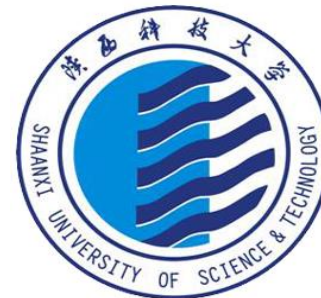




SEMMELWEIS EGYETEM
**SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE AND
TECHNOLOGY**



**Az energia hasznosításának
termodinamika alapjai II.**

Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja

mikloszrinyi@gmail.com

energia

entrópia

megmaradó

nem megmaradó

változása ismert

absz. értéke ismert

TD I. főtétele

TD II. főtétele

TD III. főtétele

$$dU = Td\mathbf{S} - pdV + \sum \mu_i dn_i$$



$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\Delta S = \Delta S_{konfig} + \Delta S_{term}$$

entrópia változás

termikus kölcsönhatás

mechanikai kölcsönhatás

kémiai átalakulás

fázisátalakulás

felületi kölcsönhatás

konformáció változás

Az entrópia statisztikus értelmezése

Az Ω **termodinamikai valószínűség** megadja az adott **makroállapothoz** tartozó **mikroállapotok** számát.

termodinamikai valószínűség: $\Omega \gg 1$

matematikai valószínűség: $p \leq 1$



Boltzmann összefüggés:

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \longrightarrow k_B = \frac{R}{N_{Av}}$$

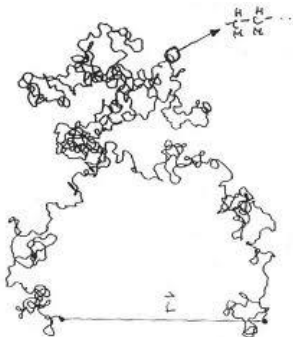
Az entrópia statisztikus értelmezése

Ludwig Boltzmann zseniális gondolatai

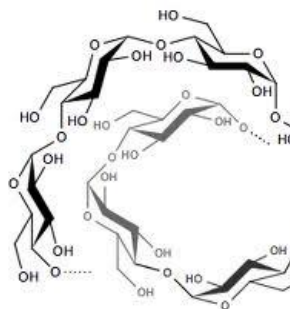
1. Ha ismernénk is valamennyi részecskének a helyét, impulzusát, valamint kölcsönhatásait egy adott időpillanatban, az időbeli változások követésére 10^{23} nagyságrendjébe eső mozgásegyenlet kellene megoldani. **Na ez nem megy!**
2. Boltzmann felismerte, hogy az események természetes iránya olyan, hogy a folyamat végén az egyensúlyi állapot a legtöbbször megvalósítható állapot. A folyamatok tehát olyan irányban mennek önként végbe, amelyek során az állapotok valószínűsége, Ω növekszik.
3. Azon állapotok előfordulása a valószínűbb, amelyekhez nagyobb Ω tartozik, azaz a molekuláknak nagyon sokféle lehetősége van arra, hogy egy adott állapotú rendszert megvalósítsanak.

Térszerkezet és konformációs entrópia

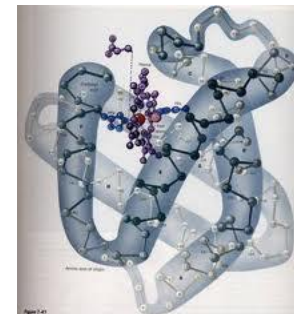
konstitúció - konfiguráció - konformáció



Statisztikus gombolyag

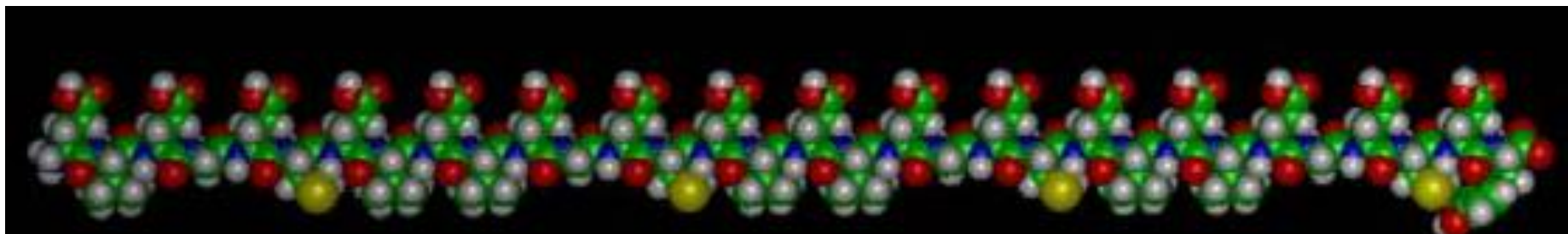


Szabályos térszerkezet



Nagy konformációs entrópia

Jóval kisebb konformációs entrópia



$$\Omega = 1$$



$$S_{konf} = 0$$

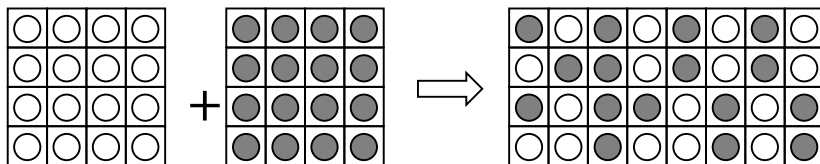
$$\text{de } S_{term} \gg 0$$

Az elegyedés (keveredés) mindig entrópia növekedéssel jár!

Az elegyedési entrópia ideális esetben

konfigurációs entrópia

$$S = k_B \ln \Omega$$



$$\Omega_A = 1$$

$$\Omega_B = 1$$

$$\Omega_{AB} \gg 1$$

$$S_A = 0$$

$$S_B = 0$$

$$S_{AB} > 0$$

$$\Omega_{AB} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

$$x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

$$\Delta S_{N_{Av}} = k_B \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \square -k_B (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

A faktoriálisok kiszámítását segíti a Stirling közelítés!

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

A moláris elegyedési entrópia: $N_A + N_B = N_{Av}$

$$\Delta_e S_m = S_{AB} - (S_A + S_B) \rightarrow \Delta_e S_{m,id} \square -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Az ideális elegy (oldat)

Egy elegyet, vagy oldatot akkor nevezzük ideálisnak, ha a keveredő anyagok molekulái közötti kölcsönhatás nem különbözik számottevően az egyes komponensek azonos molekulái közötti kölcsönhatástól, valamint a molekulák mérete közelítőleg azonos.

$$\Delta_e H = 0$$

$$\Delta_e V = 0$$

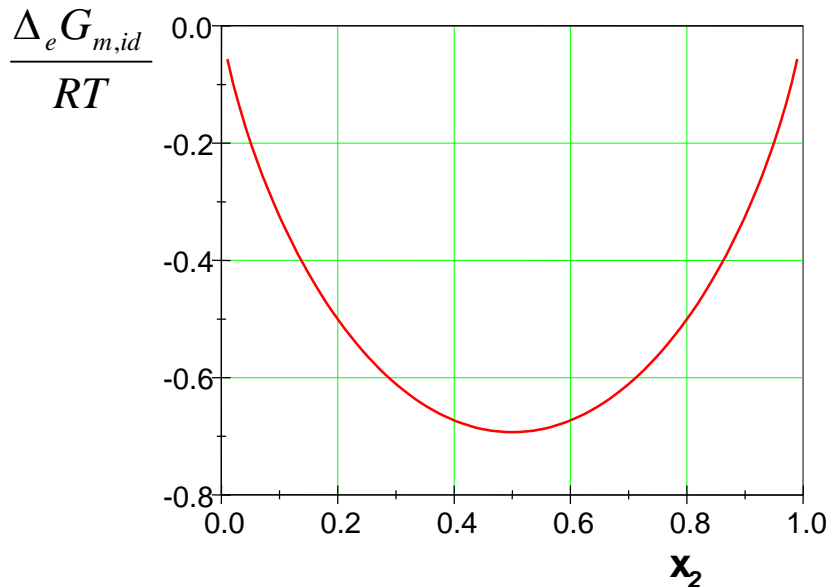
$$\Delta_e S = \Delta_e S_{id}$$

$$\Delta_e G_{id} = -T \Delta_e S_{id}$$

$$\Delta_e S_{m,id} \square -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

**A moláris elegyedési
szabadentalpia:**

$$\Delta_e G_{m,id} = -T \Delta_e S_{m,id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$



