzív mennyiségnek.*

$$\begin{array}{ll} \text{Blue arrow} & T_2 > T_1 \quad U_2 \rightarrow U_1 \\ \text{Red arrow} & \mu_{i,2} > \mu_{i,1} \quad n_{i,2} \rightarrow n_{i,1} \end{array}$$

**Elméleti leírás**

**Mérhető mennyiségek**

Statisztikus fizikai  
modellek



gőznyomás  
ozmózisnyomás  
fagyáspont csökkenés  
forráspont emelkedés

$$U_m = \frac{3}{2}RT$$

*Egy példa: a tökéletes gáz*

$$pV_m = RT \rightarrow dG_{m,T} = V_m dp \rightarrow dG_{m,T} = \frac{RT}{p} dp \rightarrow dG_{m,T} = RT d \ln p$$

$$\Delta G_{m,T} = RT \ln \left( \frac{p}{p^o} \right)$$

$$\Delta \mu_1 = RT \ln \left( \frac{p}{p^o} \right)$$

# A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY MATEMATIKAI SAJÁTSÁGAI

$$G = H - TS$$

$$dG = d(U + PV) - d(TS)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \cancel{pdV} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

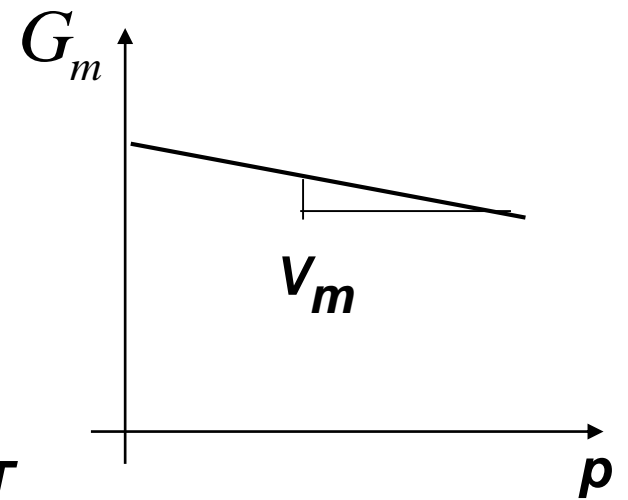
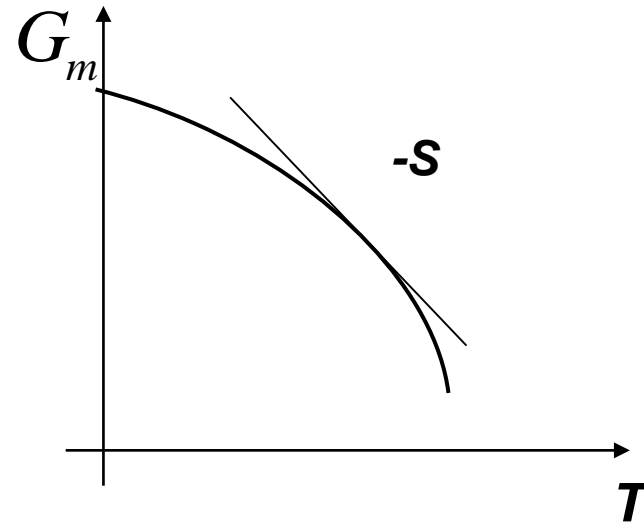
$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = dW_{kém}$$

