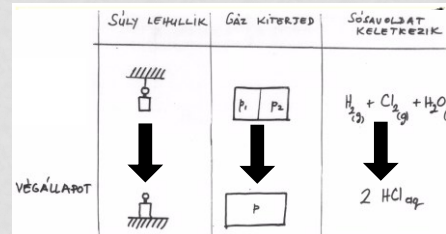


A TERMODINAMIKA MÁSODIK FŐTÉTELE

- I. A II. főtétel néhány megfogalmazása.
- II. Az entrópia termodinamikai és statisztikus definíciója. Entrópiatétel.
- III. A rendszer, a környezet és ezek együttes entrópiájának változása tökéletes gázok reverzibilis és irreverzibilis izoterm expanziója során.
- IV. Az entrópia változása néhány fontos folyamatban
- V. A hő átalakítása munkává: a Carnot-ciklus lényege és a hatásfok fogalma.
- VI. Hőerőgépek, hűtőgépek és hőszivattyúk működésének lényege.

I. A II. FŐTÉTEL NÉHÁNY MEGFOGALMAZÁSA

- Előzmény: néhány általános tapasztalat
 - Adott körülmények között csak egyetlen önkéntes (spontán) folyamatirány létezik.



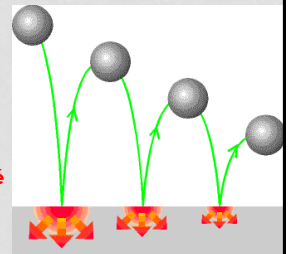
I. A II. FŐTÉTEL NÉHÁNY MEGFOGALMAZÁSA

- Előzmény: néhány általános tapasztalat
 - **A hő csak magasabb hőmérsékletű testről megy át önként hidegebbre, fordítva nem.**
 - **Csak önként végbemenő folyamat végez munkát.**
 - Fordított irányú folyamat munkabefektetés és/vagy hőközlés árán valósíthatók meg.
 - Nincs olyan folyamat, melyben a hő teljes egészében munkává alakul, miközben más változás nem következik be.
 - Másképpen: másodfajú perpetuum mobile nem szerkeszthető.

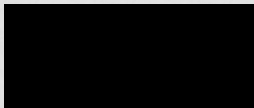
I. A II. FŐTÉTEL NÉHÁNY MEGFOGALMAZÁSA

- Környezet energiaváltozása + rendszer energiavált. = 0
- **Mi határozza meg az önként végbemenő (spontán) folyamat irányát?**

- NEM az izolált rendszer teljes energiája, mivel az energia állandó!
- A spontán változások mindig együtt járnak azzal, hogy **az energia mind rendezetlenebbé válik, mind szélesebb körben szétszóródik (disszipálódik).**



I. A II. FŐTÉTEL NÉHÁNY MEGFOGALMAZÁSA



Entrópia:

- Új fogalom:
- „anyagok rendszereinek molekuláris rendezetlensége” (Rudolf Clausius)
- Görög: τροπή = „változástartalom”

I. A II. FŐTÉTEL NÉHÁNY MEGFOGALMAZÁSA

- Egy **izolált rendszer entrópiája** valamely önként lejátszódó folyamatban **nő**: $\Delta S_{\text{tot}} > 0$.
- Önként lezajló folyamatok esetén az **izolált rendszer entrópiája nem csökkenhet**. A valóságos folyamatok irreverzibilisek, ezekben az entrópia csak növekedhet.
- Egyensúlyi állapotban a globálisan izolált rendszer entrópiája maximális. Ez az **entrópiamaximum elve**.

- **Spontán folyamat:** adott körülmények között magától, külső behatás nélkül végbemegy. Pl.:
 - meleg test lehűl (hőátmenet nagy T -ről kis T -re),
 - a réz(II)-szulfát oldatból a réz a cinkrúdra kiválik,
 - $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$ önként végbemegy.
- **Megfelelő körülmények (gőzgép, galvánelem stb.) között a spontán folyamatok munkát végeznek!**
- **Az ellenkező irányú – nem spontán – folyamat energiabefektetéssel (hőközléssel, munkavégzéssel) kikényszeríthető:**
 - a test munkavégzéssel vagy hőközléssel ismét felmelegíthető,
 - a cinkrúdra kivált réz onnan „leelektrolizálható”,
 - A HCl hő- vagy elektromos energiával felbontható.