A korlátlan elegyedés feltétele

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

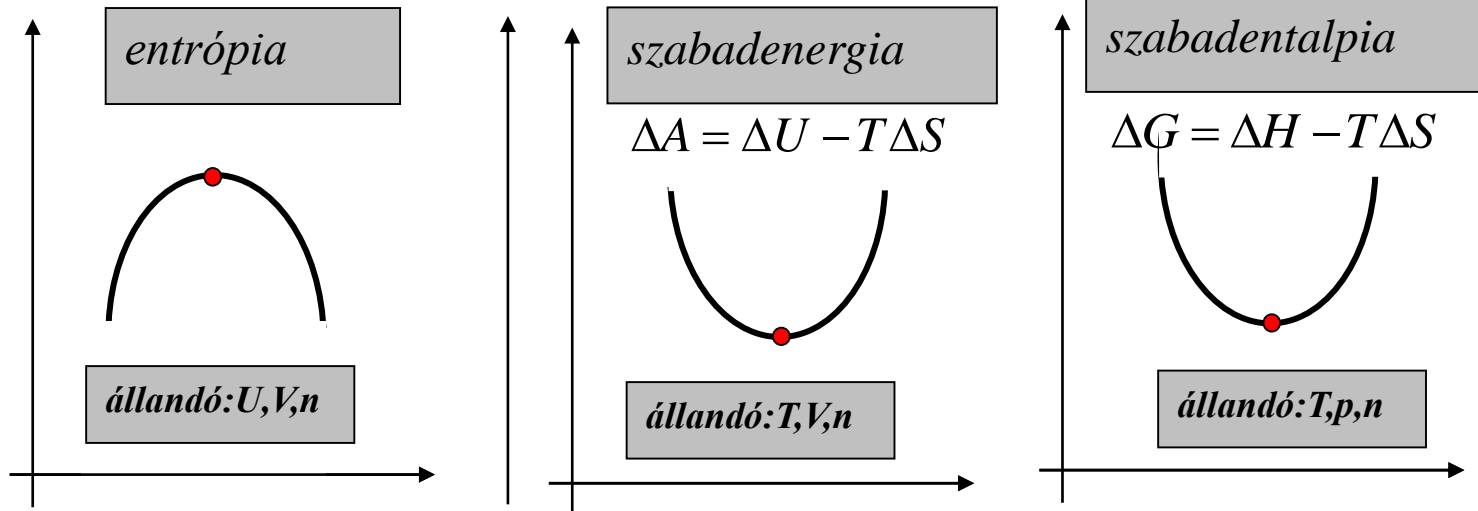
$H = U + pV \rightarrow dH = dU + pdV + Vdp \rightarrow dH = TdS - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp$
entalpia $dH_p = TdS$ izobár eset

$A = U - TS \rightarrow dA = dU - TdS - SdT \rightarrow dA = \cancel{TdS} - pdV - SdT - \cancel{TdS}$
szabadenergia $dA_T = -pdV$ izoterm eset

$G = H - TS \rightarrow dG = dH - TdS - SdT \rightarrow dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$
szabadentalpia $dG_{T,p} = \sum \mu_i dn_i$ izoterm-izobár eset

A termodinamikai egyensúly feltétele

<i>karakterisztikus függvény</i>	<i>környezeti kölcsönhatás</i>	<i>az egyensúlyhoz tartozó szélsőérték</i>	<i>önként lejátszódó folyamat során</i>
$S(U, V, n)$	elszigetelt	maximum	$\Delta S > 0$
$A(T, V, n)$	termikus	minimum	$\Delta A < 0$
$G(T, p, n)$	Mechanikai és termikus	minimum	$\Delta G < 0$





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

ΔU



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

hasznosítás

$$\Delta_e G = G_{oldat} - \sum G_i$$

Elegyedés feltétele:

$$\Delta_e G < 0$$

oldatok, elegyek, ötvözetek

$$\Delta_r G = G_{termékek} - G_{reaktánsok}$$

Kémiai reakció lejátszódásának feltétele:

$$\Delta_r G < 0$$

kémiai reakciók

A szabadentalpia függvény matematikai tulajdonságai

$$G = H - TS$$

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

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

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

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

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

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

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

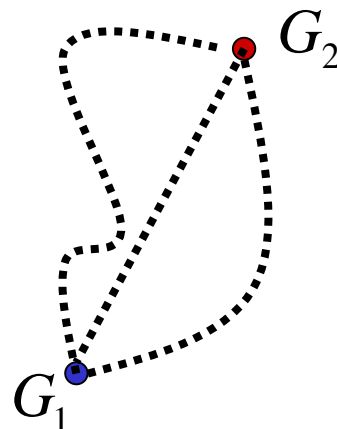
$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

Gibbs-Helmholtz egyenlet

▲ szabadentalpia **extenzív** mennyiség.

▲ szabadentalpia **állapotfüggvény**.

▲ szabadentalpia **nem megmaradó**.

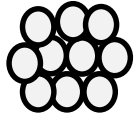


$$\Delta G = G_2 - G_1$$

A szabadentalpia komponensei (kvalitatív összehasonlítás)

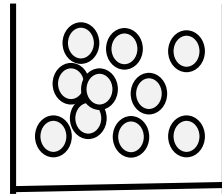
$$G = H - TS$$

szilárd



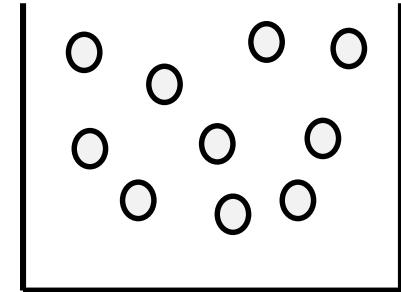
$$H_S \quad S_S \quad G_S$$

folyadék



$$H_L \quad S_L \quad G_L$$

légnemű



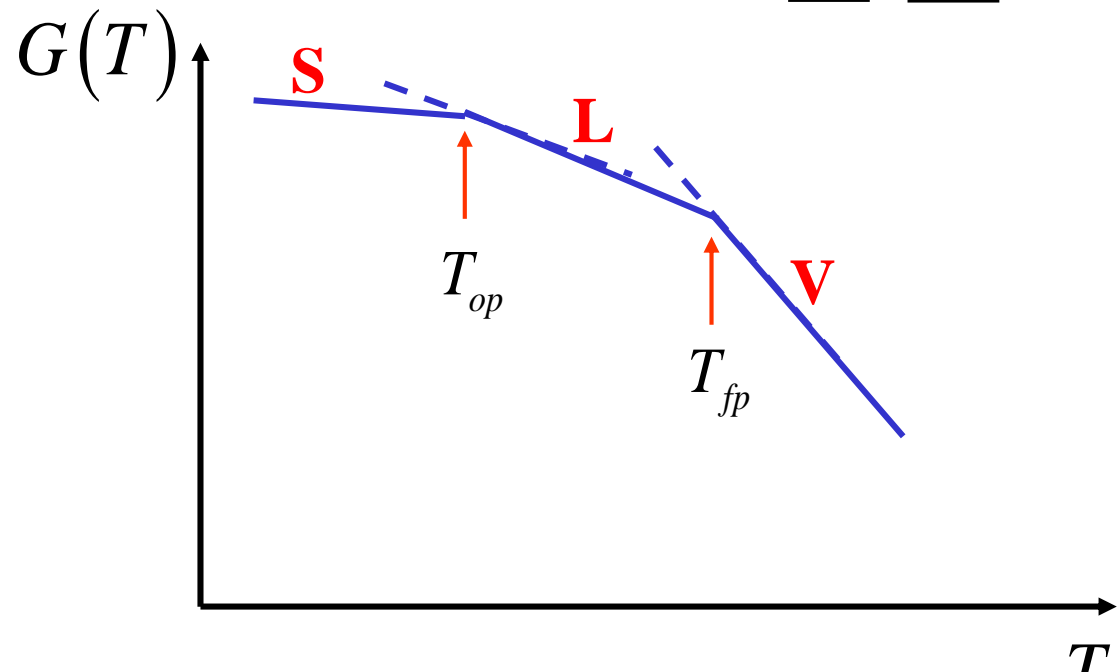
$$H_V \quad S_V \quad G_V$$

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

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



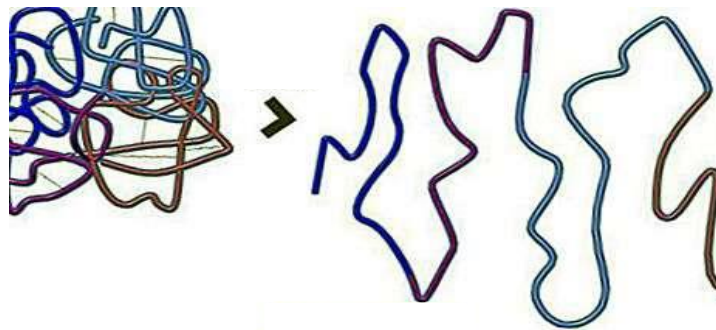
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$



Denaturáció

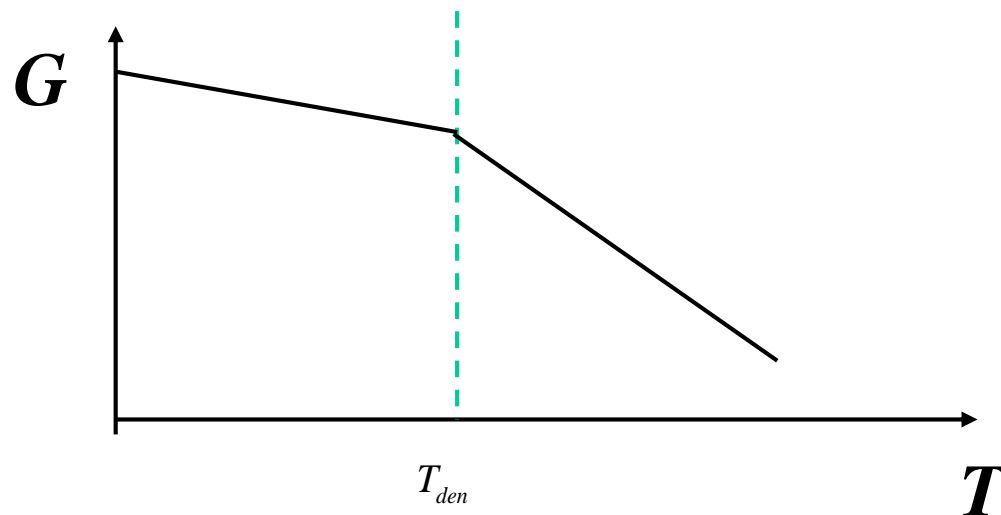
$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

$$G = H - TS$$



H kicsi
 S kicsi

H nagy
 S igen nagy



keveredés

konstitúció

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

elegyedési hő

reakció hő

hajtóerő

↓
 $\Delta G < 0$

$$\Delta H \longleftrightarrow T \Delta S$$



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



ΔG előjele **T**-vel megváltoztatható!