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m$$

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m$$

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

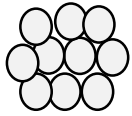
**Gibbs-Helmholtz egyenlet**



# A SZABADENTALPIA –T FÜGGVÉNY EGYKOMPONENSŰ RENDSZERNÉL

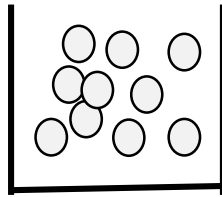
$$G = H - TS$$

SZILÁRD



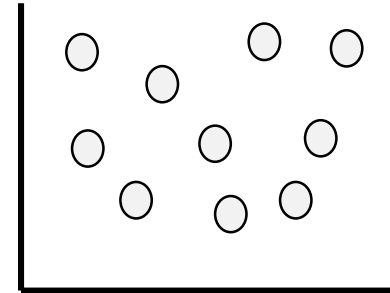
$$H_S \quad S_S \quad G_S$$

FOLYADÉK



$$H_L \quad S_L \quad G_L$$

LÉGNEMŰ



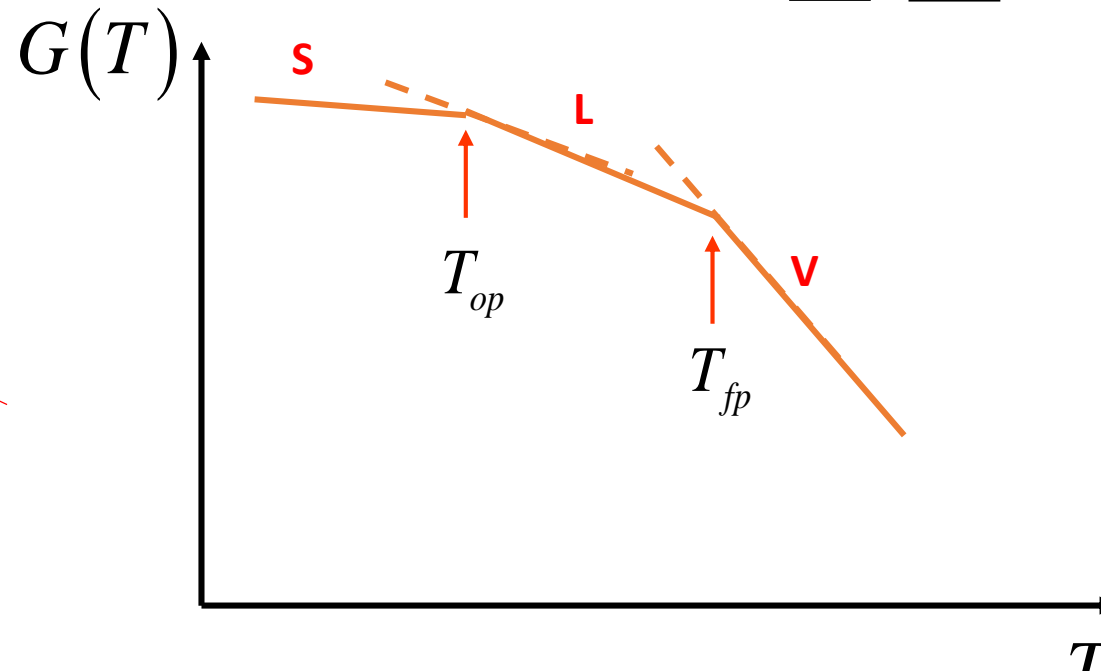
$$H_V \quad S_V \quad G_V$$

$$\begin{aligned} H_S &< H_L < H_V \\ S_S &< S_L \ll S_V \\ G_S &> G_L > G_V \end{aligned}$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$