7

II. AZ ENTRÓPIA TERMODINAMIKAI ÉS STATISZTIKUS DEFINÍCIÓJA

- A **klasszikus (fenomenologikus) termodinamikában** dS a reverzibilis hőcsere és hőmérsékletének hányadosa
 - infinitezimális: $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$
 - ill. véges változásban: $\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$
- A **statistikus termodinamikában: $S = k \ln W$** ahol W a termodinamikai valószínűség.

8

II. AZ ENTRÓPIA TERMODINAMIKAI ÉS STATISZTIKUS DEFINÍCIÓJA

- **Az entrópiáról:**
 - **Állapotfüggvény:** értéke csak a rendszer kezdeti és végállapotától függ, és független az úttól.
 - **Extenzív** mennyiség: értéke az anyagmennyiséggel arányos, mértékegysége: $J K^{-1}$ (Clausius)
 - Az 1 mol anyagmennyiségre vonatkoztatott **moláris entrópia** már **intenzív** mennyiség, mértékegysége: $J K^{-1} mol^{-1}$.

9

II. AZ ENTRÓPIA TERMODINAMIKAI ÉS STATISZTIKUS DEFINÍCIÓJA

- **Mint a többi termodinamikai függvény (U, H) esetén, az entrópiára (S) is érvényes:**
 - Entrópiaváltozás kísér minden folyamatot, fizikai-kémiai változást (pl. párolgási, reakcióentrópia).
 - Az entrópia állapotfüggvény jellegéből következik, hogy reverzibilis körfolyamatban az entrópiaváltozás értéke 0:

$$\oint dS = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

10

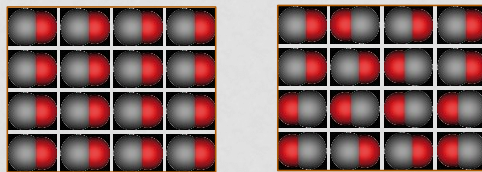
II. AZ ENTRÓPIA TERMODINAMIKAI ÉS STATISZTIKUS DEFINÍCIÓJA

- Az **entrópia statisztikus értelmezéséhez:** (Ludwig Boltzmann (1844-1906))

k : **Boltzmann-állandó**
 W : **termodinamikai valószínűség** (az adott makroállapothoz rendelhető mikroállapotok száma)



II. AZ ENTRÓPIA TERMODINAMIKAI ÉS STATISZTIKUS DEFINÍCIÓJA



$$S = 0$$

$$S = N \cdot k \cdot \ln 2$$

12

II. AZ ENTRÓPIA TERMODINAMIKAI ÉS STATISZTIKUS DEFINÍCIÓJA

- A **klasszikus (formális) termodinamika** szerint a spontán folyamatokban mindig nő az entrópia. Elvileg sincs kivétel.
- A **statistikus termodinamika** elvileg megengedi az entrópia csökkenéssel járó folyamatokat is: ennek valószínűsége azonban valós (makroszkopikus) rendszerekben mérhetetlenül kicsi.

13

III. A RENDSZER, A KÖRNYEZET ÉS EZEK EGYÜTTES ENTRÓPIÁJÁNAK VÁLTOZÁSA

- A **II. főtétele** izolált (elszigetelt) rendszerre vonatkozik.
- A **gyakorlatban** a legtöbb vizsgált rendszer a környezetével termikusan és/vagy mechanikusan érintkezik.
- Ilyenkor bármilyen változás mind a rendszerben (dS), mind annak környezetében (dS_{sur} vagy dS') entrópiaváltozást eredményez.