A hasznosítható energia két formája

A kémiai szerkezettől
függő energia

Rendezettségben tárolt
energia

ΔH

gyengébb

dominál

ΔS

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

Hidrofób kölcsönhatás
Makromolekulák térszerkezete
Makromolekulák rugalmassága
Oldatok tulajdonsága

Hidrofób kölcsönhatás

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

$$\Delta H \leq 0 \quad \Delta H \geq 0$$

hajtóerő

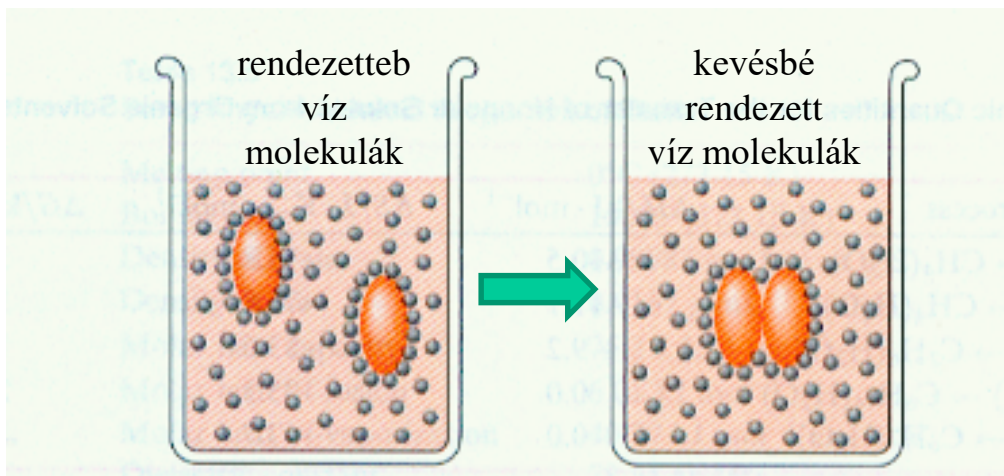


$$\Delta S > 0$$



$$\Delta G < 0$$

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



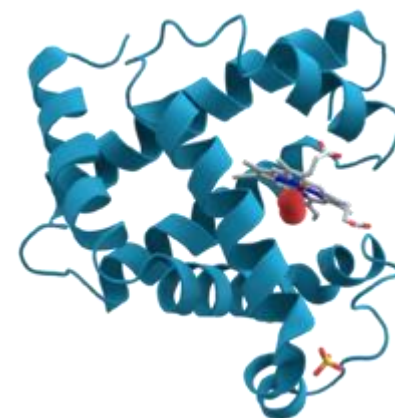
$$\Delta S > 0$$



$$\Delta G < 0$$



W. Kauzman



Egy másik fontos mennyiség: a kémiai potenciál

A kémiai kölcsönhatás intenzív mennyisége: a μ_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



Egyetlen komponens járuléka az energiához

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

← Parciális moláris szabadentalpia

A kémiai potenciál a hasznosítható energia 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 a változását adjuk meg:**

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

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

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

← Moláris mennyiségek



$$\Delta\mu_1 = \Delta h_1 - T \Delta s_1$$

← Parciális moláris mennyiségek

Egykomponensű rendszernél a kémiai potenciál megegyezik a moláris szabadentalpiával: $\mu_i^o = G_{m,i}$

Többkomponensű rendszernél a kémiai potenciál függ az összetételtől!

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

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

A kémiai potenciál fontossága

A kémiai potenciál intenzív mennyiség. Ugyanazt a szerepet játsza, mint a többi intenzív mennyiség

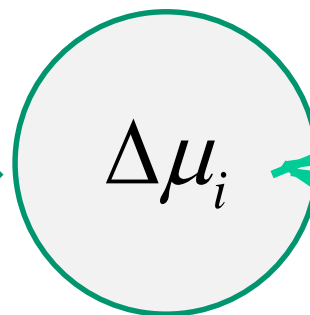
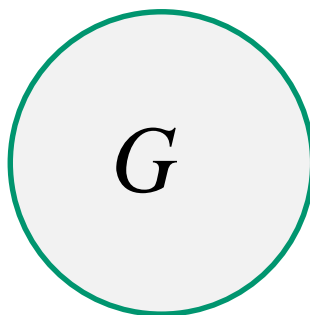
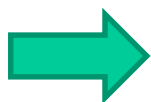


$$\begin{array}{ll} T_2 > T_1 & U_2 \rightarrow U_1 \\ \mu_{i,2} > \mu_{i,1} & n_{i,2} \rightarrow n_{i,1} \end{array}$$

Elméleti leírás

Mérhető mennyiségek

Statisztikus
s fizikai
modellek



gőznyomás
ozmózisnyomás
fagyáspont csökkenés
forráspont emelkedés

Egy példa: a tökéletes gáz

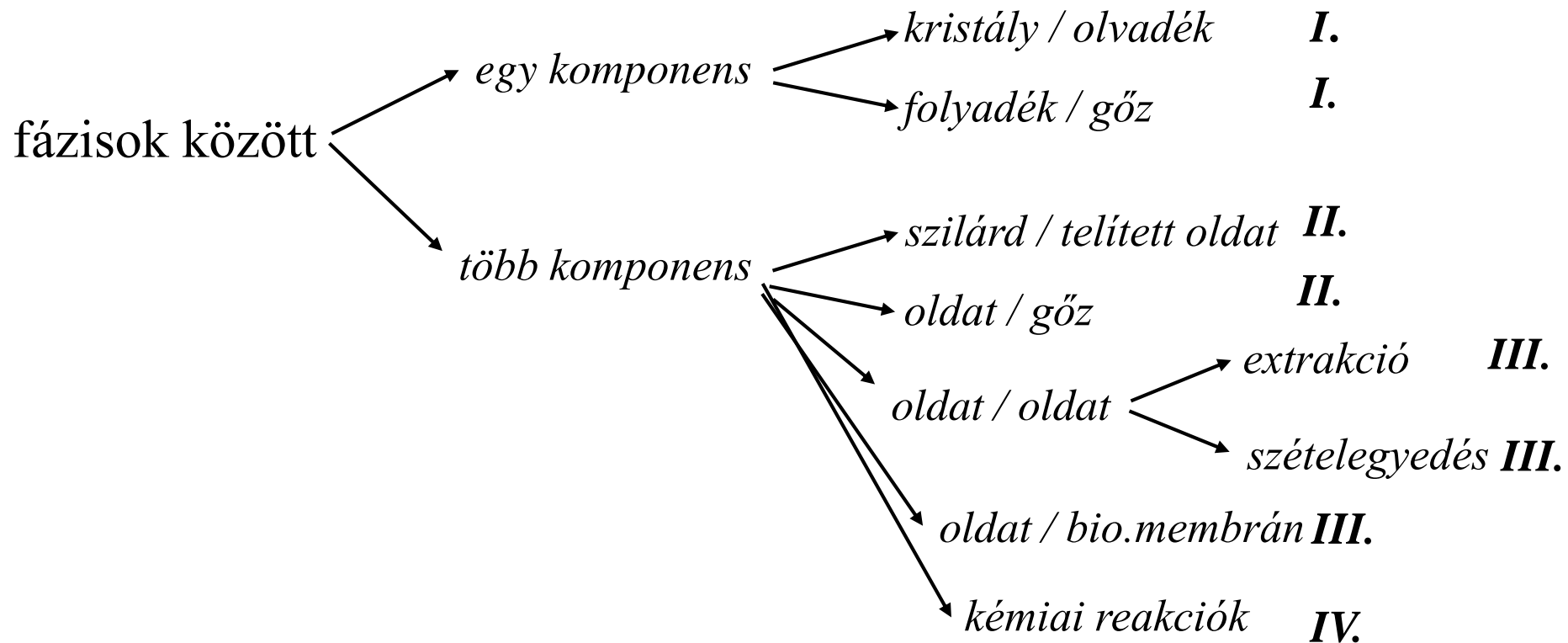
$$U_m = \frac{3}{2}RT$$

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

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

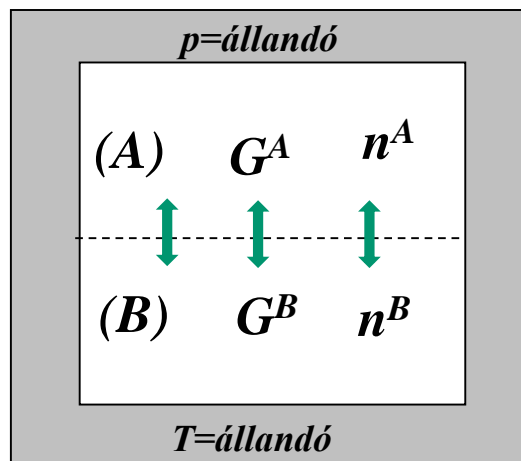
$$\Delta \mu_1 = RT \ln \left(\frac{p}{p^o} \right)$$

A termodinamikai egyensúly feltételei



A és B fázisok közötti egyensúly termodinamikai feltétele I.