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





# ÖNKÉNT LEJÁTSZÓDÓ FOLYAMATOK HAJTÓEREJE

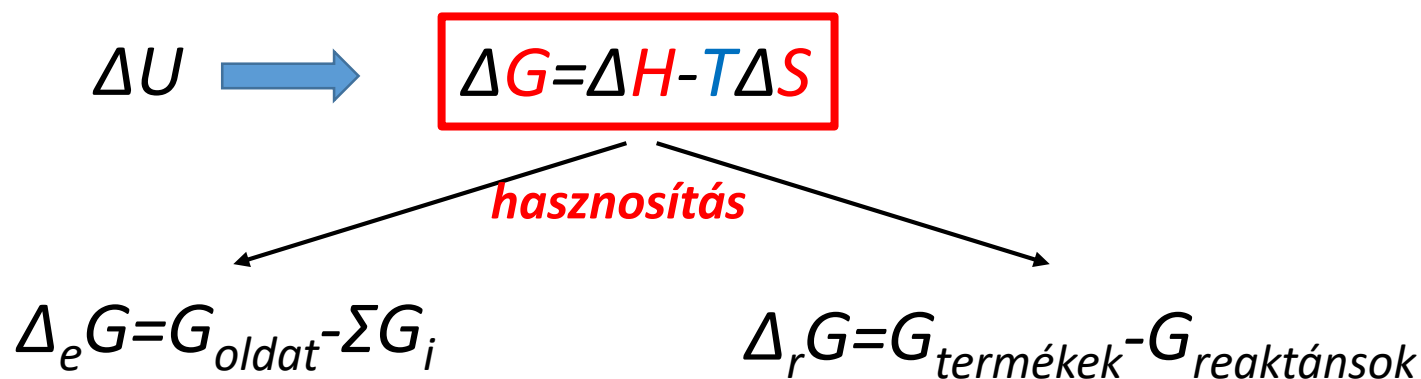
Környezet	Karakteriz- tikus függvény	Hasznosítható energia	Definíció $n = 1$	Differenciális forma $n > 1$
zárt	$U(S, V, n)$	belső energia	$U = TS - pV$	$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$
izobár	$H(S, p, n)$	entalpia	$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$
izoterm	$A(T, V, n)$	szabadenergia	$A = U - TS$	$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$
izoterm- izobár	$G(T, p, n)$	szabadentalpia	$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$

Gibbs-Duhem egyenlet

$$0 = SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i$$

# FOLYAMATOK HAJTÓEREJE NYÍLT RENDSZERBEN

Laboratóriumi (*izoterm-izobár*) körülmények között dolgozók számára a legfontosabb termodinamikai mennyiség: a **szabadentalpia**



Elegyedés feltétele

$$\Delta_e G < 0$$

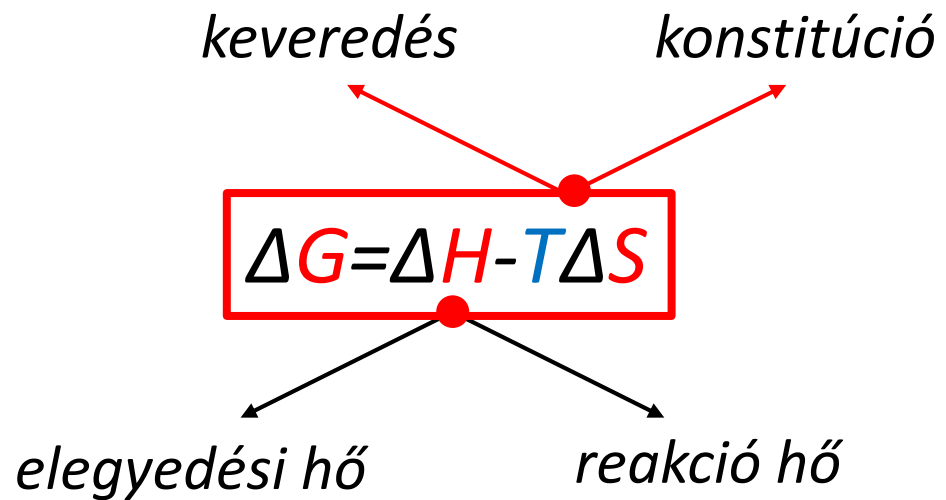
*oldatok, elegyek, ötvözetek*

Kémiai reakció lejátszódásának feltétele:

