

## BEVEZETÉS

### TÁRGY CÍME: FIZIKAI KÉMIA

Ez mit jelent? Ahány könyv annyi interpretáció, annyi diszciplína kerül bele.

Ebben az előadásban: a fizika alkalmazása a kémia tárgykörébe eső fogalmak magyarázatára. Ebben az értelemben az alapösszefüggések felderítése a célja.

Kémia más ágai is ismertek: szervetlen kémia, szerves kémia, analitikai kémia, biokémia, radiokémia, stb.

Fizikai kémia:

- széles terület
- ebből két félév alatt a következőket tanulmányozzuk:
  - a) termodinamika (I. félév)
  - b) kinetika (II. félév)
  - c) elektrokémia (II. félév)

Mi hiányzik?

- kvantumkémia
- spektroszkópia
- makromolekulák, kolloid rendszerek fizikai kémiája
- stb ...

Sőt! Ha vizsgálataink módszerét is tekintjük kimarad például a statisztikus mechanika vagy a molekuláris dinamika is.

Mi kerül sorra tehát ebben a félévben? **TERMODINAMIKA**

Figyelem: ezt a tudományterületet legalább háromszor (különböző irányból közelítve) tanulja meg egy átlagos kémikus!

## TERMODINAMIKA

Mivel foglalkozik a termodinamika?

Makroszkopikus objektumok vizsgálatával, de nem egészen úgy ahogy más klasszikus tudományágak!

Eligazodási pontok:

1. A makroszkopikus objektumok részecskeszáma  $10^{23}$  nagyságrendű.
2. A fizikai tulajdonságok térben és időben is kiátlagolódnak.
3. Makroszkopikus mérőeszközeink csak az átlagolódás után létrejövő makroszkopikus, időtől független (statikus) koordináták tulajdonságainak mérésére alkalmasak.

Például a klasszikus mechanika az ún. mechanikai koordináták viselkedésének pontos jellemzésével, jóslásával foglalkozik.

Eszközei: a Newton-törvények.

Például a klasszikus elektrodinamika az ún. elektromágneses koordináták viselkedésének pontos jellemzésével, jóslásával foglalkozik.

Eszközei: a Maxwell egyenletek.

A klasszikus termodinamika ezzel szemben az összes többi átlagoló (a mérés számára eltűnő), általános koordináta (a termikus koordináták) jellemzésével, az átlagolódás makroszkopikus következményeivel foglalkozik!

Nem bizonyos tulajdonságok pontos jóslásával foglalkozik, hanem a folyamatok megengedhetőségének, végbemenetelének megjóslásával!  
Eszközei általában egyenlőtlenségek!

Összefoglalva a klasszikus termodinamika:

- makroszkopikus objektumok
- általános (termikus) koordinátáinak jellemzése
- egyenlőtlenségekkel foglalkozik.

## Termodinamika megközelítése:

- mikroszkopikus szerkezet figyelembe vétele nélkül, csak „testekről” beszélve



fenomenologikus termodinamika (történeti)

- molekuláris szerkezet figyelembe vételével



statisztikus termodinamika: a mechanika, elektrodinamika + statisztika segítségével szemlélteti ugyanazokat a fogalmakat, mint a fenomenologikus termodinamika.

## Pontosítás:

Termodinamika (TD): egyensúlyi rendszerek (testek), reverzibilis folyamatok vizsgálata. Pontosabb elnevezése termosztatika.

Nem-egyensúlyi rendszerek irreverzibilis folyamatok vizsgálata: ez a pontos értelemben vett termodinamika területe!

Egyensúly, reverzibilis, irreverzibilis folyamatok: később tárgyaljuk!

Mi a termodinamika kifejezést a fenti nem túl pontos értelemben használjuk majd (túlnyomórészt a termosztatika helyett).

Közelítésünk legtöbbször fenomenologikus lesz, de a mikroszkopikus háttérrel sem felejtjük majd el!

## ALAPFOGALMAK

### Rendszer, környezet, fal

Termodinamikai rendszerekről (testekről) fogunk beszélni.

- Rendszer (R): vizsgált anyagok összessége
- Ami a rendszerhez nem tartozik: környezet (K)
- Rendszer és környezete: valóságos vagy képzelt fallal van elválasztva.
- Fal (F): határ, amely már nem tartozik a rendszerhez. Biztosítja a rendszer és a környezet kapcsolatát.
- Bizonyos „dolgok” átjuthatnak a falon, R és K között.
  - energia (hő vagy munka, később!)
  - anyag
  - elektromos töltés
- Ha nincs K-R kapcsolat – átmenet nem lehetséges: a fal merev és adiabatikus, a rendszer izolált. Ez egy idealizált határeset.

