

A termodinamika II. és III. főtétele

Fizikai kémia előadások 3.



Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet

A termodinamika II. főtétele

Néhány dolgot természetesnek tartunk,
de (a termodinamika tanulása előtt) nem tudtuk megmagyarázni az okát:

A falhoz dobott hógolyó deformálódik, mechanikai energiájának egy része
hővé alakul, valamennyi hó megolvad,

DE NEM tapasztaljuk, hogy
a víz hóvá fagyna, a hógolyó gömb alakot venne fel, a fal kicsit lehűlne és
a hógolyó visszarepülne oda, ahonnan érkezett.

A betonon elgurított golyó a súrlódás következtében végül megáll,

DE NEM tapasztaljuk, hogy
a golyó és betonfelület kis lehűlése után az álló golyó elindul.

A meggyújtott gyufaszál elég, fény, hő, hamu és gázok keletkeznek,

DE NEM tapasztaljuk, hogy
a hamu fényt, hőt és gázokat elnyelve gyufaszállá alakulna.

A termodinamika II. főtétele - 2

Vannak olyan folyamatok, melyek teljesítenék az energiamegmaradás törvényét (ld. I. főtétele), mégsem játszódhatnak le.

OKA: a természeti folyamatok irreverzibilisek.

Nincs olyan valóságos folyamat, amelyet visszafelé is lejátszathatnánk úgy, hogy sem a rendszerben, sem pedig a környezetben ne maradjon vissza semmilyen változás.

A termodinamika II. főtétele - 3

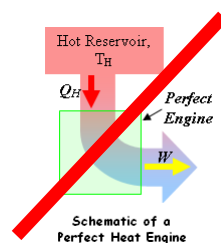
A II. főtétele egyenértékű megfogalmazásai:

Hőt nem lehet teljes mértékben munkává átalakítani.

Hő önként csak magasabb hőmérsékletű helyről áramlik alacsonyabb hőmérsékletű hely felé.

Nem létezhet másodfajú örökmozgó, azaz olyan gép, amelynek egyetlen hőtartálya van, és ennek hűlése árán körfolyamatban (ciklikusan) munkát végez.

Izolált rendszer entrópiája nem csökkenhet.



Az entrópia

DEF Az entrópia megváltozásának definíciója: $dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$

δq_{rev} a rendszer által reverzibilis folyamatban felvett vagy leadott elemi hő
 T a hőátadás hőmérséklete

Az entrópia **állapotfüggvény** és **extenzív**
 Mértékegysége: J/K

Értelmezése:

Jól rendezett rendszer: kicsi entrópia (pl. kristály)
 Rendezetlen rendszer: nagy entrópia (pl. gázok)



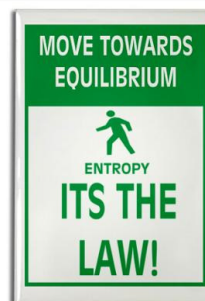
Spontán folyamatokban az entrópia növekszik vagy változatlan marad
 Munkabefektetéssel az entrópia csökkenthető ld. rendetlenség egy lakásban
 Clausius javaslata volt az entrópia szó a görög „en+tropein”-ből: „változástartalom”

Entrópiatétel

A II. főtétel entrópiával megfogalmazott alakja:

TV Entrópiatétel:

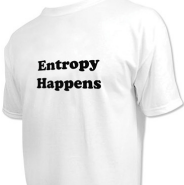
a környezetével kölcsönhatásban nem álló (izolált) rendszer entrópiája nem csökkenhet. Bármilyen folyamat eredményeként a rendszer teljes entrópiája vagy növekszik, vagy állandó marad.



Következmény: a másodfajú örökmozgó lehetetlen

Izolált rendszerben irreverzibilis körfolyamatban az entrópia állandóan növekszik
 $\Rightarrow$ a rendszer nem vihető vissza (munkabefektetés nélkül) ugyanabba az entrópiájú állapotba.

A ciklus nem ismétlődhet meg végtelenszer.