$$\Delta_r G < 0$$

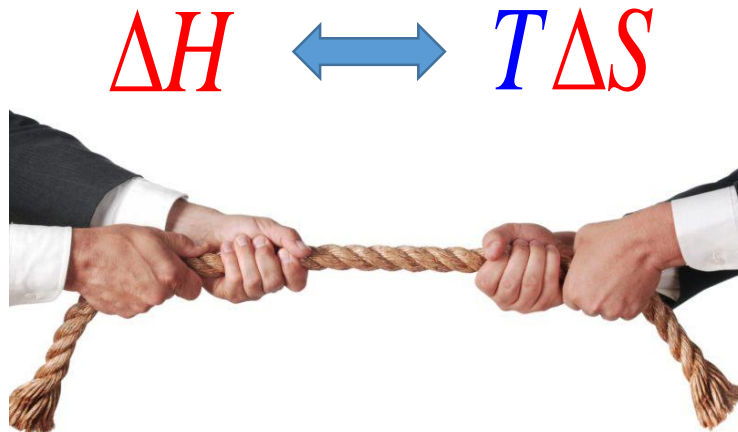
*kémiai reakciók*





hajtóerő

$\Delta G < 0$



A hőmérséklet az entrópia tag dominanciáját vagy növeli  
(*nagy T*), vagy csökkenti (*kis T*)!

előjele *T*-vel megváltoztatható!

