

ÚJABB ÁLLAPOTFÜGGVÉNYEK: AZ ENTALPIA ÉS A HŐKAPACITÁSOK

I. főtétel:

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

Definiáljunk egy új állapotfüggvényt (egy állapotfüggvény és állapotjelzők segítségével):

$$H = U + pV$$

H : entalpia, mértékegysége: J.

Mire jó ez nekünk? Helyettesítsük be H definiáló egyenletét az I. főtételbe:

$$dU = dH - d(pV) = dH - p dV - V dp = -p dV + \delta w_{\text{egyéb}} + \delta q$$

Így:

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

Állandó nyomáson ($dp=0$), ha nincs egyéb munka, az entalpia megváltozása egyenlő a rendszerrel közölt (vagy attól elvont) hővel.

Ezért, az állandó nyomáson lejátszódó folyamatokra H bevezetése nagyon kényelmes!

Ne feledjük!

Állandó térfogaton ($dV=0$), ha nincs egyéb munka, a belső energia megváltozása egyenlő a rendszerrel közölt (vagy attól elvont) hővel.

AZ ENTALPIA (déjà-vu)

→ extenzív mennyiség

→ intenzív mennyiség: moláris entalpia

Emlékszünk még? $I_3=f(I_1, I_2)$

Emlékszünk még? TD-i rendszerek jellemzése állapotjelzőkkel

+ kell még valami az új típusú kérdésekhez:

állapotfüggvények, pl. belső energia, U , entalpia, H

→ állapotfüggvény (potenciálfüggvény) – egyszerű TD-i rendszerekre:

$$H=H(V, T, n) \text{ vagy } H=H(p, T, n), \text{ vagy } H=H(p, V, n)$$

→ melyik függvénykapcsolatot választjuk?

→ amelyik valamilyen szempontból kényelmes ...

→ az entalpia teljes differenciálja a második függvényre:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{p,T} dn$$

Ez a forma kedvezőnek néz ki, de lesz még más használható alak is!

→ a teljes differenciál egyszerűsödik bizonyos változók állandó értéken tartásával. Ha például az anyagmennyiség és a hőmérséklet is állandó ($dn=0$, $dT=0$), akkor:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,n} dp$$

→ állapotfüggvény (potenciálfüggvény) – bonyolultabb TD-i rendszerekre:

$$H=H(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots, A, q, \xi)$$

$$\begin{aligned} dH = & \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, A, q, \xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots, A, q, \xi} dT \\ & + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2, n_3, \dots, A, q, \xi} dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1, n_3, \dots, A, q, \xi} dn_2 + \dots \\ & + \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, q, \xi} dA + \left(\frac{\partial H}{\partial q} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, A, \xi} dq \\ & + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, A, q} d\xi \end{aligned}$$

→ Milyen változásokat (folyamatokat) vizsgálunk majd:

- mechanikai folyamatok (térfogat, felület változtatása)
- termális folyamatok
- anyagmennyiség változtatása (pl. fázisátmenet: olvadás, párolgás ...)
- elektromos töltés mennyiségének változtatása
- kémiai reakció (H függ ξ -től is)

BELSŐ ENERGIA ÉS ENTALPIA KÜLÖNBSÉGEK MÉRÉSE: KALORIMETRIA

Ha a térfogat állandó és nincs egyéb munka, akkor véges folyamatra:

$$\Delta U = q_V$$

Ha a nyomás állandó és nincs egyéb munka, akkor véges folyamatra:

$$\Delta H = q_p$$

q mérése (állandó V , vagy állandó p mellett) lehetőséget ad a belső energia, vagy az entalpia megváltozásának mérésére.

A hő mérésének technikája: kalorimetria. Eszközei a kaloriméterek.

Kalorimetriában (anizoterm kalorimetriában) a közvetlenül mért hőmérséklet-különbségből következtetünk a hőre egy arányossági tényező, a hőkapacitás segítségével.

$$q = C\Delta T$$

vagy differenciális formában

$$\frac{dq}{dT} = C$$

Azonban q útfüggvény, ezért a fenti C is az. Azonban, ha megfelelően rögzítjük a hő felvételének (leadásának) „útvonalát” nemcsak egyszerűen egy állapotfüggvényhez jutunk, hanem egy-egy fontos összefüggéshez is a belső energiára és az entalpiára!