14

III. A RENDSZER, A KÖRNYEZET ÉS EZEK EGYÜTTES ENTRÓPIÁJÁNAK VÁLTOZÁSA

A Clausius-féle egyenlőtlenség:

- A valóságos folyamatokban az entrópia jobban növekszik, mint a hőcseréből számított entrópia: $dS \geq dq/T$, azaz $dS - (dq/T) \geq 0$.
- A $>$ jel a valóságos, **irreverzibilis**,
- az $=$ jel a **reverzibilis** folyamatokra vonatkozik.



IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

- Entrópiaváltozás **spontán hőcserében**
- Entrópiaváltozás **adiabatikus folyamatokban**
- Az entrópia változása a **térfogattal**: a tökéletes gáz izoterm kiterjedése
- Entrópiaváltozás **fázisátmenetben** – az átmenet (pl. olvadás, forrás) hőmérsékletén
- Az entrópia változása a **hőmérséklettel**

16

IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

a) Spontán hőcsere

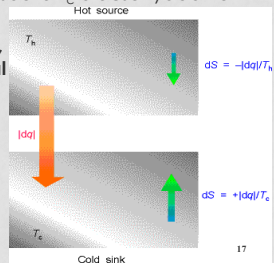
- A dq hőmennyiség formájában energia jut a T_h magasabb hőmérsékletű hőforrásból a T_c alacsonyabb hőmérsékletű hőgőjtőbe.

- A $|dq|$ távozik a hőforrásból, ezért entrópiája $-|dq|/T_h$ -val csökken.

- A $|dq|$ hőmennyiség a hideg hőgőjtőbe jutva $+|dq|/T_c$ entrópiánövekedést okoz.

- A teljes entrópiaváltozás:

$$dS = \frac{|dq|}{T_c} - \frac{|dq|}{T_h} = |dq| \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right)$$



17

IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

b) adiabaticus folyamatokban (itt nincs hőcsere)

- Adiabaticus **reverzibilis** folyamatokban az entrópia változatlan, ekkor ugyanis $q = 0$, így $\Delta S = q_{\text{rev}}/T = 0$. Ezek az **izentrópiikus** folyamatok.

- Az adiabaticus spontán változás során nem jut hő a környezetbe, ezért a környezet entrópiája állandó marad, azaz $dS_{\text{sur}} = 0$.

- A rendszer és környezete együttes entrópiaváltozása teljesíti a $dS_{\text{tot}} \geq 0$ feltételt.

18

IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

c) Entrópiaváltozás izoterm folyamatokban: a tökéletes gáz kiterjedése (expanziója)

- Ha a rendszerben a tökéletes gáz reverzibilis izoterm kiterjedése megy végbe, akkor $dq = -dw$ (mivel $dU = 0$).
- A rendszer két állapota közötti entrópiakülönbség kiszámítása:
 - kell találnunk egy reverzibilis utat (hőfelvétel és munkavégzés is van):
- majd minden egyes lépésben integrálni kell a felvett hő és a hőfelvétel hőmérsékletének hányadosát.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

19

IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

d) Fázisátalakulás entrópiája – a fázisátalakulás T-én

- Olvadáskor/fagyáskor vagy forráskor/ lecsapódáskor a molekuláris rendezettségben jelentős változás következik be, így feltételezhető az entrópia jelentős megváltozása.
 - **Olvadás:** a rendezett állapotú szilárd szerkezet átalakul egy rendezetlenebb folyadékállapottá. S nő!
 - **Párolgás:** a kis térfogatot elfoglaló kondenzált fázis nagy térfogatot kitöltő gázzá alakul, így a rendszer entrópiája jelentős mértékben megnő.

$$\Delta_{trs} S = \frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

20

IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

d) Fázisátalakulás entrópiája – a fázisátalakulás T-én

- A **fagyás, kondenzálás exoterm** ($\Delta_{trs} H < 0$), így a fázisátmenet entrópiaváltozása negatív. Az entrópia-csökkenés összhangban van azzal, hogy a folyadék \rightarrow szilárd alakulásakor a rendszer rendezettebbé válik.
- **Olvadás, párolgás endoterm** ($\Delta_{trs} H > 0$), így a fázisátalakulás entrópiaváltozása pozitív. A rendszer rendezetlenebb lesz. Az endoterm folyamatokban a rendszer entrópiája nő.

