

A termodinamika I. főtétele

Fizikai kémia előadások biológusoknak 1.



Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet

A termodinamika

A termodinamika tanulása elé:

Ó-Egyiptom: közérthető módszerek téglalap és kör alakú földek kimérésére
nem fejleszthető tovább

Euklídész: elvont geometria. A definíciók életidegenek:
végtelenül kicsi pont, végtelenül vékony vonal

DE: logikailag konzisztens (ellentmondásmentes) rendszer,
továbbfejleszthető, így bonyolult épületek/gépek tervezhetők,
amiket utána meg is lehet építeni

termodinamika:

- sok olyan definíció, ami életidegennek tűnik („tökéletes hőszigetelés”), de ez kell, hogy logikailag konzisztens legyen a termodinamika energiával, munkával, hővel kapcsolatos tudományág
- az idő nem jelenik meg sehol: igazából termosztatika
- megváltozást ad meg a kezdeti és végállapotok között
- gyakran csak alsó/felső korlátokat ad meg

Állapotjelzők

állapotjelző:

egy fizikai rendszer makroszkopikus állapotát meghatározó mennyiség

egykomponensű gázok állapotjelzői:

anyagmennyiség, nyomás, térfogat és hőmérséklet n, p, V, T

anyagmennyiség

jele n ,
egysége a mól
(az egység jelölése: mol):
1 mol anyagban $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ számú
részecske található, (Avogadro-állandó)

nyomás

definíciója $p = F/A$,
(F az A felületre merőlegesen ható erő nagysága)
SI egysége a pascal (jele: Pa): $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$
 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ Hgmm} = 760 \text{ torr} = 101325 \text{ Pa}$

Állapotjelzők 2

egykomponensű gázok állapotjelzői: n, p, V, T

térfogat

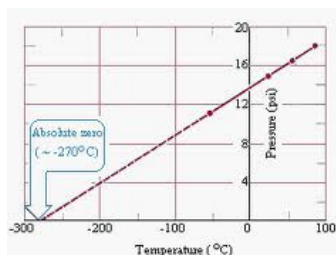
jele V , SI egysége a m^3

hőmérséklet

testek termikus állapota

a testek sok tulajdonsága a termikus állapotuktól függ:
pl. alkohol hőtágulása, testek színe

Kelvin hőmérsékleti skála



Lord Kelvin
született William Thomson
(1824-1907)
skót fizikus

Kelvin-skála vagy abszolút hőmérsékleti skála (1848):

0 K (-273,15 °C) ideális gáz extrapolált nulla térfogata
273,16 K (0,01 °C) víz hármaspontjának hőmérséklete
A talppontok között a beosztás lineáris (ideális gázzal töltött hőmérővel).

Probléma: ideális gáz nem létezik

Alsó talppont fizikailag jól meghatározott
Felső talppont önkényes, de reprodukálható utólag
Ez a valódi („termodinamikai”) hőmérsékletskála

5

A termodinamika nulladik főtétele

Ha az A test termikus egyensúlyban van a B testtel, és
B termikus egyensúlyban van a C testtel,
akkor A és C is termikus egyensúlyban vannak egymással.

Tanuláshoz: termikus egyensúlyról van szó,
nem termodinamikai egyensúlyról!

Értelmezése:

B hőmérővel megmérjük előbb az **A**, majd a **C** test hőmérsékletét.

Ha a hőmérő ugyanazt mutatja, akkor

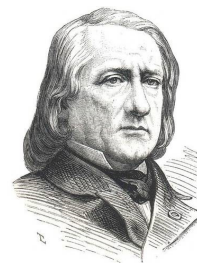
A és **C** hőmérséklete azonos.

6

A tökéletes gáz állapotegyenlete

$$p V = n R T \quad \text{avagy} \quad p V_m = R T$$

p	nyomás (Pa)
V	térfogat (m ³)
n	anyagmennyiség (mol)
T	hőmérséklet (K)
R	gázállandó $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Regnault (rönyő) állandó