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



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

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

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

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

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

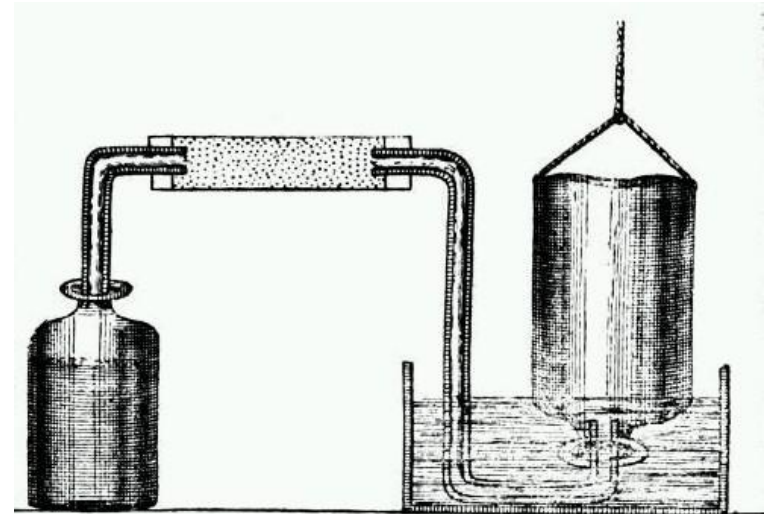
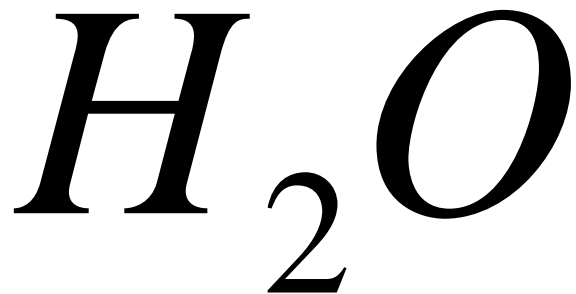
azaz $\Rightarrow \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_o} \Rightarrow$ Mindig van látens hő!

Biológiai rendszerek különleges komponense, a víz



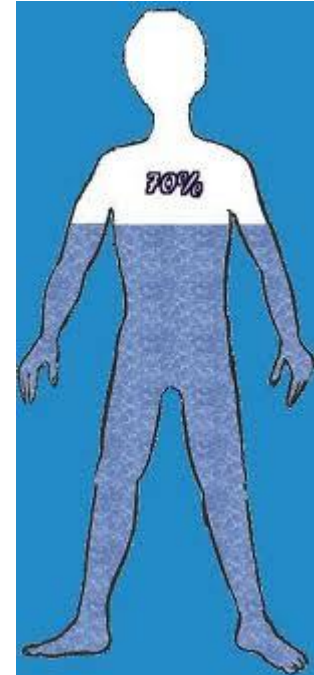
Thales már Krisztus előtt 580-ban felismerte, hogy a víz **„minden dolgok forrása”**.

Kémiai összetételét először az angol Henry Cavendish határozta meg 1783-ban.



A Föld felszínének 71%-át víz borítja, ez főleg sós víz. Az édesvíz 70%-a hó és jég formájában tárolódik.

Minden szervezet alapvető anyaga a víz. A medúzának még 98%-a, a három hónapos magzatnak 94%-a, az újszülöttnak még 72%-a, a felnőtt embernek 50-60%-a víz. Az életkor előre haladtával a víz aránya csökken.



A napi vízleadás és vízfelvétel mérlegének mindkét oldalán átlagosan 2,5 liter szerepel: ennyi víz távozik a szervezetünkben a verejtékezés, a légzés, a kiválasztás és az emésztés folyamán, amit pótolnunk kell. Napi folyadékszükségletünk mintegy felét a táplálékokkal, másik felét víz formájában vesszük magunkhoz.

Az emberi test kortól függő víztartalma 45m% - 75m% (65m%)

Napi felvétel: 2500 ml

Napi leadás: 2500 ml

ital 1600 ml →

étel 700 ml →

→ vizelet 1500 ml

→ széklet 200 ml

→ párolgás 400 ml

→ izzadás 100 ml



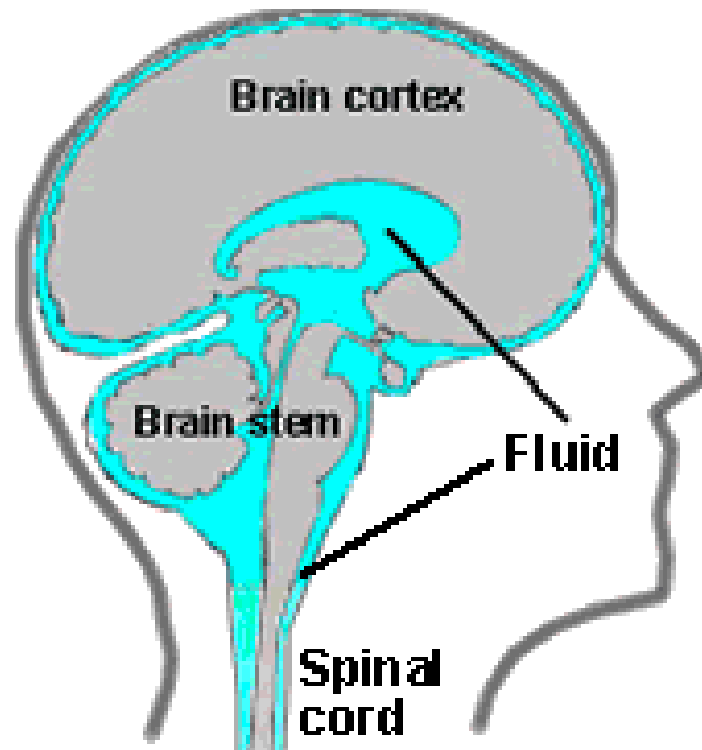
Ezek átlagos mennyiségek!