# TERMODINAMIKAI EGYENSÚLY FELTÉTELE

ENTRÓPIA

ENTALPIA

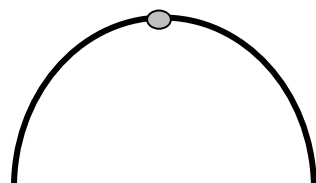
## ZÁRT RENDSZER

Folyamat iránya

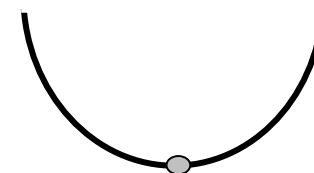
$$\Delta S > 0$$

Egyensúlyban

**maximum**



$U, V, n$  állandó



$S, p, n$  állandó

## IZOBAR RENDSZER

Folyamat iránya

$$\Delta H < 0$$

Egyensúlyban

**minimum**

SZABADENERGIA

SZABADENTALPIA

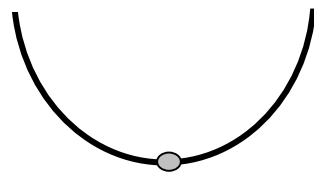
## IZOTERM RENDSZER

Folyamat iránya

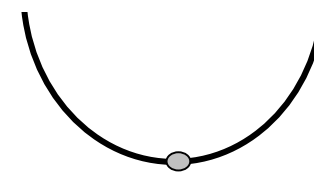
$$\Delta A < 0$$

Egyensúlyban

**minimum**



$T, V, n$  állandó



$T, p, n$  állandó

## IZOTERM és IZOBAR RENDSZER

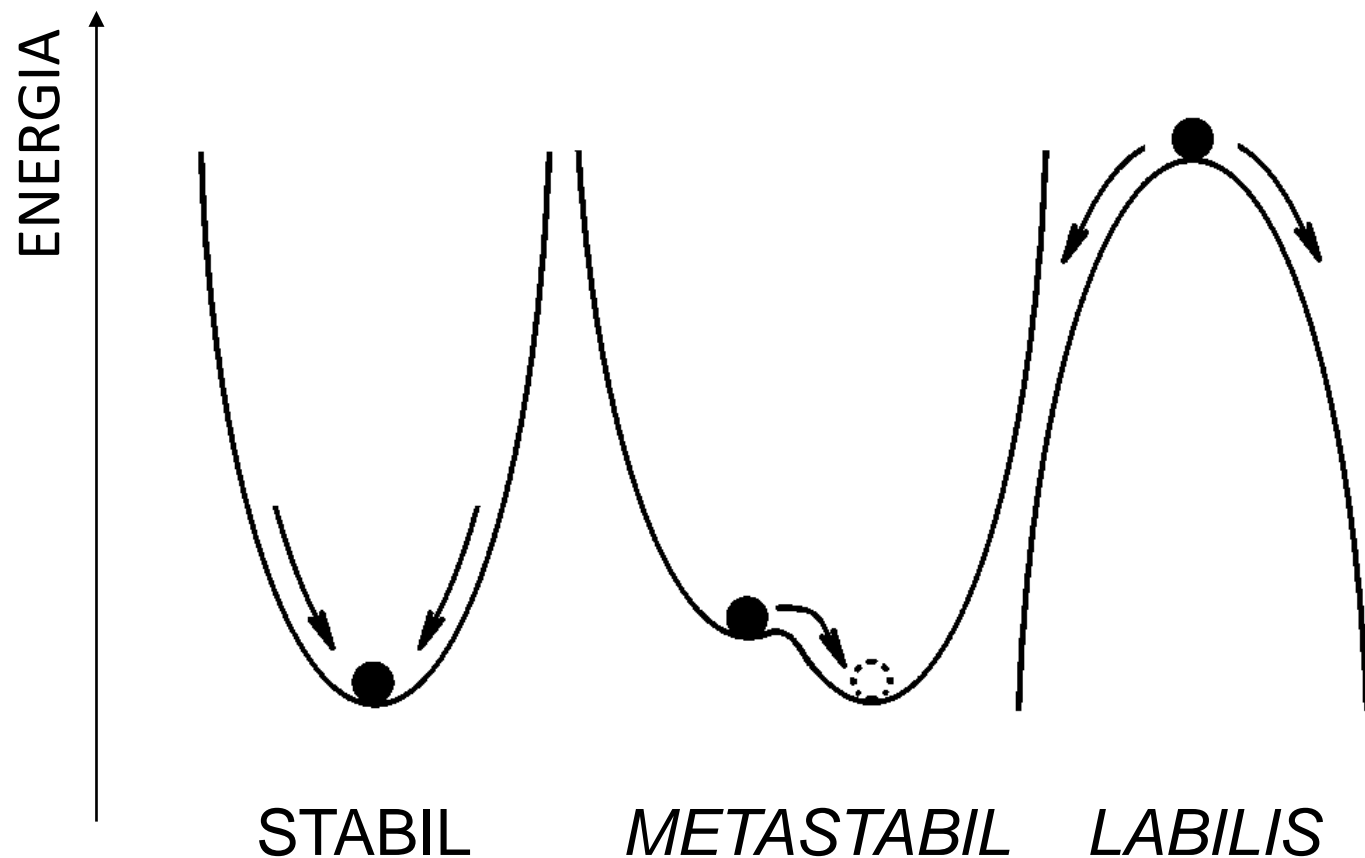
Folyamat iránya

$$\Delta G < 0$$

Egyensúlyban

**minimum**

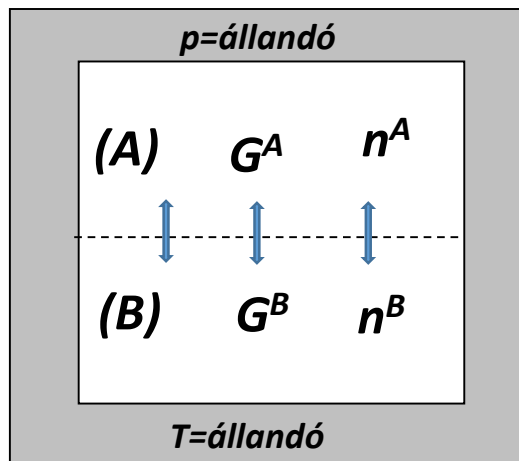
# TERMODINAMIKAI EGYENSÚLY FELTÉTELE



A **labilis** állapotok jellemzője, hogy már kis  $x$  változás is teljesen új egyensúlyi állapotba viszi a rendszert. A labilis állapotok megjelenésével és eltűnésével járó átalakulásokat **fázisátmeneteknek** nevezzük.