Henri Victor Regnault
(1810-1878)
francia vegyész

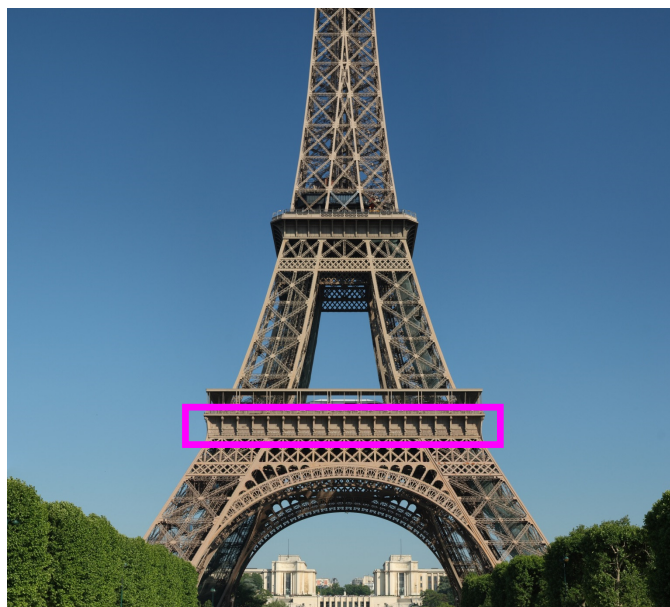
magas hőmérsékleten és nem túl nagy nyomáson
a tökéletes gáz állapotegyenlete általában jó közelítés.

DEF: Azokat a képzeletbeli gázokat, amelyekre az általános gáztörvény pontosan érvényes, ideális vagy tökéletes gázoknak nevezzük.



72 név az Eiffel-torony oldalán

http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_the_72_names_on_the_Eiffel_Tower



Rendszer és környezet

a rendszer az általunk vizsgálni kívánt térrész
a környezet veszi körül

A rendszer és a környezet kapcsolata

nyitott rendszer a környezettől elválasztó határoló felületen át anyag és energia is átáramolhat.

zárt rendszer csak energiaátadás lehetséges

izolált rendszer semmiféle kölcsönhatás nincs a rendszer és környezete között

9

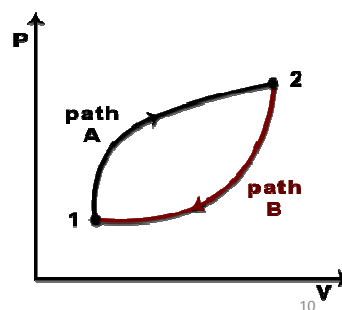
Állapotjelzők 2

DEF termodinamikai függvény:
egy mennyiség, amely változhat az állapotjelzők értéke függvényében
fajtái: állapotfüggvény, folyamatfüggvény

DEF állapotfüggvény értékének megváltozása csak az állapotjelzők kezdeti és végső értékétől függ és független attól, hogy az állapotjelzők a változás során milyen közbenső értékeken mentek át („útfüggetlen”).

megváltozását teljes differenciál írja le

DEF folyamatfüggvény értékének megváltozása
függhet a állapotjelzők változása útjától
megváltozást teljes differenciál nem írja le



Extenzív és intenzív mennyiségek

DEF extenzív sajátság értéke függ a rendszer anyagmennyiségétől és azonos részrendszerek egyesítésekor mindig összeadódik
pl. anyagmennyiség, térfogat, tömeg

DEF intenzív sajátság értéke független a rendszer anyagmennyiségétől és részrendszerek egyesítésekor kiegyenlíthető
pl. hőmérséklet, nyomás, sűrűség

extenzív/extenzív = intenzív
(pl. tömeg/térfogat=sűrűség)

moláris mennyiség
(egy mól anyaghoz tartozó extenzív mennyiség: X/n)
mindig intenzív

pl. moláris térfogat vagy móltérfogat: V_m
 moláris tömeg vagy móltömeg: M

11

Reverzibilis – irreverzibilis

reverzibilis
visszafordítható, megfordítható (Idegen szavak szótára)

reverzibilis folyamat a kémiában
megfordítható folyamat (pl. fehérjék reverzibilis denaturációja)

SAJNOS a jelentése más a termodinamikában!

DEF reverzibilis folyamat:
változás egyensúlyi állapotokon keresztül

- ilyen nincs a valóságban
- közelítően előállítható kísérletileg

irreverzibilis folyamat: csak ilyen van a valóságban

12

Belső energia, munka, hő

DEF belső energia: a részecskék kölcsönhatási és kinetikus energiája.

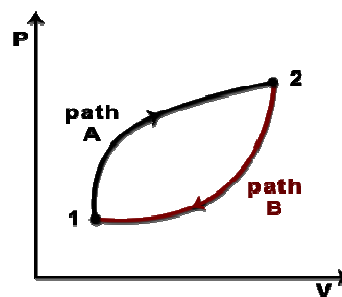
Jele U , mértékegysége Joule [J]

Abszolút értékének nincs értelme, csak mint viszonylagos mennyiségnek.