Egyelőre:

- Ha anyagátmenet nem lehetséges, de a rendszer észlelhető állapota mégis változik, akkor a fal valamilyen „dolgot” mégis átenged. Ez a zárt rendszer.

[Pontosabban:

- Ha csak munkavégzés változtathatja meg a rendszer állapotát: a fal nem-merev, de adiabatikus. A rendszer zárt, adiabatikus.
- Ha munkavégzés nem változtathatja meg a rendszer állapotát, az mégis megváltozhat: a fal merev és diatermális. A rendszer zárt, nem-adiabatikus.
- Ha van K-R kapcsolat, energiaátmenet lehetséges, munkával is, hővel is: a fal nem-merev és diatermális vagy nem-adiabatikus. A rendszer zárt és nem-adiabatikus.]
- Ha van K-R kapcsolat és anyagátmenet is van: fal nincs, vagy csak hipotetikus (esetleg félig-áteresztő hártya). A rendszer nyitott.

## A rendszer jellemzőinek bevezetése

Homogén vs. inhomogén rendszer: ha a rendszert jellemző fizikai mennyiségek értéke független vagy függ a helytől.

Heterogén rendszer: alrendszerekből áll, melyek között a fizikai tulajdonságok ugrásszerűen változnak a belső határfelületeken.

Izotróp vs. anizotróp rendszer: bizonyos fizikai mennyiségek értéke független vagy függ a rendszerben kiválasztott iránytól. Pl. mechanikában egy adott irányban ható erő hatására létrejövő deformáció.

Fázis: a rendszer azonos kémiai tulajdonságú részei. Pontosabban: rendszerünkben a belső határfelületekkel elválasztott homogén vagy inhomogén alrendszerek.

A termodinamikában foglalkozunk heterogén rendszerekkel, de a rendszert alkotó fázisok maguk homogén, izotróp fázisok. Fázisok számának jelölése:  $F$

Miből áll egy fázis? Kémiai komponensekből.

Komponensek száma ( $K$ ): egymástól kémiailag függetlenül létező anyagfajták száma.

Például vízben:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , 3 spéciesz, de 1 komponens!  
 $F=1$ ,  $K=1$

Már előre jelzem: a termodinamikában  $K$  és  $F$  kapcsolatba hozható az ún. Gibbs-féle fázisszabály segítségével:

$$Sz = K - F + 2$$

$Sz$ : a termodinamikai rendszer szabadsági fokainak száma. Jelentésével később megismerkedünk!

Összefoglalva a vizsgált rendszereink kiindulópontja: egyfázisú, egykomponensű, kémiaiilag inert, izotróp rendszert vizsgálunk, melynek felülete elhanyagolható a rendszer méreteihez képest, valamint a rendszerre nem hat külső tér (gravitációs vagy elektromágneses).



a TD formalizmusát ilyen egyszerű rendszereken dolgozzuk ki

Később a megkötéseket fokozatosan lazítjuk!

- több fázis (fázisegyensúly)
- több komponens (anyagátmeneti egyensúly)
- kémiai reakció (reakció egyensúly)
- a felület már nem elhanyagolható (felületi jelenségek, felületi feszültség)
- elektromos töltés is van jelen (elektrokémia)

## A RENDSZER KVANTITATÍV JELLEMZÉSE

A rendszerről történő információszerzés méréssel történik. A rendszer jellemzésére az „egyszerűen” mérhető, jól definiált fizikai mennyiségek alkalmasak.

Ilyen mennyiségek az ÁLLAPOTJELZŐK, melyek a rendszer makroszkopikus jellemzését adják.

Példák:

- $p$ : nyomás
- $V$ : térfogat
- $T$ : hőmérséklet (definíciója nem triviális!)
- $m$ : tömeg
- $n$ : anyagmennyiség
- $c_B, x_B, m_B$ : összetételi változók (több komponensű rendszerek)
- $q$ : elektromos töltés
- $\xi$ : reakciókoordináta
- $A$ : felület

Állapotjelzők közötti függvénykapcsolat neve:  
ÁLLAPOTEGYENLET.

Az állapotjelzők zömét korábbi tanulmányainkból már ismerjük.

- $p, m, V, (m/V=\rho), A$ : ismert
- $T$ : ismertnek látszik, de definiálnunk kell!
- $n$ : anyagmennyiség (vigyázat! A „mólszám” elnevezés helytelen!). Mértékegysége a mól, jele a mol.
- $x, c, m$ : móltört, mólkoncentráció vagy molaritás, molalitás
- $q$ : töltés, mértékegysége a C.
- $\xi$ : reakciókoordináta. Mértékegysége a mól, jele a mol.