Clausius-egyenlőtlenség

$$dS \geq \frac{\delta q}{T},$$

δq a rendszer által felvett vagy leadott elemi hő
 T a hőátadás hőmérséklete

Itt δq lehet reverzibilis és irreverzibilis is.
 Ha δq reverzibilis hőátadás: $dS = \delta q / T$
 visszakaptuk az entrópiaváltozás definícióját

Irreverzibilis folyamatoknál $dS > \delta q / T$

Irreverzibilis folyamatok + adiabatikus rendszer
 $\Rightarrow \delta q = 0 \Rightarrow dS > 0$

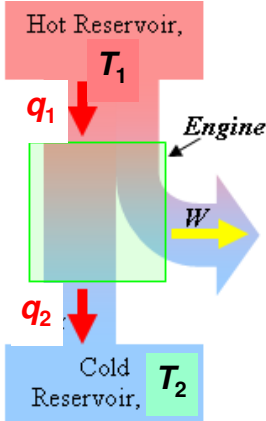


Rudolf Julius Emmanuel Clausius
 (1822 –1888)
 német fizikus

7

Hőerőgép

DEF hőerőgép: két hőtartállyal kapcsolatban levő gép.
 A magasabb hőmérsékletű hőtartályból a gép hőt vesz fel,
 ennek egy részét munkává alakítja,
 a maradék hő pedig leadja az alacsonyabb hőmérsékletű hőtartálynak.



Egy működő hőerőgéptől két dolgot várunk el:

- 1) Betartja az I. főtételt:
 $|q_1| = |q_2| + |W|$
- 2) Betartja a II. főtételt:
 a működés közben nettó entrópianövekedés van:
 $|q_2|/T_2 - |q_1|/T_1 > 0$

8

Hőerőgép maximális hatásfoka

Ha a gép magától működik, akkor **entrópia termelődik**:

$$|q_2|/T_2 - |q_1|/T_1 > 0$$

T_1 a meleg hőtartály hőmérséklete

T_2 a hideg hőtartály hőmérséklete

q_1 a melegebb hőtartályból felvett hő

q_2 a hidegebb hőtartálynak leadott hő

Ha kevesebb entrópia termelődik, jobb a hatásfok.

A szélsőséges eset, amikor éppen nem működik a gép, mert $\Delta S = 0$

Ekkor:

$$|q_2|/T_2 - |q_1|/T_1 = 0 \Rightarrow |q_2| = |q_1| T_2/T_1$$

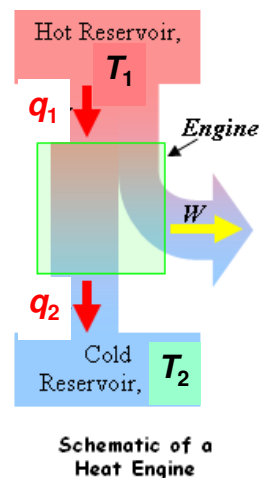
Felhasználjuk az energiamegmaradást:

$$|w| = |q_1| - |q_2| = |q_1| - |q_1| T_2/T_1 = |q_1| (1 - T_2/T_1)$$

$$\eta_C = |w| / |q_1| = (1 - T_2/T_1)$$

Hőerőgép maximális hatásfoka (η_C , „Carnot-hatásfok”)

kiszámítható csak a T_1 és T_2 hőmérsékletekből!



9

Carnot-ciklus ideális gázzal

Carnot-hatásfok független

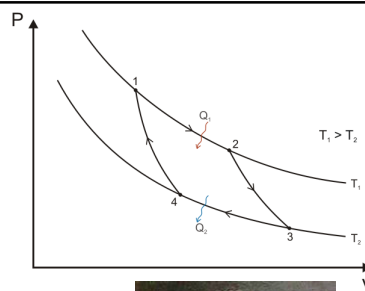
- a hőerőgép felépítésétől
- a munkaközeg anyagi minőségétől

Speciális megvalósítása ideális gázzal:

- 1 → 2 izoterm kiterjesztés (hőfelvétel)
- 2 → 3 adiabatikus kiterjesztés
- 3 → 4 izoterm összenyomás (hőleadás)
- 4 → 1 adiabatikus összenyomás
- 1 → 3 a gép munkát végez
- 3 → 1 munkát végzünk, hogy visszaállítsuk a kezdőállapotot

Levezethető, hogy ebben a speciális esetben is

$$\eta_C = |w| / |q_1| = (1 - T_2/T_1)$$



Nicolas Léonard Sadi Carnot
(1796 – 1832)
francia fizikus



A termodinamikai hőmérsékleti skála

Reverzibilis Carnot ciklus esetében $|q_2|/T_2 - |q_1|/T_1 = 0$

Ezt másképpen átrendezve:

$$\frac{|q_1|}{|q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$$

Tehát a hőmennyiségek aránya azonos a hőmérsékletek arányával!