A belső energia állapotfüggvény és extenzív mennyiség.

belső energia
munka, hő

állapotfüggvény
folyamatfüggvények



13

A termodinamika első főtétele

termodinamika első főtétele: A rendszer energiája változatlan, amíg munkavégzés vagy hőközlés meg nem változtatja.

- az energiamegmaradás tétele
- munka és hő az energiamegváltozás egyenértékű fajtái

$$\Delta U = w + q$$

$$dU = \delta w + \delta q$$

U	belső energia [J]
w	munka [J]
q	hő [J]
ΔU	a belső energia véges nagy változása
dU	végtelenül kicsiny (infinitesimalis) U változás
δw	végtelenül kicsiny munkavégzés
δq	végtelenül kicsiny hőcsere

14

Energiaváltozás előjele

egocentrikus előjelkonvenció

(magyarul: rendszerközpontú előjel megállapodás)

a rendszer által végzett munka és leadott hő **negatív előjelű**
(ilyenkor a rendszer energiája csökken),

a rendszeren végzett munka és az általa felvett hő **pozitív előjelű**
(ilyenkor a rendszer energiája növekszik)

Furcsa következmény:

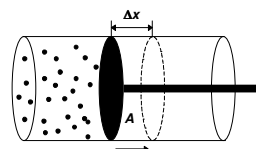
a **hőtermelő** (exoterm) fizikai és kémiai folyamatok energiaváltozása negatív!

15

Térfogati munka

térfogatváltozás

⇒ térfogati munka



DEF elemi térfogati munka: $\delta w = - p_{\text{ex}} dV$

dV

a rendszer térfogatának kis megváltozása

p_{ex}

a rendszerre ható külső nyomás

(nem feltétlenül azonos a rendszer nyomásával)

a rendszer nyomása és a külső nyomás

csupán végtelenül kevésbé tér el egymástól

akkor $p_{\text{ex}} = p$

⇒ kvázisztatikus kiterjedés vagy összenyomódás

(ez a „reverzibilis változás” mechanikai megfelelője).

Térfogati munka, $\delta w = - F dx = - F/A \cdot A dx = - p_{\text{ex}} A dx = - p_{\text{ex}} dV$

mértékegysége: $[\text{Pa m}^3] = [\text{N/m}^2 \cdot \text{m}^3] = [\text{N m}] = [\text{J}]$

Az első főtétel térfogati munkával: $dU = - p_{\text{ex}} dV + \delta w_{\text{egyéb}} + \delta q$

16

Entalpia

DEF entalpia: $H = U + pV$

Jele H , mértékegysége Joule [J]

értelme: térfogati munkával korrigált belső energia

az entalpia állapotfüggvény és extenzív sajátság

dH az entalpia megváltozása (ld. $(uv)' = u'v + v'u$)

$$dH = dU + p dV + V dp$$

Az első főtétel térfogati munkával: $dU = -p_{\text{ex}} dV + \delta w_{\text{egyéb}} + \delta q$

ha $p_{\text{ex}} = p$, akkor

$$dU = -p dV + \delta w_{\text{egyéb}} + \delta q$$

A kettő egyesítése:

$$dH = V dp + \delta w_{\text{egyéb}} + \delta q$$

Állandó nyomású ($dp = 0 \rightarrow Vdp = 0$) és hasznos munka nélküli ($\delta w_{\text{egyéb}} = 0$) folyamatban az entalpia megváltozása egyenlő a rendszer által leadott vagy felvett hővel:

$$dH = \delta q$$

17

H és U teljes differenciálja

Tekintsük az U belső energiát a T hőmérséklet függvényének állandó V térfogaton.