- **Trouton-szabály** (tapasztalat): sok folyadék standard párolgási entrópiája közel azonos, kb. $+85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Az eltérések molekuláris szemléletben értelmezhetők. ²¹

IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

Table 4.2 Standard entropies of vaporization of liquids at their normal boiling point

	$\Delta_{vap} H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$T_b / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{vap} S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
Benzene	30.8	80.1	+87.2
Carbon disulfide	26.74	46.25	+83.7
Carbon tetrachloride	30.00	76.7	+85.8
Cyclohexane	30.1	80.7	+85.1
Decane	38.75	174	+86.7
Dimethyl ether	21.51	-23	+86
Ethanol	38.6	78.3	+110.0
Hydrogen sulfide	18.7	-60.4	+87.9
Mercury	59.3	356.6	+94.2
Methane	8.18	-161.5	+73.2
Methanol	35.21	65.0	+104.1
Water	40.7	100.0	+109.1

Data: JL

- **Trouton-szabály** (tapasztalat): sok folyadék standard párolgási entrópiája közel azonos, kb. $+85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Az eltérések molekuláris szemléletben értelmezhetők. ²²

IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

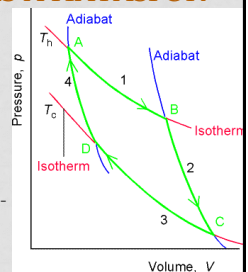
e) Az entrópia változása a hőmérséklettel

- A **III. főtétele** keretében fogjuk tárgyalni. – Nő!

23

V. A HŐ ÁTALAKÍTÁSA MUNKÁVÁ. A CARNOT-CIKLUS ÉS A HATÁSFOK

1. **(A \rightarrow B) Izoterm** reverzibilis kiterjedés T_h hőmérsékleten: a **rendszer munkát végez és hőt vesz fel**.
2. **(B \rightarrow C) Adiabatus** reverzibilis kiterjedés, lehűlés T_h -ről T_c -re: a **rendszer munkát végez, de hőcsere nincs**.
3. **(C \rightarrow D) Izoterm** reverzibilis összenyomás T_c -n: a **rendszeren munkát végzünk és a rendszer hőt ad le**.
4. **(D \rightarrow A) Adiabatus** reverzibilis összenyomás: a **rendszeren munkát végzünk, hőcsere nincs**. A rendszerre melegszik, visszajut kiindulási állapotába: $T_c \rightarrow T_h$.



24

V. A HŐ ÁTALAKÍTÁSA MUNKÁVÁ. A CARNOT-CIKLUS ÉS A HATÁSFOK

Hatásfok a Carnot-körfolyamatban:

- A hatásfok (ε): a termelt munka (azaz a $q_h - q_c$) és a felvett hő (q_h) hányadosa:

$$\varepsilon = \frac{q_h - q_c}{q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

- ε annál nagyobb, minél kisebb T_c és minél nagyobb T_h
- ε maximumot ($=1$) ér el, ha $T_c \rightarrow 0$, vagy $T_h \rightarrow \infty$.
[Ez a valóságban sohasem következhet be.]

25

VI. HŐERŐGÉPEK, HŰTŐGÉPEK ÉS HŐSZIVATTYÚK MŰKÖDÉSÉNEK LÉNYEGE

- Hőerőgép:** **termikus energiát** (égéshőt) alakít át **mechanikai munkává**. Klasszikus esete a gőzgép (Watts gőzgépe az ipari forradalom kezdetét jelenti), majd a belső égésű motor, gőzturbina, gázturbina.
 - A gőzgépben munkát a magas hőmérsékleten kiterjedő gáz végzi egy dugattyúban, ciklusosan.
 - Ebben az elrendezésben a tüzelőanyag (szén, olaj, gáz, fa, benzin stb.) hőjéből munkát nyerünk.