# A és B fázisok közötti egyensúly feltétele

egykomponensű rendszer, pl. kristály/olvadék, folyadék/gőz...



$$G = G^A + G^B$$

$$dG = dG^A + dG^B = \left( \frac{\partial G^A}{\partial n_A} \right) dn^A + \left( \frac{\partial G^B}{\partial n_B} \right) dn^B$$

$$dG = \left( \frac{\partial G^A}{\partial n_A} \right) dn^A - \left( \frac{\partial G^B}{\partial n_B} \right) dn^A = (G_m^A - G_m^B) dn^A$$

Minimum feltétele  $\Rightarrow \frac{dG}{dn^A} = G_m^A - G_m^B = 0$

$$G_m^A \equiv G_m^B$$

**Izoterm és izobár környezetben a fázisok egyensúlyának szükséges feltétele a moláris szabadentalpiák egyenlősége!**

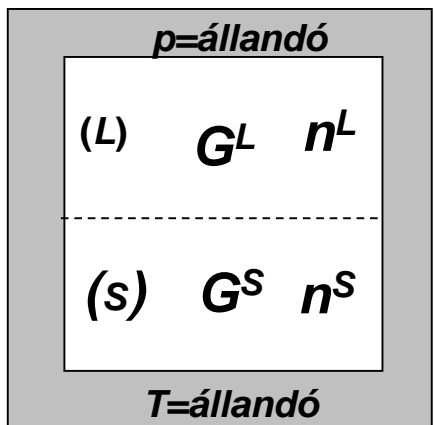
A moláris szabadentalpiák egyenlősége csak úgy állhat fenn, ha teljesül

$$G_m^A - G_m^B = \Delta G_m = \Delta H_m - T_o \Delta S_m = 0$$

azaz  $\Rightarrow \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_o} \Rightarrow$  Mindig van látens hő!

# A és B fázisok közötti egyensúly feltétele

Többkomponensű rendszer, pl. szilárd anyag egyensúlyban a telített oldatával



Szabadentalpia  $G = G^L + G^S$

Szabadentalpia megváltozása

$$dG = dG^L + dG^S = \left( \frac{\partial G^L}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2 - \left( \frac{\partial G^S}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2$$

2 komp.

1 komp.

$$\frac{dG}{dn_2} = \left( \frac{\partial G^L}{\partial n_2} \right)_{n_1} - \left( \frac{\partial G^S}{\partial n_2} \right)_{n_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Egyensúly feltétele} \quad \mu_2^L = \mu_2^S$$

Két fázis (két oldószer) között 1 komponens (oldott anyag) megoszlása

Egyensúly feltétele  $\mu_2^A = \mu_2^B$

Gőznyomás, ozmózisnyomás, fagyáspont csökkenés, forráspont emelkedés, stb.



# KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!

[molnar.kristof1@semmelweis.hu](mailto:molnar.kristof1@semmelweis.hu)

## Termikus kölcsönhatás intenzív mennyisége: a **hőmérséklet**

- A **hőmérséklet** fogalom a hideg-, ill. melegérzetből fejlődött ki.
- Alapvető felismerés: *a hő és a hőmérséklet nem azonos.* (**Joseph Black** skót kémikus)
- Az első hőmérséklet-mérő készüléket **Galileo Galilei** alkotta meg.
- **Jean Rey** francia orvos megalkotta az első lázmérőt 1631-ben
- A mai hőmérsékletskálát **Anders Celsius**nak köszönhetjük (1742). A víz forráspontját 0 foknak vette, az olvadáspontját pedig 100 foknak.
- A 100 fokos hőmérsékleti skálát **Carl von Linne** fordította meg, úgy ahogy napjainkban is használjuk.
- **Carl Reinhold August Wunderlich** határozta meg elsőként az egészséges emberi test átlagos hőmérsékletét ( $37^{\circ}\text{C}$ )