$\Rightarrow U(T)$ egyváltozós függvény

dU (azaz U kis megváltozása) számítása, ha a T hőmérsékletet dT -vel megváltoztatjuk:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \frac{dU}{dT} dT$$

Tekintsük az U belső energiát a T hőmérséklet és V térfogat függvényének

$\Rightarrow U(T, V)$ kétváltozós függvény

dU számítása ha a T hőmérsékletet dT -vel, a V térfogatot dV -vel megváltoztatjuk:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Tekintsük az H entalpiát a T hőmérséklet és p nyomás függvényének

$\Rightarrow H(T, p)$ kétváltozós függvény

dH számítása, ha a T hőmérsékletet dT -vel, a p nyomást dp -vel megváltoztatjuk:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

18

A parciális derivált értelme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

leolvassuk ennek a változását
ezt megváltoztatjuk
ezt állandónak tartjuk

A következő oldalakon azt nézzük végig, hogy az előbbi parciális deriváltaknak mi a fizikai értelmük. Az eredmény:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \quad \text{hőkapacitás} \\ \text{állandó térfogaton}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (\text{ideális gáz esetén})$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad \text{hőkapacitás} \\ \text{állandó nyomáson}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \mu_T \quad \text{izoterm} \\ \text{Joule-Thompson} \\ \text{együttható}$$

19

Ideális gázok belső energiája nem függ a térfogattól

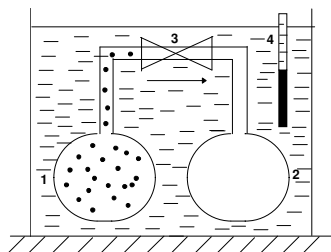
Ideális gáz esetén

U nem függ a térfogattól: $(\partial U / \partial V)_T = 0$.

Reális gázok esetén

$(\partial U / \partial V)_T$ nem nulla, de nagyon kicsi.

Kísérleti igazolása a Joule-kísérlettel:



(1) lombikban nagynyomású gáz (2) lombikban vákuum.
A (3) csapot kinyitották, a gáz térfogata duplájára nőtt,
de a (4) hőmérő nem mutatta a víz hőmérséklet megváltozását



James Prescott Joule
(1818-1889)
skót sörfőző

20

Hőkapacitás

Pontatlanul, de közérthetően:

azt a hőmennyiséget, amely a vizsgált rendszer hőmérsékletét 1 fokkal növeli, a rendszer hőkapacitásának nevezzük.

Pontosan, de ugyancsak érthetően:

DEF egy rendszer hőkapacitása $C = \delta q/dT$

δq a rendszer által felvett vagy leadott elemi hő,

dT pedig az eközben bekövetkező hőmérsékletváltozás.

A hőkapacitás minden folyamatban más. **Kiemelten kezeljük:**

állandó térfogatra vonatkozó hőkapacitás C_V

állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás C_p

Hasznos munka nélküli, állandó térfogatú folyamatra:

$$dU = \delta q; \quad dU = (\partial U / \partial T)_V dT = C_V dT$$

DEF állandó térfogathoz tartozó hőkapacitás: $C_V = (\partial U / \partial T)_V$

Hasznos munka nélküli, állandó nyomású folyamatokra:

$$dH = \delta q \quad dH = (\partial H / \partial T)_p dT = C_p dT$$

DEF állandó nyomáshoz tartozó hőkapacitás: $C_p = (\partial H / \partial T)_p$

21

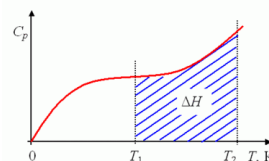
Entalpia hőmérsékletfüggése

C_p az entalpia T szerinti deriváltja $C_p = (\partial H / \partial T)_p$, tehát

C_p integrálásával megkapjuk az entalpiaváltozást:

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

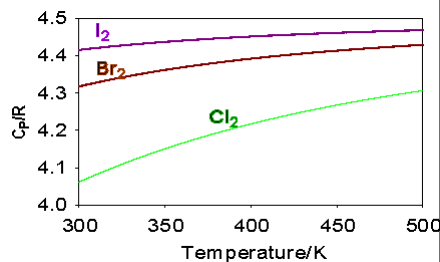
$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$



Ha ismerjük az entalpiát T_1 hőmérsékleten, akkor a C_p ismeretében kiszámíthatjuk T_2 hőmérsékletre.

Ha C_p -t a hőmérséklettől függetlennek tekinthetjük a $T_1 - T_2$ tartományban:

$$H(T_2) = H(T_1) + C_p (T_2 - T_1)$$



Általában a hőkapacitás függ a hőmérséklettől, de kis hőmérsékletközben hőmérséklet-függetlennek tekinthető.