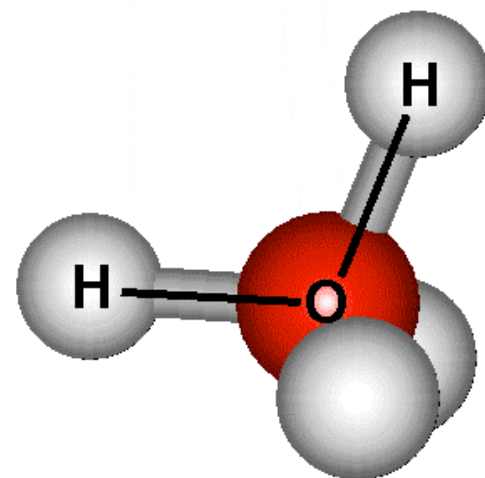
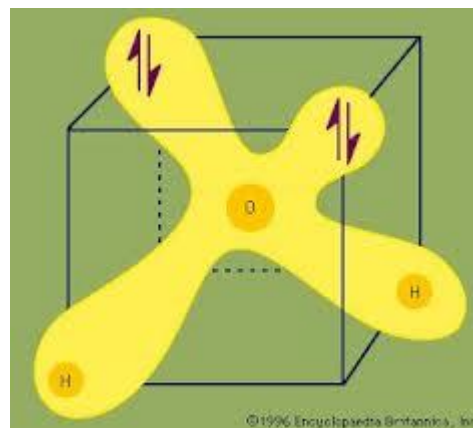
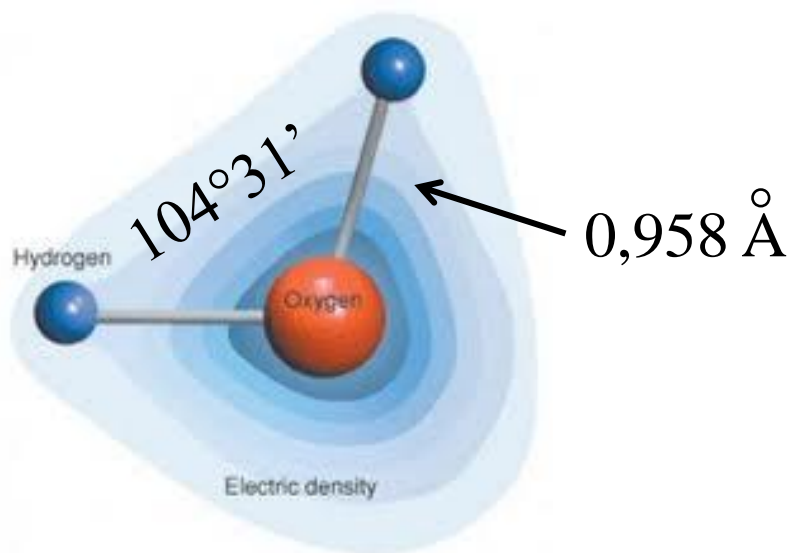
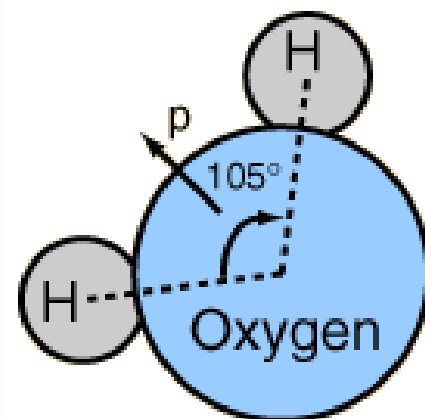
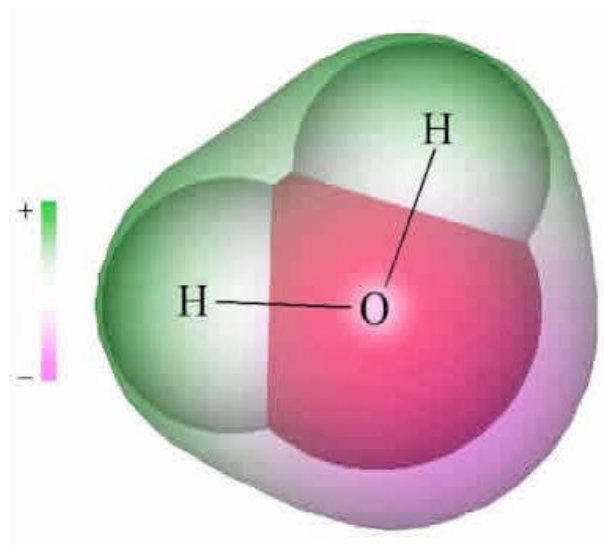
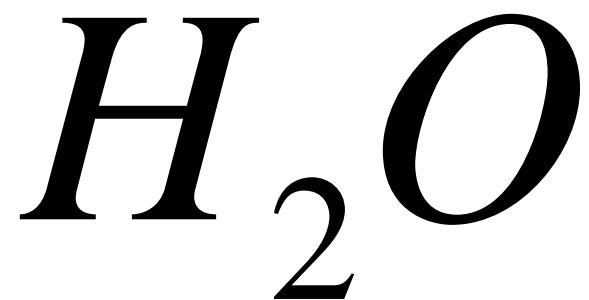
Agyvíz = liquor

□ 120 ml

□ 500 ml

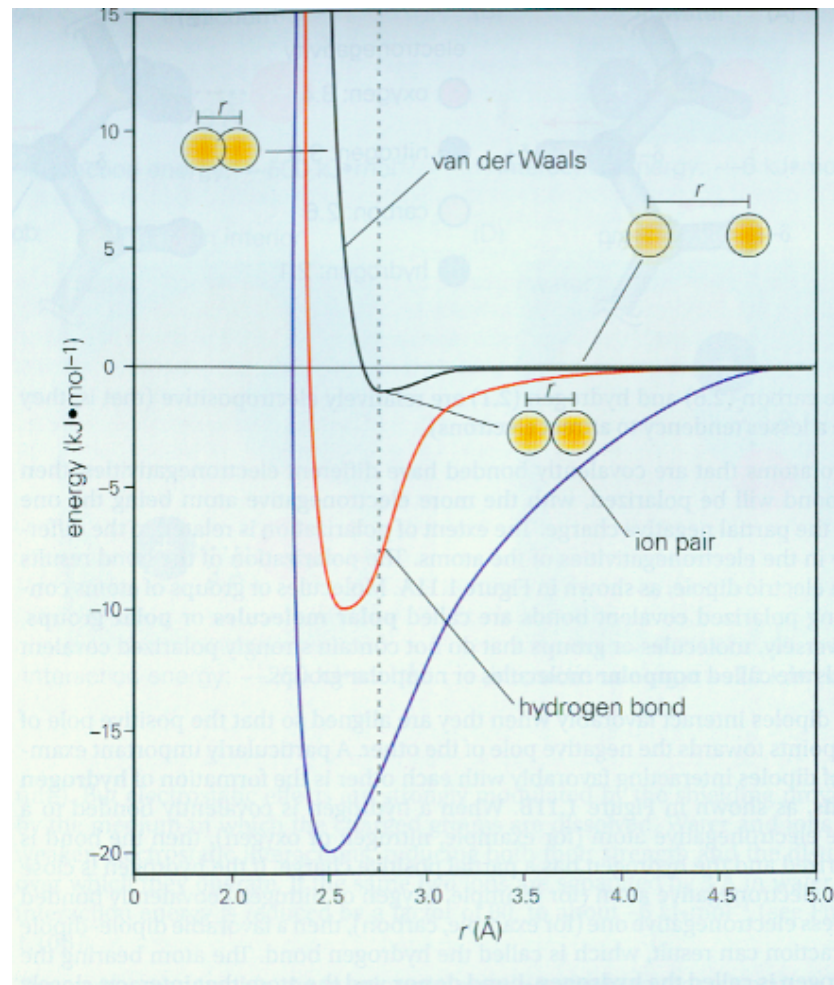
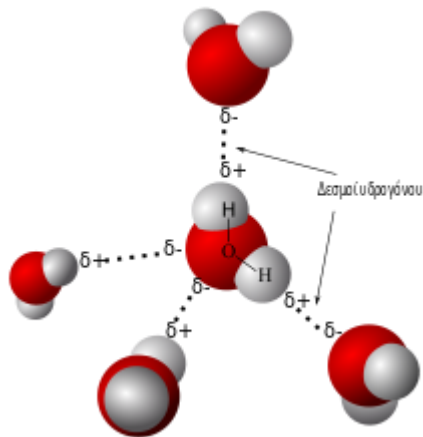
Legfontosabb szerepe: védelem, szövet táplálás,

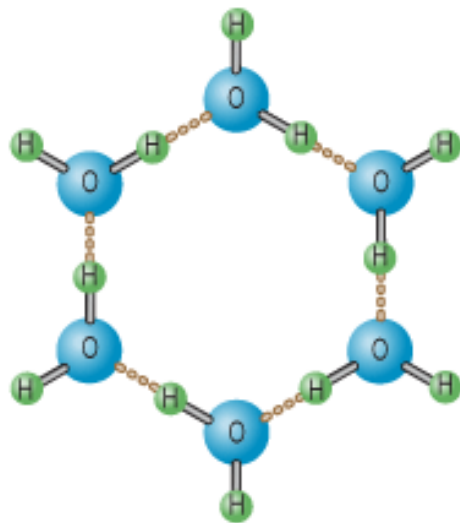




A hidrogénhíd

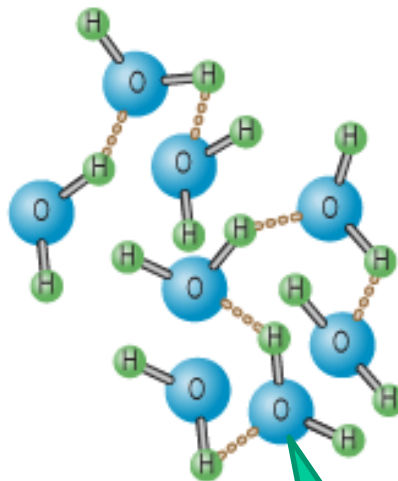
Egy intramolekuláris H-híd bontásához szükséges energia $\sim 1\text{-}2\ k_B T$



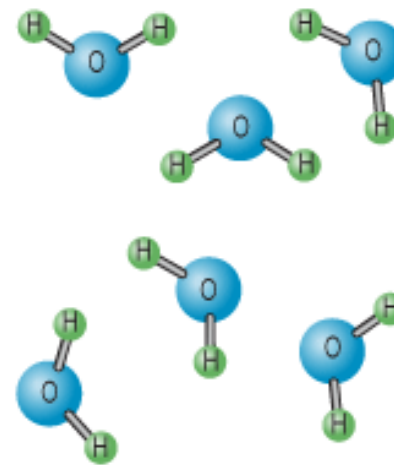


© 2010 Encyclopædia Britannica, Inc.