HŐKAPACITÁSOK

Definíció:

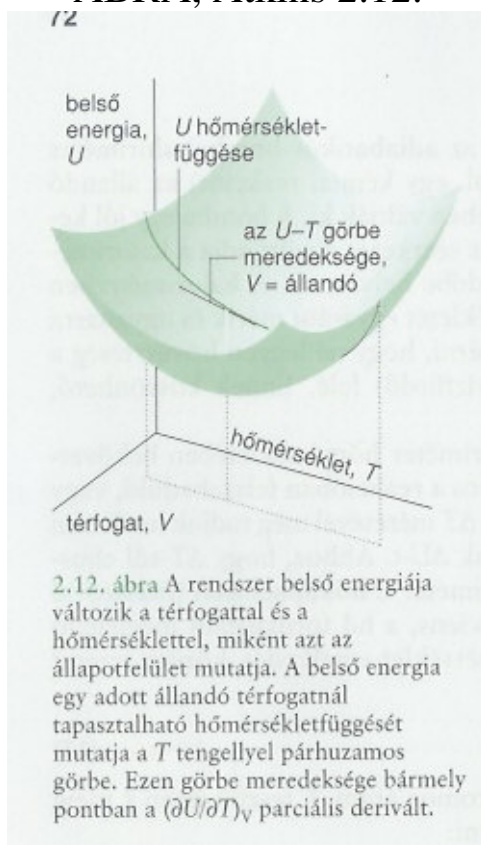
az állandó térfogatú hőkapacitás:

$$C_v = \frac{dq_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

vagy

$$dU = C_v dT \quad (\text{állandó } V\text{-n})$$

ÁBRA, Atkins 2.12.



az állandó nyomású hőkapacitás:

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

vagy

$$dH = C_p dT \quad (\text{állandó } p\text{-n})$$

Az ilyen módon definiált hőkapacitások már használhatók kalorimetriás mérésekben. Ha a hőkapacitások hőmérsékletfüggését elhanyagoljuk (kis hőmérséklet intervallumban), akkor véges változások formájában is felírhatók az egyenletek:

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad (\text{állandó } V\text{-n})$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (\text{állandó } p\text{-n})$$

C_V és C_p extenzív mennyiségek. Mértékegységük: $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Definiálhatók a moláris hőkapacitások is (intenzív mennyiségek).

Mértékegységük: $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Definiálhatók az egységnyi tömegre jutó hőkapacitások, a fajlagos hőkapacitások is (intenzív mennyiségek). Mértékegységük: $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

Általában C_V és C_p különbözik egymástól. Kapcsolatukat rövidesen tisztázzuk.

Előljáróban ideális gázokra: $C_p - C_V = nR$

$C_{V,m}$ és $C_{p,m}$ hőmérséklet-függése empirikus hatványsorok formájában írható fel, például:

$$C_{p,m} = a + bT + c/T^2 + dT^3 + \dots$$

ahol a, b, c, \dots empirikus paraméterek. (A T -függést majd megvizsgáljuk mikroszkópikus szempontból is ...)

A belső energia és az entalpia hőmérsékletfüggése állandó térfogaton és nyomáson

Infinitezimális formában:

$$dU = C_v dT \quad (\text{állandó } V\text{-n})$$

$$dH = C_p dT \quad (\text{állandó } p\text{-n})$$

Véges változásokra:

$$\int_{U(T_1)}^{U(T_2)} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (\text{állandó } V\text{-n})$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\text{állandó } p\text{-n})$$

Integrálás után:

$$U(T_2) - U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (\text{állandó } V\text{-n})$$

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\text{állandó } p\text{-n})$$

Ha a hőkapacitások hőmérsékletfüggését elhanyagoljuk (szűk hőmérsékleti intervallumban):

$$U(T_2) - U(T_1) = C_v (T_2 - T_1) \quad (\text{állandó } V\text{-n})$$

$$H(T_2) - H(T_1) = C_p (T_2 - T_1) \quad (\text{állandó } p\text{-n})$$

Egyéb esetekben a hőkapacitások hatványsorait integrálni kell!