22

Termokémia

DEF termokémia: reakciót kísérő hőeffektusok vizsgálata

exoterm folyamat: hőtermelő folyamat
endoterm folyamat hőelnyelő folyamat

állandó térfogaton
hő = belső energia megváltozása $q = \Delta U$

állandó nyomáson
hő = entalpia megváltozása $q = \Delta H$

23

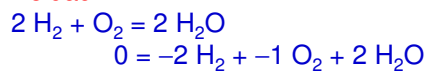
Sztöchiometriai együttható

ν_j sztöchiometriai együttható (máshol is előfordul majd!)

általános kémiai reakció:
$$\sum_j \nu_j A_j = 0$$

ν_j reaktánsra negatív, a termékre pozitív.
 A_j az anyag képlete

Például:



$\Rightarrow$ $\nu_1 = -2$ $\nu_2 = -1$ $\nu_3 = +2$
 $A_1 = \text{"H}_2\text{"}$ $A_2 = \text{"O}_2\text{"}$ $A_3 = \text{"H}_2\text{O"}$

24

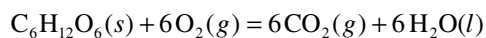
Termokémia alapfogalmai

DEF standard állapot: egy anyag akkor van standard állapotban, ha
 (1) kémiaiilag egynemű (tiszta) és
 (2) nyomása $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

megjegyzések:

- 1) Nem tévesztendő össze a „gázok standard állapota” fogalommal!
- 2) A termodinamikai standard állapotban a hőmérséklet tetszőleges
- 3) A termodinamikai adatokat gyakran
 $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$ hőmérsékleten közlik. Ez az „ajánlott hőmérséklet”.

DEF termokémiai egyenlet: olyan kémiai egyenlet, ahol feltüntetjük a bennük szereplő anyagok állapotát is.
 Pl. halmazállapot (g: gáz, l: folyadék, s: szilárd) vagy szolvatációs állapot

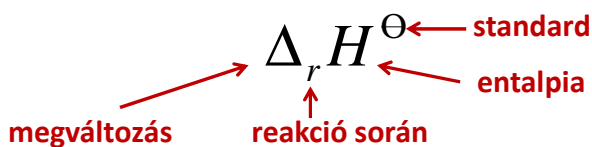


25

Termokémia alapfogalmai 2

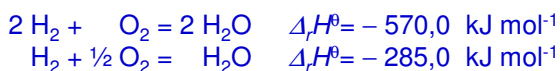
DEF standard reakcióentalpia:
 a standard állapotú reaktánsoktól
 a standard állapotú termékekig

vezető reakció során bekövetkező
 entalpiaváltozás. $[\text{J mol}^{-1}]$



megjegyzések:

- moláris mennyiség, mert olyan entalpiaváltozás, ha 1 mólszor (tehát $6,022 \times 10^{23}$ -szor) játszódik le a reakció
- nem a kémiai folyamatától függ, hanem az egyenlet felírásától:



26

Termokémia alapfogalmai 3

DEF $\Delta H_f^\ominus$ standard moláris képződési entalpia:

az adott vegyület referenciaállapotú elemeiből való képződésének standard reakcióentalpiája. [J mol⁻¹]

megjegyzés: moláris mennyiség,

mert olyan entalpiaváltozás, amely 1 mól anyag keletkezéséhez tartozik

pl. víz képződési entalpiája: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ $\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = -285,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

DEF Referenciaállapotú elem:

egy elem $p^\ominus$ (tehát 1 bar) nyomáson és adott hőmérsékleten legstabilisabb állapota (kivétel: fehér foszfor)

megjegyzések:

- hőmérsékletfüggő, mi éppen a referenciaállapotú elem
- példák szobahőmérsékleten: N₂, O₂, grafit, fehér ón
- a definíció következménye, hogy referenciaállapotú elem standard moláris képződési entalpiája mindig nulla
- elemnek is lehet nem nulla standard moláris képződési entalpiája, például szobahőmérsékleten ilyenek O₃, gyémánt, szürke ón

27

Reakcióentalpia számítása

Reakcióentalpia számítása az anyagok moláris entalpiájából

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_j \nu_j H_m^\ominus(j)$$

Nem használják, mert moláris entalpia =

egyetlen közös vonatkoztatási szint (nulla érték) kell minden anyagra

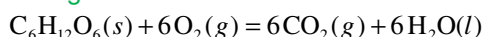
Reakcióentalpia számítása az anyagok képződési entalpiájából

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_j \nu_j H_f^\ominus(j)$$

Jól használható, „a termokémia alapegyenlete”

minden anyagra a saját vonatkoztatási szint az alkotó elemeinek moláris entalpiája