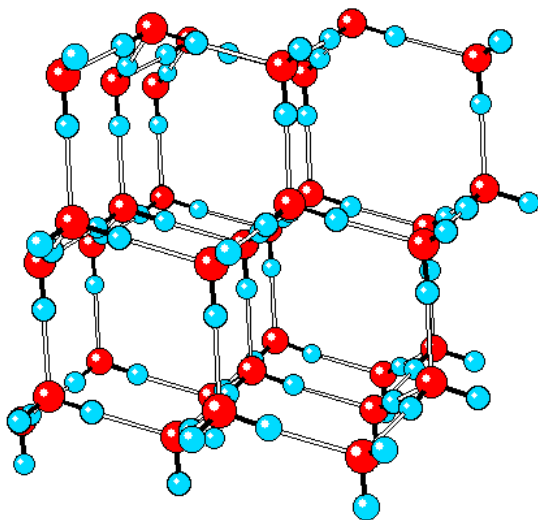
jég



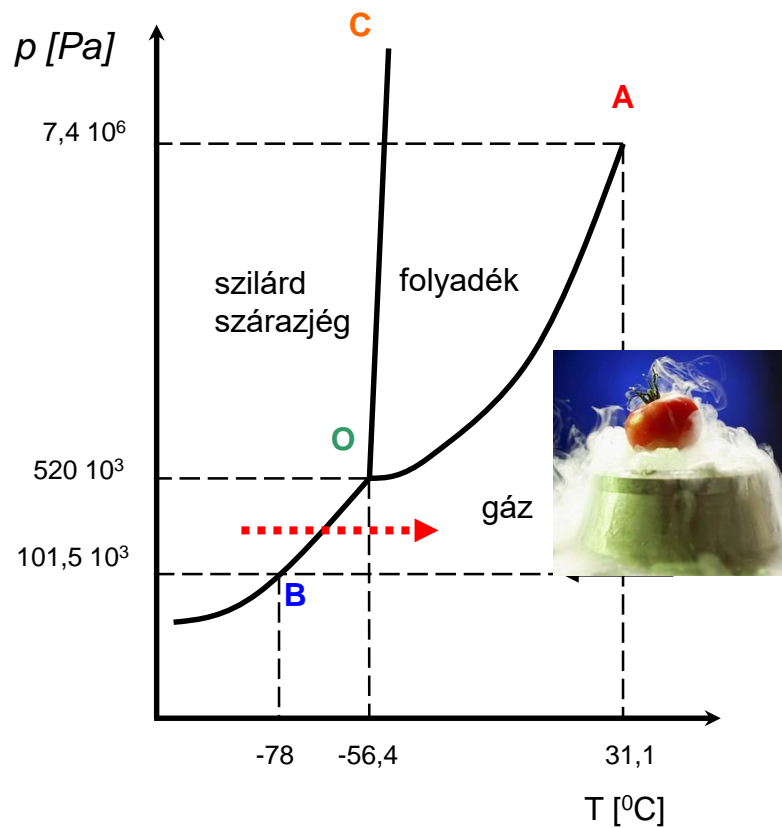
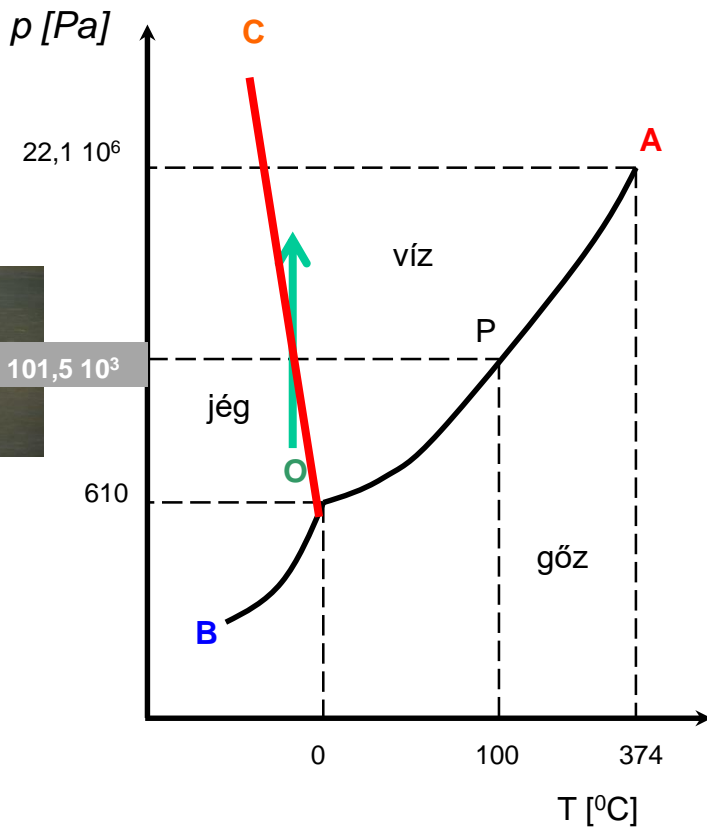
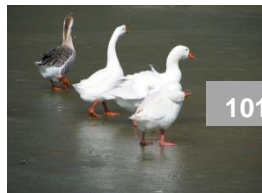
víz



vízgőz

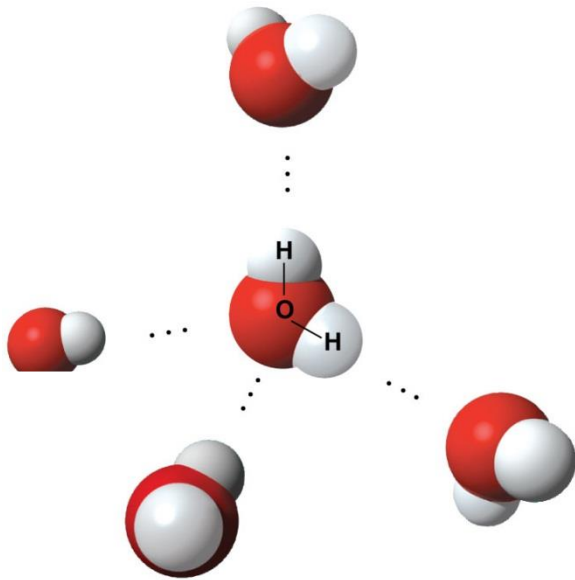


A víz moláris térfogata 4 C°-on minimális, sűrűsége pedig maximális

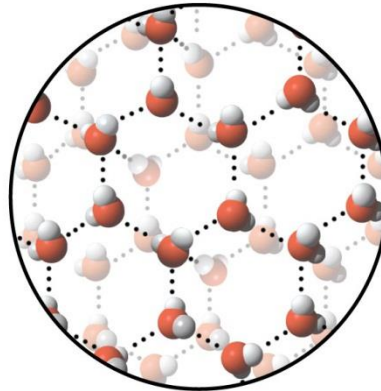


A víz és a szén-dioxid fázisdiagramja.

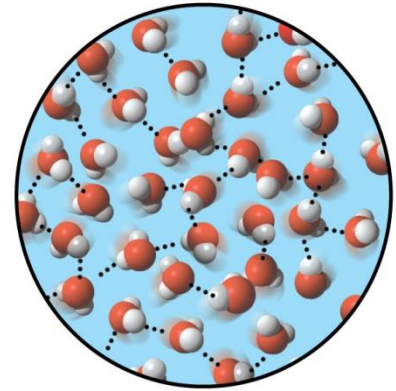
A legtöbb anyag moláris térfogata kristályos fázisban kisebb, mint olvadékban. **Kivétel:** a **víz**



© 2011 Pearson Education, Inc.



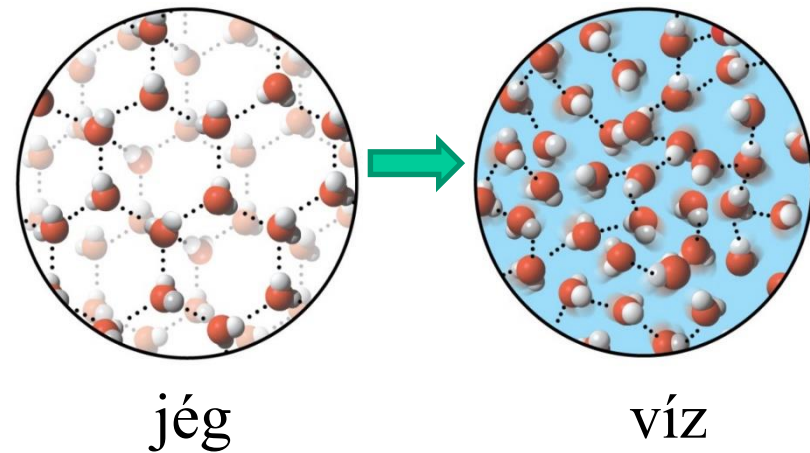
jég



víz



A víz egyik különlegessége, hogy moláris térfogata 8%-al csökken olvadáskor. Ez azt jelenti, hogy a nyomás növelése az olvadást segíti elő.



