

ÚJ VÁLTOZÓK A POTENCIÁLFÜGGVÉNYEKBE: AZ ANYAGMENNYISÉG

A KÉMIAI POTENCIÁL

Az elméletünket eddig egyszerű TD-i rendszerekre építettük fel!

Példa: a belső energia fundamentális egyenlete.

$$dU = TdS - pdV$$

Izolált rendszerre, $dU=0$, $dV=0$.

Ez azt jelenti, hogy $dS=0$? Csak egyensúlyi izolált rendszer létezik? Nem!

Lehetséges keveredés, fázisátalakulás vagy kémiai reakció! Valami tehát hiányzik az egyenletből ami az önként végbemenő változást hordozná!

Ugyanez a helyzet a szabadentalpiára vonatkozó fundamentális egyenlettel. (Ez már korábban is problematikus volt!)

A probléma oka: két változó valóban elegendő a rendszer leírásához? Ez csak olyan rendszerekre igaz, melyek összetétele rögzített. Vagyis az egyszerű TD-i rendszerekre!

Mi volt akkor ezen rendszerek vizsgálatának haszna?

- a) A munka és hő (vagy pontosabban T , p , V , S , stb. változtatása) hatásának kiszámítása, értelmezése.
- b) Az állapotfüggvények fogalmának (és az alapvető elvek) bevezetése!

Eljött az idő, hogy könnyítsünk a félév elején felállított követelményeken, melyeket az egyszerű TD-i rendszerek meghatározásához használtunk.

Jelölje n_1 a rendszerben található 1. anyag anyagmennyiségét, n_2 a 2. anyag anyagmennyiségét, stb. Ha ezek az anyagmennyiségek nem rögzítettek, hanem változhatnak, akkor a belső energia (vagy bármely más állapotfüggvény) függ az anyagmennyiségek aktuális értékétől.

$$U = U(S, T, n_1, n_2, \dots),$$

A belső energia teljes differenciálja

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i$$

Az első két differenciálhányados értelmezése (T és $-p$) nem változik, az anyagmennyiség szerinti differenciálhányadosok neve *kémiai potenciál*:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$$

Gibbs-féle definíció: ...

A kémiai potenciál *intenzív mennyiség*, mértékegysége $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. A kémiai potenciál függ az összes változótól, amitől U is függ.

Hány darab i -re van szükségünk?

A független kémiai komponensek száma szabja meg. Később ezt tárgyaljuk, ezért egyelőre elégséges, ha minden komponensre alkalmazzuk a megfelelő tagot!

Mi történik a fundamentális egyenlettel?

Állandó anyagmennyiség mellett, az utolsó tag nulla, ezért T és p definíciója nem változik (hiszen a parciális differenciálás is ezt írja elő)!

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \quad \text{és} \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i}$$

A fundamentális egyenlet így a kémiai potenciálok figyelembe vételével:

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

Hogyan értelmezhető a $\sum_i \mu_i dn_i$ tag?

Zárt rendszerekben: „kémiai” munka. Ha az anyagmennyiség változása, valamint az ezt kísérő hőcsere reverzibilis, akkor az egyenlet jobb oldalának első tagja a hővel egyezik meg. Így az első főtétel szerint a jobb oldal maradék két tagja a munkával azonosítható!

Vigyázat! Ha anyagcsere is van a rendszerben, akkor a hő és munka fogalma már nem definiálható pontosan.

Hasonlóan írható a szabadentalpiára:

$$G=G(T, p, n_1, n_2, \dots),$$

Teljes differenciálja

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

Az első két differenciálhányados értelmezése ($-S$ és V) nem változik, az anyagmennyiség szerinti differenciálhányadosok neve *kémiai potenciál*:

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

Így

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

Könnyen belátható, hogy a kétféle kémiai potenciál definíció azonos! Otthon: adjunk $d(pV-TS)$ -t dU egyenletének mindkét oldalához, s láthatjuk, hogy a dG -re vonatkozó egyenlethez jutunk!

Ugyanez a tag jelenik meg egyébként az entalpia és a szabadenergia fundamentális egyenletében.

A kémiai potenciál a parciális moláris mennyiségek tipikus képviselője, parciális moláris szabadentalpiának is nevezhető!

Parciális moláris mennyiségek: anyagmennyiség szerinti parciális differenciálhányadosok, állandó T , p és n_i mellett. Pontosítás később!

Hasonlítsuk össze a kémiai potenciált (a parciális moláris szabadentalpiát) a moláris szabadentalpiával!

A moláris szabadentalpia egyetlen kémiai komponensre:

$$G_m = \frac{G}{n}$$

Egykomponensű rendszerre a kémiai potenciál és a moláris szabadentalpia megegyeznek, többkomponensű rendszerben azonban általában eltérőek!