Példa: szőlőcukor égése



$$\Delta_r H^\ominus = 6H_m^\ominus(\text{CO}_2(g)) + 6H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}(l)) - H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)) - 6H_m^\ominus(\text{O}_2(g)),$$

$$\Delta_r H^\ominus = 6\Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2(g)) + 6\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s))$$

28

Hess tétele

TV Hess tétele: Egy reakció entalpiaváltozása egyenlő azon részreakciók entalpiaváltozásainak összegével, amire az adott reakció felbontható.

megjegyzések:

A részreakciók lehetnek nem valódiak is (csak „papíron” léteznek, a valóságban nem).

Hess tétele egyszerű következménye annak, hogy az entalpia állapotfüggvény.

Hess tétele különösen akkor hasznos, ha valamely reakció reakcióentalpiája nem mérhető jól, mert

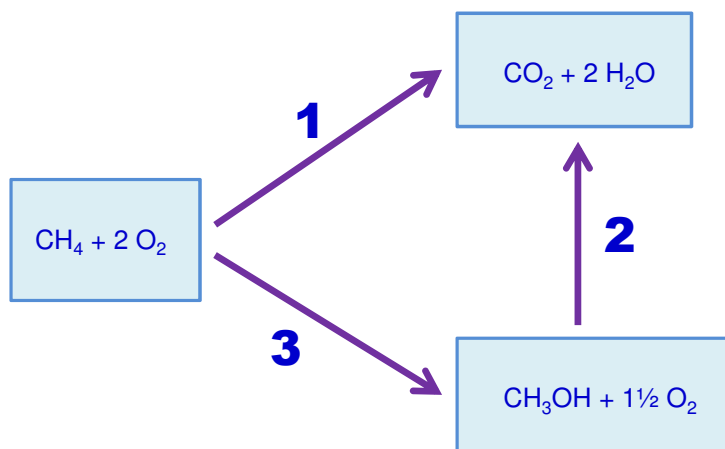
- ☐ a reakció nem játszatható le kaloriméterben
- ☐ túl lassú
- ☐ nem megy teljesen végbe
- ☐ nem irányítható mellékfolyamatok vannak.



Герман Иванович Гесс
German Ivánovics Gess
Germain Henri Hess
(1802-1850)
orosz vegyész

29

Hess-tétele: egy példa



- | | |
|-------------------------------|---|
| 1) metán teljes égése: | $\Delta_r H^\circ = -890,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| 2) metanol teljes elégése | $\Delta_r H^\circ = -726,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| 3) metán parciális oxidációja | $\Delta_r H^\circ = -164,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ |

30

A reakcióhő hőmérsékletfüggése (Kirchhoff tétele)

Reakcióentalpia számítása az anyagok moláris entalpiájából

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_j \nu_j H_m^\ominus(j)$$

Deriváljuk (= differenciáljuk) mindkét oldalt T szerint:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^\ominus}{\partial T} \right)_p = \sum_j \nu_j c_p(j) = \Delta c_p$$

Kirchhoff-tétel, differenciális alak

Integráljuk:

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \Delta c_p (T_2 - T_1); \quad (\Delta c_p \text{ állandó}).$$



Gustav Robert Kirchhoff
(1824-1887)
német fizikus

Az egyik hőmérsékleten megadott reakcióentalpiát át tudjuk számítani másik hőmérsékletre, ha ismerjük a résztvevő anyagok átlagos (sztöchiometriai együtthatóval súlyozott) moláris hőkapacitását.

31

Internetes források

Belső energia

http://hu.wikipedia.org/wiki/Bels%C5%91_energia

Entalpia

<http://hu.wikipedia.org/wiki/Entalpia>

Termokémia

<http://hu.wikipedia.org/wiki/Termok%C3%A9mia>

Hess-tétel

<http://hu.wikipedia.org/wiki/Hess-t%C3%A9tel>

William Thomson, 1st Baron Kelvin

http://en.wikipedia.org/wiki/William_Thomson,_1st_Baron_Kelvin

James Prescott Joule

http://hu.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule

Germain Henri Hess

http://en.wikipedia.org/wiki/Germain_Henri_Hess

Gustav Robert Kirchhoff

http://hu.wikipedia.org/wiki/Gustav_Robert_Kirchhoff

32

A termodinamika I. főtétele
téma

VÉGE



33