Elvileg lehet tehát hőmérsékletet mérni olyan módon, ami nem ideális gázok térfogatváltozásán alapul.

Lehet valódi termodinamikai hőmérsékletfogalmat bevezetni, és ez összhangban van a korábbi Kelvin-féle hőmérséklettel.

Megjegyzés:

elvi lehetőség, ilyen módon soha senki nem mért hőmérsékletet.

11

Hűtőgép, légkondi, hőszivattyú

A hűtőgép, a légkondicionáló és a hőszivattyú termodinamikailag (és nagyrészt gépészetileg is) ugyanaz:

Munka befektetésével hőt viszünk át a hidegebb helyről a melegebb helyre
Ez magától menő (spontán) folyamat és közben entrópia termelődik.

hőszivattyú hatásfok-tényezője

COP: coefficient of performance

$$\text{COP} = |q_1|/|w|$$

Lakás hőszivattyú: COP ≈ 3,5

Nagy épület, termálvíz: COP ≈ 6

hűtőgép

légkondicionáló

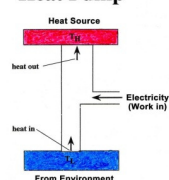
hőszivattyú

hőerőgép

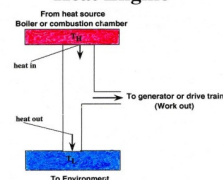
áramtermelés

erőműben

Heat Pump



Heat Engine



Elektromosság kb. 3,5-szer drágább, mint a gáz (azonos energiatartalomra)!

12

A II. főtétele statisztikus értelmezése

Legyen N , E , V állandó (merev falú izolált rendszer)

N db részecske

E a rendszer összes energiája

V a rendszer térfogata

- a részecskék nem megkülönböztethetők
- a kvantumelmélet szerint a részecskéknek energiaszintjei vannak

Boltzmann-egyenlet: $S = k \ln \Omega$,

Ω a részecskék azon elrendeződéseinek száma, amely kiadja a rendszer összenergiáját.

$k = R/N_A$ a Boltzmann állandó.



Ludwig Eduard Boltzmann
(1844-1906)
osztrák fizikus

$$S = k \cdot \log W$$



Termodinamika III. főtétele

TV Termodinamika III. főtétele: tökéletes kristályos, tiszta anyagok entrópiája (vegyületeké is!) $T = 0$ K-en nulla.

Következménye:

$T = 0$ K-en ismerjük az entrópia abszolút értékét

→ az entrópia abszolút értékét tetszőleges hőmérsékletre meghatározhatjuk.

A III. főtétele statisztikus magyarázata:

$S = k \ln \Omega$ egyenletből $T = 0$ K hőmérsékleten a tökéletesen kristályos anyagok részecskéi mind a lehető legalacsonyabb energiájú állapotban vannak ez csak egyféle módon jöhet létre.

Ekkor $\Omega = 1$, és $S = 0$ J/K.

0 K a legalacsonyabb hőmérséklet

A szilárd anyagok hőkapacitása a kísérletek szerint

$T \rightarrow 0$ K esetén zérushoz tart

$\Rightarrow$ az alacsony hőmérsékletű rendszerekben igen kis felvett hő is nagy hőmérsékletemelkedést okoz.

$\Rightarrow$ a testek $T = 0$ K-re lehűtése lehetetlen

a rekord $4,5 \times 10^{-10}$ K (MIT, 2003)



A legalacsonyabb mért hőmérséklet a természetben 1,00 K

(Boomerang csillagködben, 5000 fényévre a Kentaur csillagképben)

Egy csillagászati blog-on:

The Boomerang Nebula, which is also known as the Bow Tie Nebula, was formed by the outflow of gas from an aging central star at speeds of nearly 600000 kilometers per hour. This rapid expansion of gas has cooled molecules in the nebula to about one degree above absolute zero.