A reakciókoordinátára szükségünk lesz a kémiai reakciók egyensúlyának tárgyalásánál, majd természetesen a reakciókinetikánál is.

1. Példa egy kémiai reakcióra:



2. Átrendezés a jobb oldalra:

$$0=4C-2A-3B$$

3. Általános alakban egy kémiai reakció általános egyenlete:

$$0 = \sum_i \nu_i M_i$$

$M_i$ : a reakcióban résztvevő  $i$ -ik kémiai spéciesz kémiai szimbóluma,  $\nu_i$ : az  $M_i$  kémiai spéciesz sztöchiometriai száma.

Előző példánkban:

$\nu_1=4$ ,  $M_1=C$ , termék, sztöchiometriai száma pozitív  
 $\nu_2=-2$ ,  $M_2=A$ , reaktáns, sztöchiometriai száma negatív  
 $\nu_3=-3$ ,  $M_3=B$ , reaktáns, sztöchiometriai száma negatív

4. Szükségünk van egy mennyiségre, mely a reakció előrehaladtát jelzi. Erre a célra az anyagmennyiség változása nem megfelelő.

Induljunk ki 2 mol A-ból és 3 mol B-ből. Azaz  $n_{A,0}=2$  mol,  $n_{B,0}=3$  mol

Reagáljon el 1 mol A!

$$\Delta n_A = n_A - n_{A,0} = -1 \text{ mol}$$

$$\Delta n_B = n_B - n_{B,0} = -1,5 \text{ mol}$$

$$\Delta n_C = n_C - n_{C,0} = 2 \text{ mol}$$

Három különböző érték!



5. Sokkal jobb a  $\Delta\xi = \Delta n_i / \nu_i$  mennyiség!

A-ra:  $\Delta\xi = -1 \text{ mol} / -2 = 0,5 \text{ mol}$

B-re:  $\Delta\xi = -1,5 \text{ mol} / -3 = 0,5 \text{ mol}$

C-re:  $\Delta\xi = +2 \text{ mol} / +4 = 0,5 \text{ mol}$

Mindhárom reakcióban résztvevő komponensre azonos értéket kapunk, mely jellemzi a reakció előrehaladtát!

6.  $\xi$ -t definiálhatjuk bármely „referencia” résztvevőre:

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i},$$

ahol

$n_{i,0}$  az i-ik kémiai szpeciesz kiindulási anyagmennyisége

$n_i$  az i-ik kémiai szpeciesz pillanatnyi anyagmennyisége

Állapotjelzők nem elégségesek a termodinamikai leíráshoz!

Ugyanis a termodinamika nemcsak egy bizonyos állapotjelzőkkel jellemzett állapot leírását adja meg, hanem azt is, hogy a rendszerben lesz-e (lehet-e) változás, mely az állapotjelzők megváltozásában jelentkezik.

Például lehet-e egy reaktorban adott kémiai komponensek elegyítése után kémiai reakció? Ha igen, milyen energiaváltozások történnek a rendszerben? Ezek a változások felhasználhatóak-e munka végzésére és hogyan?

Az ilyen kérdések megválaszolásához nem elégségesek az állapotjelzők! Új termodinamikai paraméterekre lesz szükségünk!

Egy ilyen mennyiséget máris bevezetünk! Ebből a mennyiségből indulunk ki, tanulmányozzuk, s vezetünk majd be számos új, hasznos mennyiséget.

Ez a BELSŐ ENERGIA, amit egyelőre ismertnek tételezünk fel. Jele  $U$ , mértékegysége Joule.  $U$  nem egyszerűen állapotjelző. Hogy pontosan mi, azt később derítjük ki!

Előbb csoportosítsuk termodinamikai állapotjelzőinket!

- extenzív mennyiségek: a rendszer méretétől függő, nem kiegyenlítő mennyiségek. Ilyenek:  $V, A, m, n, q, \xi, (+U!)$
- intenzív mennyiségek: a rendszer méretétől nem függenek, kiegyenlítő mennyiségek.

$c_B, x_B, m_B, p, T, \rho$  + moláris mennyiségek

Moláris mennyiségek = extenzív mennyiség/anyagmennyiség  
Jele általában  $X_m$ , ahol  $X$  az extenzív mennyiség jele, pl.  $V_m$ ,  
moláris térfogat. Kivétel a moláris tömeg. Jele:  $M$ .

- Kolligatív tulajdonságok: csak a rendszert alkotó anyagok  
anyagmennyiségétől függenek! Példa: fagyáspont-csökkenés,  
oszmózisnyomás.