AZ ANYAGMENNYISÉG VÁLTOZÁSA ÉS A FUNDAMENTÁLIS EGYENLETEK

Írjuk fel az entrópiára vonatkozó fundamentális egyenletünk:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i .$$

A II. főtételeből tudjuk, hogy $0 \leq dS$, ha V és U állandó. Az egyenlet alakja így

$$0 \leq dS = - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i .$$

Azaz, ha nincs hőátadás, vagy munkavégzés, akkor az irreverzibilitás forrása csak az anyagmennyiség irreverzibilis megváltozása (pl. kémiai reakció) lehet!

$$0 \geq \sum_i \mu_i dn_i$$

Az egyenlőtlenség az irreverzibilis folyamatra, az egyenlőség a reverzibilis folyamatra áll.

Térjünk vissza a belső energia egyenletéhez állandó S és V mellett (nincs egyéb munka):

$$dU = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0$$

De hasonlóan kapjuk állandó S és p mellett (ha nincs egyéb munka):

$$dH = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0 ,$$

állandó T és V mellett (ha nincs egyéb munka):

$$dA = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0$$

állandó T és p mellett (ha nincs egyéb munka):

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0$$

Azaz megtaláltuk a korrekt formát az önként lejátszódás kritériumára!
Az egyenletek közül a két legutolsó jelentősége a legnagyobb!

Ne felejtjük el azt sem, hogy ha lehetséges térfogati és egyéb munka az utolsó két egyenlet leírta változás során, akkor (véges változásokra)

$$\Delta A \leq w \quad \text{és} \quad \Delta G \leq w_{\text{egyéb}}$$

Reverzibilitás vs. irreverzibilitás: még egyszer

Irreverzibilis folyamatok: vissza nem fordítható folyamatok (entrópia kreálódik)

Reverzibilis folyamatok: visszafordítható folyamatok (az entrópia változása nullához tart) – mechanikai munka és hő esetén egyensúlyi (kvázi-egyensúlyi) állapotok sorozatán keresztül zajlik a folyamat.

Mechanikai munka és hő esetén ez közelítőleg szabályozható!

Kémiai reakció esetén már nehezebb, néhány esetben (pl. galvánelemek esetén) megvalósítható a közel-reverzibilis működés.

Egyensúly: a fenti kritérium-egyenletek leírják a folyamatok egyensúlyának feltételeit is. A spontán lejátszódó (irreverzibilis) folyamat az egyensúlyi állapot eléréséig játszódik le. Ekkor az entrópia maximális (elszigetelt rendszerben), a belső energia minimális (állandó S és V mellett), stb. ...

Az irreverzibilis úton elérhető egyensúlyi állapot elvileg reverzibilis úton is elérhető! A folyamat gyakorlati kivitelezhetősége már más kérdés ...

Ismételjük meg a táblázatunk!

Természetes változók, fundamentális egyenletek, spontán lejátszódó folyamatok kritériuma

Belső energia	$U(S, V, n_1, n_2, \dots)$	$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$	$dU_{S, V, n_i} \leq 0$
Entalpia	$H(S, p, n_1, n_2, \dots)$	$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$	$dH_{S, p, n_i} \leq 0$
Szabadenergia	$A(T, V, n_1, n_2, \dots)$	$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$	$dA_{T, V, n_i} \leq 0$
Szabadentalpia	$G(T, p, n_1, n_2, \dots)$	$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$	$dG_{T, p, n_i} \leq 0$
Entrópia	$S(U, V, n_1, n_2, \dots)$	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dn_i$	$0 \leq dS_{U, V, n_i}$

AZ EGYENSÚLY FELTÉTELE INTENZÍV PARAMÉTEREKKEL

Az egyensúly feltételét extenzív paraméterekkel kifejezve már láttuk!

Termikus egyensúly

Már láttuk ...

Vegyünk két TD-i rendszert (α és β), helyezzük őket tartályba úgy, hogy a két tartály diabotikus falon keresztül érintkezik. Az egyensúly feltétele:

$$T_\alpha = T_\beta$$

Ez a termikus egyensúly termodinamikai feltétele!

Mechanikai egyensúly

Vegyünk két TD-i rendszert (α és β), helyezzük őket merev falú tartályba, úgy hogy a két tartály érintkezik, állandó T -n. Egyensúlyban a rendszer szabadenergiája:

$$dA_\alpha + dA_\beta = 0$$

Változtassuk az egyik tartály térfogatát a másik térfogatának kárára!
Ekkor:

$$dA_\alpha = -p_\alpha dV_\alpha$$

$$dA_\beta = -p_\beta dV_\beta$$

Mivel a teljes térfogat állandó $dV_\alpha = -dV_\beta$. Ezért az egyensúlyi egyenlet a következő alakba írható:

$$(p_\alpha - p_\beta)dV_\beta = 0$$

Az egyensúly természetesen csak a $p_\alpha = p_\beta$ esetben teljesül!