Comment:

COO



Boomerang csillagköd⁵

Az I. és II. főtétel egyesítése

Hagyományos, de elég buta cím. A lényege, hogy U és H újfajta teljes differenciálját adjuk meg.

Az első főtétel:

$$dU = -p_{ex}dV + \delta w_e + \delta q$$

$$dH = \delta w_e + \delta q + Vdp$$

Reverzibilis folyamatban $\delta q = T dS$

$$dU = -pdV + \delta w_e + TdS$$

$$dH = Vdp + \delta w_e + TdS$$

Ha nincsen egyéb munka, akkor $\delta w_e = 0$

$$dU = -pdV + TdS$$

$$dH = Vdp + TdS$$

Ezeket az egyenleteket sokat fogjuk használni.

Ezek U és H teljes differenciáljai, V, p, S változókkal

(Korábban volt U és H teljes differenciálja, V, p, T változókkal)

Termodinamikai potenciálfüggvények

1) Szerkezetváltozás nélküli rendszer, ami csökkenteni tudja az energiáját

⇒ a végső állapotot az energia minimuma határozza meg: $U_{\min}$
példa: golyó homorú tányérban

2) Szerkezetváltozás lehetséges állandó energiájú rendszerben

⇒ a végső állapotot az entrópia maximuma határozza meg $S_{\max}$
példa: színes golyók dobozban, minden izolált rendszer

3) Állandó térfogatú és hőmérsékletű zárt rendszer (V, T, n állandó)

⇒ a végső állapotot $F=U-TS$ minimuma határozza meg $F_{\min}$
példa: minden „ V, T, n állandó” termodinamikai rendszer

4) Állandó nyomású és hőmérsékletű zárt rendszer (p, T, n állandó)

⇒ a végső állapotot $G=H-TS$ minimuma határozza meg $G_{\min}$
példa: minden „ p, T, n állandó” termodinamikai rendszer

17

F szabadenergia, „Helmholtz-függvény”

DEF Definíció képlete: $F = U - TS$

Tulajdonságai: állapotfüggvény és extenzív

mértékegysége: J

Változása reverzibilis, hasznos munka nélküli folyamatban:

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S.$$

- felhasználtuk a $dU = TdS - pdV$ egyenletet (I. és II. főtétel egyesítése)
- F teljes differenciálja V és T változókkal!
- Differenciális alakban megadja F -nek a V és T függését.

A szabadenergia változása az adott állapotból az egyensúly eléréséig állandó térfogaton és hőmérsékleten megadja a rendszer által végezhető maximális munkát.

Innen a neve: a rendszerből legfeljebb kivehető „szabad” energia.

F szabadenergia - 2.

Irreverzibilis munkatermelő folyamatokban a munkavégzés nagysága kisebb, mint a szabadenergia megváltozása.
Reverzibilis folyamatokban a szabadenergia változása teljesen munkavégzésre fordítódik.

Hasznos munka nélküli, izochor, izoterm, zárt rendszerben
 (V, T, n állandó rendszerben)
 F monoton csökkenő potenciálfüggvény.

Csak olyan irreverzibilis folyamatok valósulhatnak meg,
 amelyek csökkentik a szabadenergiát!



Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz
 (1821–1894)
 német fiziológus és fizikus

G szabadentalpia, „Gibbs-függvény”

DEF Definiáló képlete: $G = H - T S$
 Tulajdonságai: állapotfüggvény és extenzív
 mértékegysége: J

Változása reverzibilis, hasznos munka nélküli folyamatban:

$$dG = dH - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S.$$

- felhasználtuk a $dH = TdS + Vdp$ egyenletet (I. és II. főtételek egyesítése)
- G teljes differenciálja p és T változókkal!
- Differenciális alakban megadja G -nek a p és T függését.
- a megfelelő egyenlet moláris mennyiségekre: $dG_m = V_m dp - S_m dT$

A szabadentalpia változása az adott állapotból az egyensúly eléréséig
állandó nyomáson és hőmérsékleten
 megadja a rendszer által végezhető maximális munkát.