Ha a víz a többi folyadékhoz hasonló “normális” folyadékként viselkedne, akkor **nem lennének hegyi patakjaink!**

- a jég lesüllyedne a vízben,
- folyók teljes egészében befagynának,



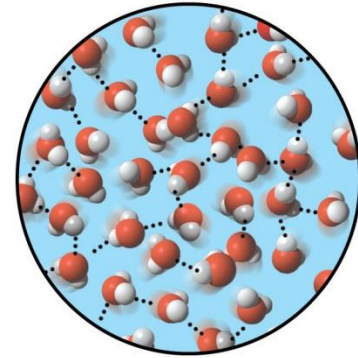
Víz hőkapacitása

$$Q = C(T)m\Delta T$$

A folyékony víz hőkapacitása jóval nagyobb, mint a többi folyadéké, de nagyobb a szilárdtestek és a gázok hőkapacitásánál is. Ez a víz molekulái között kialakuló számtalan H-híd kölcsönhatás következménye.

$$c_P = 4180 \text{ J/kgK} \text{ szobahőmérsékleten}$$

Szerepe az életfolyamatokban: testhőmérséklet szabályozása a nagy hőkapacitás segítségével

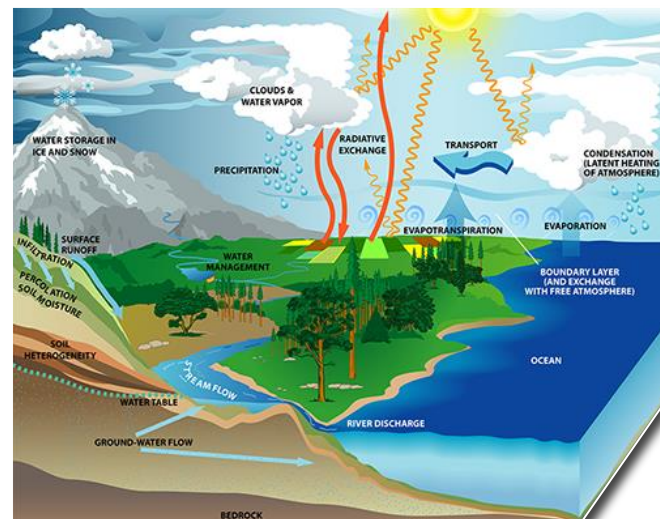
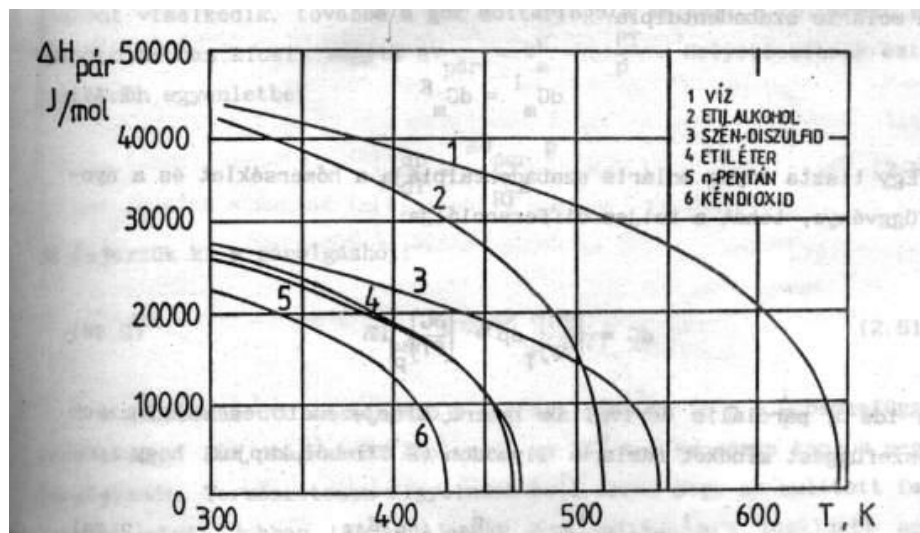


víz

$$E_H = 4 - 40 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Egy 60 kg-os személy megközelítőleg 10 MJ nagyságú hőt ad le naponta, ha rendszeresen táplálkozik. Ez adiabatikus körülmények között 42 C°-os hőmérséklet emelkedést jelent

A víz nagy párolgáshője miatt egységnyi térfogatban több energiát tárol, mint a többi „normális” folyadék.



$$Q_{\text{párolg}} = 2,3 \cdot 10^6 \text{ J/kg szobahőmérsékleten}$$

Szerepe az életfolyamatokban: hatékony hűtőfolyadék a hőmérséklet szabályozásban (izzadás).

Nagy felületi feszültség

$$\gamma = 72,7 \text{ mN} / \text{m} \quad 25 \text{ C}^\circ\text{-on.}$$



© 2011 Pearson Education, Inc.



Szerepe az életfolyamatokban: intenzívebb folyadék felszívódás.

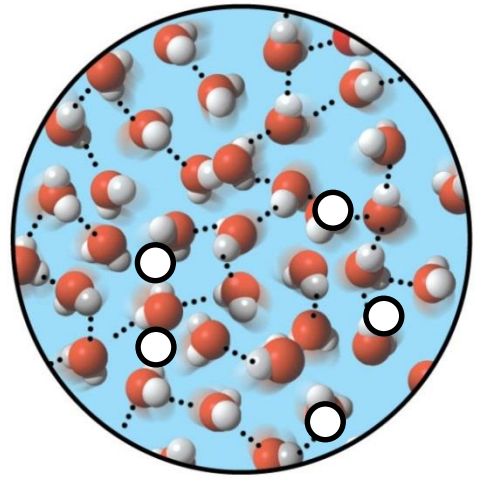


Jó oldószer

A hézagos vízszerkezet miatt jó oldószere a gázoknak (O_2 , CO_2 , ...).

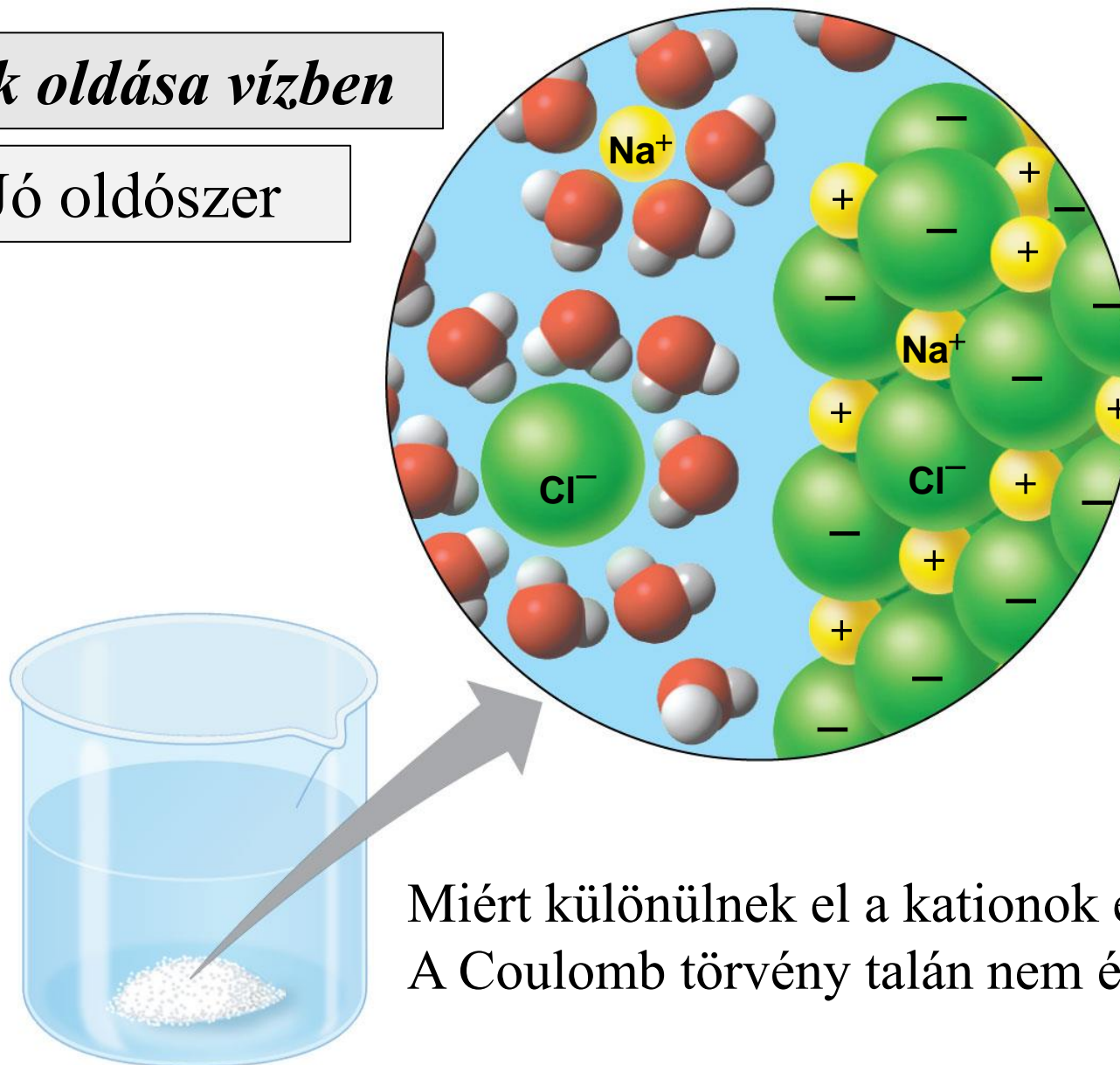
A jól elegyedik poláros molekulákkal (CH_3CH_2OH)

Mengyelejev szabadalma alapján



Sók oldása vízben

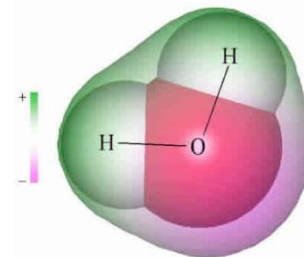
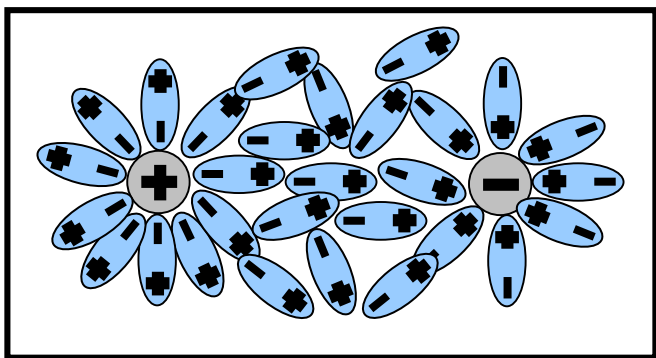
Jó oldószer



Miért különülnek el a kationok és az anionok?
A Coulomb törvény talán nem érvényes?