Ez a mechanikai egyensúly termodinamikai feltétele!

Anyagátmeneti egyensúly

Legyen két fázisunk a rendszerben (α és β), s legyen $dn_{i\beta}$ az i anyag azon infinitezimális anyagmennyisége, mely átmegy a β fázisból az α fázisba. Azt tudjuk, hogy $dn_{i\alpha} = -dn_{i\beta}$.

Szintén láttuk, hogy állandó T és p mellett (ha nincs egyéb munka):

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0,$$

azaz (mivel minden más $dn=0$)

$$dG = (\mu_{i\beta} - \mu_{i\alpha}) dn_{i\beta} \leq 0.$$

Tehát $dn_{i\beta}$ és a kémiai potenciálok különbségének ellenkező az előjele. Ebből az következik, hogy a kémiai potenciál alacsonyabb az α fázisban. Általában, minden anyag az alacsonyabb kémiai potenciálú helyre igyekszik!

Egyensúlyban:

$$(\mu_{i\beta} - \mu_{i\alpha}) dn_{i\beta} = 0,$$

azaz

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}.$$

Ez az anyagátmeneti egyensúly termodinamikai feltétele!

Kémiai reakciók egyensúlya

Vizsgáljuk az alábbi általánosított reakcióegyenlettel leírt kémiai reakciót állandó T és p mellett:

$$0 = \sum_B \nu_B B .$$

A TD-i rendszer szabadentalpia változása:

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B \leq 0 .$$

A kémiai reakció viszont kényszerfeltételként jelenik meg, ezt a reakcióextenzitás bevezetésével vehetjük figyelembe!

Emlékezzünk:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

Ebből kifejezve az anyagmennyiség megváltozását

$$\nu_B d\xi = dn_B ,$$

majd behelyettesítve a szabadentalpia megváltozását leíró egyenlőtlenségbe:

$$dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \leq 0 .$$

Az egyenlet mindkét oldalát elosztva a reakcióextenzitás kis infinitezimális megváltozásával kapjuk meg egy kémiai reakció spontán lejátszódásának, vagy az egyensúly elérésének feltételét:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0$$

Az egyenlet bal oldalán álló mennyiséget a reakció szabadentalpia változásának nevezzük:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} .$$

A reakció szabadentalpia változása intenzív mennyiség, mértékegysége $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Megjegyezzük, hogy a fenti eljáráshoz hasonlóan definiálhatunk egy sor mennyiséget.

A reakció entalpiaváltozása:

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B h_B ,$$

ahol a parciális moláris entalpia:

$$h_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_i} .$$

A reakció entrópiaváltozása:

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B s_B ,$$

ahol a parciális moláris entrópia:

$$s_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_i} .$$

A reakció térfogatváltozása:

$$\Delta_r V = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B v_B ,$$

ahol a parciális moláris térfogat:

$$v_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_i} .$$

Ne felejtsük el megtenni az összehasonlítást a standard reakcióentalpiával, stb.!

Gibbs-Helmholtz összefüggés kémiai reakciókra

A reakció szabadentalpia változásra:

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

Standard reakció szabadentalpia változásra:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ + T\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T}\right)_p$$

A reakció szabadenergia változásra:

$$\Delta_r A = \Delta_r U - T\Delta_r S = \Delta_r U + T\left(\frac{\partial \Delta_r A}{\partial T}\right)_p$$

Standard reakció szabadenergia változásra:

$$\Delta_r A^\circ = \Delta_r U^\circ - T\Delta_r S^\circ = \Delta_r U^\circ + T\left(\frac{\partial \Delta_r A^\circ}{\partial T}\right)_p$$

A TERMODINAMIKA III. FŐTÉTELE

Tapasztalati törvény, az entrópia abszolút értékére!

Nernst-féle hőtétele: bármely izoterm fizikai folyamatot vagy kémiai reakciót kísérő entrópiaváltozás nullához tart, ha a hőmérséklet a 0 K-hez tart.

Tapasztalati bizonyíték a ortorombos kén→monoklin kén fázisátalakulás (ld. Atkins könyv).

Ha $T=0$ K-en nullának vesszük a tökéletes kristályos elemek entrópiáját, akkor a Nernst-tételből következik, hogy valamennyi tökéletes kristályos vegyületnek nulla az entrópiája 0 K-en.

Ebből alternatív megfogalmazás:

Ha minden elem entrópiáját $T = 0$ hőmérsékleten stabil állapotában nullának veszem, akkor minden anyagnak pozitív lesz az entrópiája, ami $T=0$ -n nullává válhat, és biztosan nulla is lesz valamennyi tökéletes kristályos anyagra.