Innen a neve: a rendszerből legfeljebb kivehető „szabad” entalpia.

G szabadentalpia - 2.

Irreverzibilis munkatermelő folyamatokban a munkavégzés nagysága kisebb, mint a szabadentalpia megváltozása.
Reverzibilis folyamatokban a szabadentalpia változása teljesen munkavégzésre fordítódik.

Hasznos munka nélküli, izobár, izoterm, zárt rendszerben
 (p , T , n állandó rendszerben)
 G monoton csökkenő potenciálfüggvény.

Csak olyan irreverzibilis folyamatok valósulhatnak meg, amelyek csökkentik a szabadentalpiát!



Josiah Willard Gibbs
 (1839–1903)
 USA fizikus

G szabadentalpia nyomásfüggése

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

V mindig pozitív
 nyomás növekszik $\rightarrow$ szabadentalpia állandó T -nél mindig növekszik

Δp nyomásváltozás esetén integrálni kell.

Például:

- ideális gázunk van
- $p^\ominus$ standard nyomás helyett egy másik p nyomáson akarjuk tudni G értékét:

$$G(p, T) - G(p^\ominus, T) = \int_{p^\ominus}^p V dp = \int_{p^\ominus}^p \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

22

G szabadentalpia hőmérsékletfüggése

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

S mindig pozitív $\rightarrow T$ nő $\rightarrow$ szabadentalpia állandó p -nél csökken

Integrálva:

$$G(T_2, p) - G(T_1, p) = - \int_{T_1}^{T_2} S \, dT$$

Egy másik hőmérsékletfüggés: kapcsolat G , H , és T között:

Gibbs–Helmholtz egyenlet:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_p = - \frac{H}{T^2}.$$

Levezetése (felhasználjuk, hogy $(u/v)' = (v u' - v' u)/v^2$; $u = G$, $v = T$;
nem kötelező tudni!):

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_p = \frac{T(\partial G/\partial T)_p - G}{T^2} = \frac{-TS - G}{T^2} = - \frac{G + TS}{T^2} = - \frac{H}{T^2}$$

23

Termokémia kiterjesztése szabadentalpiára

DEF standard reakciószabadentalpia:

a standard állapotú, tiszta termékek és reaktánsok szabadentalpiáinak különbsége.

Jele: $\Delta_r G^\theta$ mértékegysége: J mol^{-1}

DEF standard moláris képződési szabadentalpia: egy mól vegyület

referencia állapotú elemeiből való képződésének standard reakció szabadentalpiája.

Jele: $\Delta_f G^\theta$ mértékegysége: J mol^{-1}

A definíció következménye:

referenciaállapotú elemek standard képződési szabadentalpiája nulla.

TV Egy reakció $\Delta_r G^\theta$ standard reakció szabadentalpiáját

a standard képződési szabadentalpiákkal a következőképpen fejezhetjük ki:

$$\Delta_r G^\theta = \sum_j \nu_j \Delta_f G_{f,j}^\theta$$

24

A kémiai folyamatok iránya

Többféle anyagot összekeverünk és kémiai reakciók játszódnak le.

Mi lesz a végső összetétel?

A válasz:

Erre is igaz az, mint minden termodinamikai rendszerre:

1) izolált rendszer: a végső állapot a maximális entrópiájú állapot

2) izoterm, izochor (T , V állandó) zárt rendszer:
a végső állapotban az F szabadenergiának minimuma van.

3) izoterm, izobár (T , p állandó) zárt rendszer: $\Leftarrow$ Ilyen a legtöbb minket érdeklő rendszer
(pl. a legtöbb élő szervezet és laborkísérlet)
a végső állapotban
a G szabadentalpiának minimuma van.

$\Rightarrow \Delta_r G^\theta$ mindig negatív, ha lejátszódik a reakció!

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$$

Az endoterm reakcióknál:

$\Delta_r G^\theta$ negatív, $\Delta_r S^\theta$ pozitív és $\Delta_r H^\theta$ pozitív

25

A termodinamika II. és III. főtétele téma

VÉGE



26