Jó oldószer

A vízmolekulák az ionok körül rendezett szerkezetű **hidrát réteget** hoznak létre. Ezt a folyamatot **hidratációnak** nevezzük.



Dielektromos állandó 25 C°-on: 78,54

A különböző előjelű töltések közt ható erők a közeg dielektromos állandójának (relatív permittivitásának) növelésével csökkennek.

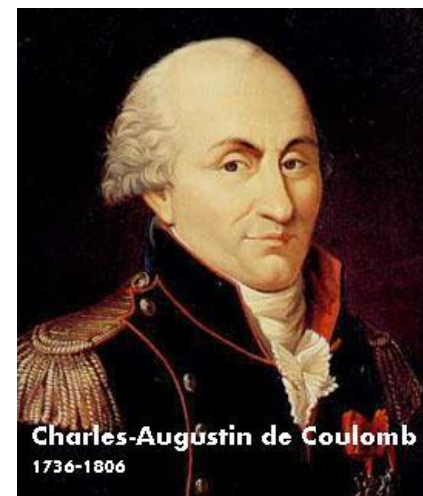
A **nagy dielektromos állandójú víz** az ionok kölcsönhatásának energiáját több mint 80-ad részére csökkenti. Ez a nagymérvű energia csökkentés felelős a víz kiváló oldó hatásáért.

Coulomb törvény

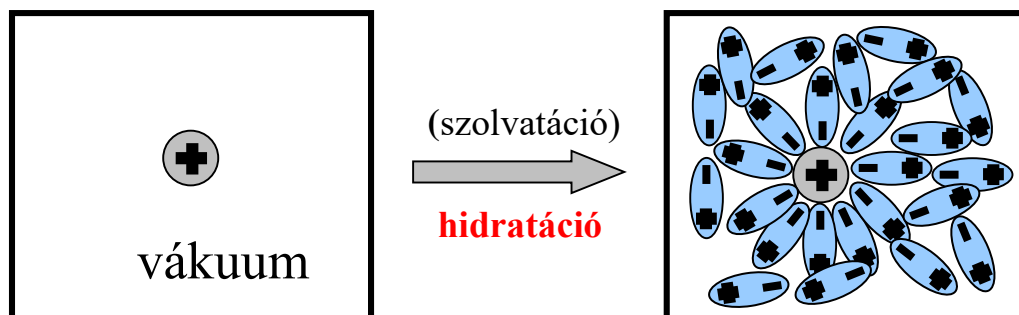
Vákuumban!

$$\mathbf{f}_{1,2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{1,2}^2} \cdot \mathbf{e}_{1,2}$$

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$$



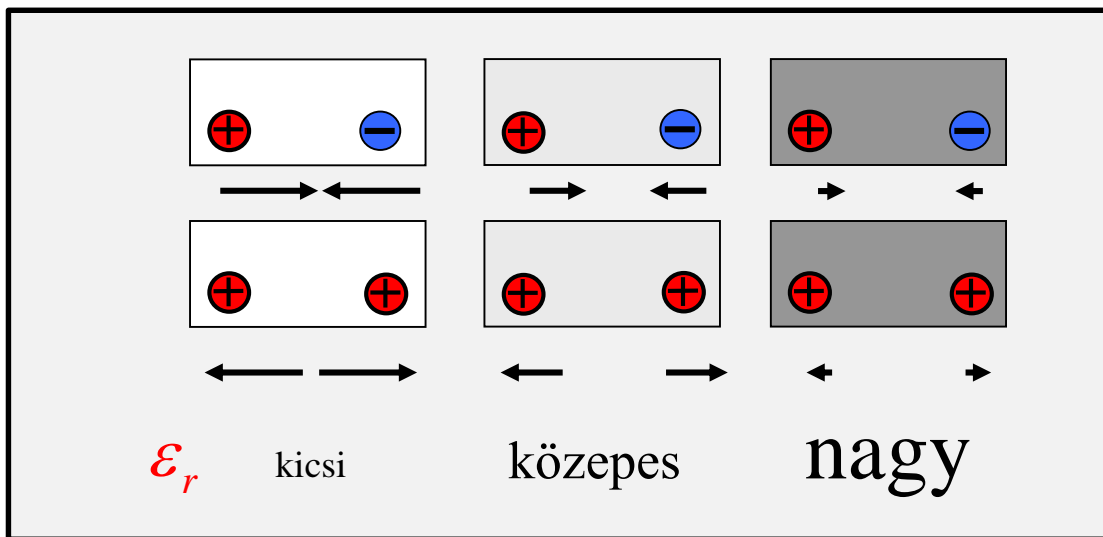
Közeg hatás!



$$\mathbf{f}(\mathbf{r}_{1,2}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{q_1 q_2}{r^2} \mathbf{e}_{1,2}$$

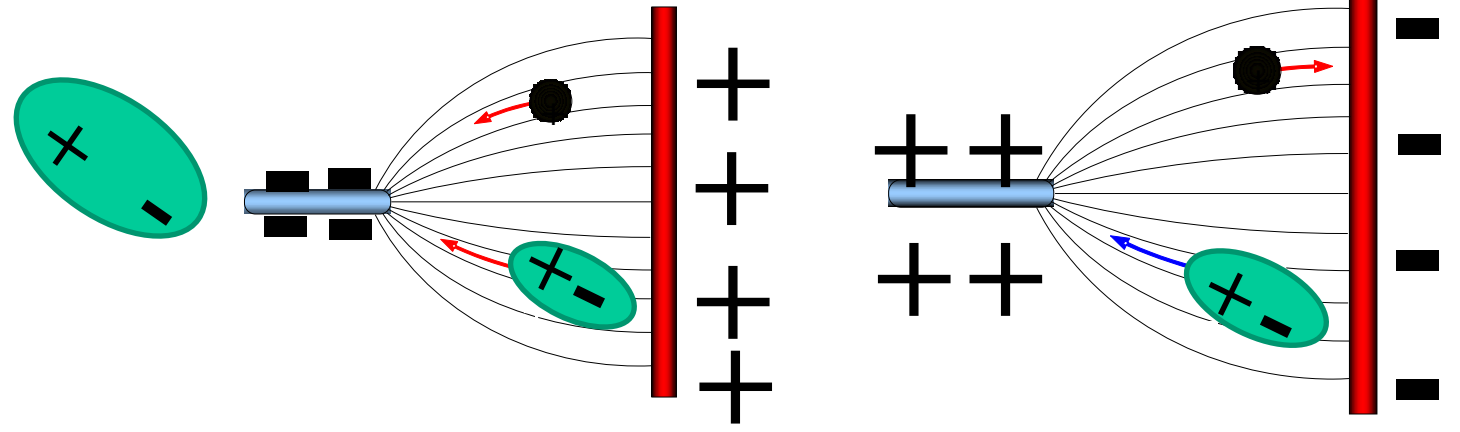
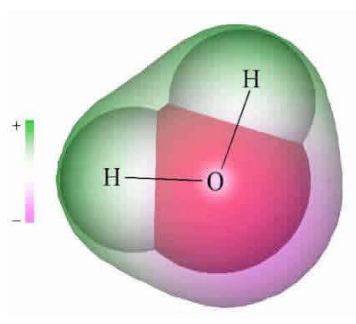
ϵ_r : relatív permittivitás (dielektromos állandó)

Az **árnyékoló hatás** mértéke a molekula elektronszerkezetének aszimmetriájától függ. Ha a molekula poláros, azaz az elektronok molekulán belüli eloszlása nem egyenletes, hanem aszimmetrikus, akkor ez a hatás erősebb, mint apoláros (szimmetrikus elektroneloszlású) molekulák esetén.



$$\mathbf{f}_C(\mathbf{r}_{1,2}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_A q_B}{r^2} \mathbf{e}_{1,2}$$

Anyag	Relatív permittivitás (Dielektromos állandó)
víz	78,5
hangyasav	51,1
dimetil-szulfoxid	47,2
dimetil-formamid	38,3
metanol	33,0
etanol	25,3
aceton	21,0
kloroform	4,8
benzol	2,3
hexán	1,9
levegő	1,0



Közeg hatás

$$\mathbf{f}_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{1,2}^2} \cdot \mathbf{e}_{1,2}$$

$$\mathbf{E}_o(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{f}_1}{q_1} = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_2}{r_{1,2}^2} \cdot \mathbf{e}_{1,2}$$

$$U(r) = G(r) = \int_{\infty}^r E_o dr = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_2}{r}$$

$$u_C(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o \epsilon_r} \frac{q_A q_B}{r}$$