26

VI. HŐERŐGÉPEK, HŰTŐGÉPEK ÉS HŐSZIVATTYÚK MŰKÖDÉSÉNEK LÉNYEGE

- Hűtőgép:** **munka befektetésével hőt von ki** a rendszerből (a hűtőtérből) és ad le magasabb hőmérsékletű helyen (a helyiségben), s ezzel hűti a rendszert (a hűtőteret).
 - Itt (elektromos) munka befektetése révén a kívánt helyen (a hűtőszekrény belsejében) hűtünk (és pl. a szobában egy kicsit fűtünk, de ez nem jelentős).
 - A teljesítménytényező számítása:

$$c^o = \frac{|q_c|}{|w|} = \frac{|q_c|}{|q_h| - |q_c|} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

27

VI. HŐERŐGÉPEK, HŰTŐGÉPEK ÉS HŐSZIVATTYÚK MŰKÖDÉSÉNEK LÉNYEGE

- Hőszivattyú:** **munka befektetésével hőt von ki** egy nagy hőtartályból (pl. talaj, tó, levegő) és visz át egy másik helyre (lakás), amelyet ezzel fűt.
 - (Elektromos) munka befektetése révén fűtünk a kívánt helyen.
 - Az „ellenoldali” hűtés a nagy hőtartályban, (pl. a tóban, talajban) csak jelentéktelen hőmérséklet-csökkenést okoz.

28

A TERMODINAMIKA III. FŐTÉTELE

- A harmadik főtétele néhány megfogalmazása
- Az entrópia változása a hőmérséklettel
- Az entrópia abszolút és standard értéke
- Standard reakcióentrópia



Walther Hermann Nernst (1864-1941)
német fizikai kémikus
1920: Nobel-díj termokémiai kutatásokért
1899: MTA tiszteleti tagja

29

I. A III. FŐTÉTEL NÉHÁNY MEGFOGALMAZÁSA

- Minden elem entrópiája stabilis állapotában $T = 0$ K-en nulla. A vegyületek entrópiája is nulla $T = 0$ K-en, ha tökéletes kristályt alkotnak. Így minden anyag entrópiája pozitív és meghatározható érték.
- Nernst-féle hőtétel:** Bármely fizikai vagy kémiai átalakulást kísérő entrópiaváltozás nullához tart, ha a hőmérséklet nullához tart: $\Delta S \rightarrow 0$, ha $T \rightarrow 0$.
- A statisztikus termodinamika megfogalmazása: Tökéletes kristályos anyagra (ahol $W_0 = 1$): $S_0 = k \ln W_0 = 0$.

30

II. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA A HŐMÉRSÉKLETTEL

- Hőközlés hatására
 - a testek **hőmérséklete emelkedik**,
 - bizonyos, jól definiált hőmérsékleten **fázisátalakulás (olvadás, forrás) következnek be**.
- Az entrópia $dS = dq_{rev}/T$ definíciójából adódik, hogy
 - T növelésével egy test entrópiája is növekszik, és
 - fázisátalakuláskor is változik a rendszer entrópiája.

31

II. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA A HŐMÉRSÉKLETTEL

A hőmérséklet emelkedések:

- A T_i hőmérsékletű rendszer entrópiáját a kezdeti T_i hőmérsékletű $S(T_i)$ entrópia, valamint a q_{rev} felvett hő ismeretében lehet kiszámítani:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{rev}}{T} \quad S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{rev}}{T}$$

- A dq_{rev} -t lehet (és célszerű) a jól mérhető és széles T -tartományokban pontosan ismert C_p hőkapacitás értékek alapján a $dq_{rev} = C_p dT$ értékkel helyettesíteni:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T}$$

32

II. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA A HŐMÉRSÉKLETTEL

Fázisátalakuláskor:

- A fázisátalakulással járó entrópiaváltozás számítása és mérése egyszerű, mivel ez a folyamat állandó T -n megy végbe:

$$\Delta_{fus} S = \frac{\Delta_{fus} H}{T_{fus}}$$

Összesítve minden **halmazállapotra** és **fázisátalakulásra**:

$$S(T_f) = S(0) + \int_0^{T_p} \frac{C_p(s) dT}{T} + \frac{\Delta_{fus} H}{T_p} + \int_{T_p}^{T_{sp}} \frac{C_p(l) dT}{T} + \frac{\Delta_{vap} H}{T_{sp}} + \int_{T_{sp}}^{T_f} \frac{C_p(g) dT}{T}$$

33

A HÁROM FŐTÉTEL ÖSSZEVETÉSE:

- Az **I. és II. főtételel**
 - rengeteg egybeeső (kivételet nem ismerő) tapasztalat általánosításai,
 - nem vezethetők le semmi másból (pl. más törvényből, tételből, egyéb megfontolásból, modellből stb.).
- A **III. főtételel** viszont **levezethető!**
 - részben az entrópia alacsony hőmérsékleteken mért és $T = 0$ K-re extrapolált értékeiből,
 - továbbá statisztikus mechanikai megfontolásokból (a valószínűségi értelmezés alapján).

34

III. AZ ENTRÓPIA ABSZOLÚT ÉS STANDARD ÉRTÉKE

- Az **$S(0) = 0$** következtében az entrópiának abszolút értéke van (vs. U , H , amelyeknek nincs.)
- Az entrópiát értelmezzük
 - az **anyagokra** (elemekre és vegyületekre): ezek entrópiája adott állapotban, adott hőmérsékleten: S_m^\ominus / (J K⁻¹ mol⁻¹),
 - a fizikai és a kémiai **folyamatokra**: ezek entrópiaváltozása: ΔS .

35

III. AZ ENTRÓPIA ABSZOLÚT ÉS STANDARD ÉRTÉKE

		S_m^\ominus / (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Szilárd anyagok:	grafit, C(s)	5,7
	gyémánt, C(s)	2,4
	nádcukor, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	360,2
Folyadékok:	jód, I ₂ (s)	116,1
	benzol, C ₆ H ₆ (l)	173,3
	víz, H ₂ O(l)	69,9
Gázok:	higany, Hg(l)	76,0
	metán, CH ₄ (g)	186,3
	szén-dioxid, CO ₂ (g)	213,7
	hidrogén, H ₂ (g)	130,7
	hélium, He(g)	126,2
	ammónia, NH ₃ (g)	192,3
	nitrogén, N ₂ (g)	192,1

• Néhány anyag standard (III. főtételel) entrópiája (25 °C)

36

IV. FOLYAMATOK STANDARD ENTRÓPIÁJA

- **Reakciókban:** standard reakcióentrópia, $\Delta_r S^\ominus$
- A tiszta, különálló termékek és kiindulási anyagok entrópiái közötti különbség: $\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{termékek}} \nu \cdot S_m^\ominus - \sum_{\text{reaktánsok}} \nu \cdot S_m^\ominus$
- $\Delta_r S^\ominus$ fontos adata egy reakciónak (megadja a spontán reakció irányát).
- A gyakorlatban azonban **ritkák az izolált rendszerek**.
 - Ha nem izolált a rendszer, akkor a rendszer és a környezet entrópiáját együtt kell számolni. Ez meglehetősen bonyolult és kényelmetlen.
 - A termodinamika továbblépett: célszerű, új függvényeket (A, G) definiált.



37

TERMODINAMIKAI POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK

- I. Az első és második főtétel egyesítése.
- II. A szabadenergia (Helmholtz-függvény) és a szabadentalpia (Gibbs-függvény).
 - A termodinamikai potenciálfüggvény fogalma és alkalmazása spontán folyamatok irányának megítélésében.
 - Az egyensúly feltétele zárt, illetve nyitott rendszerekben.
- III. A szabadentalpia függvény tulajdonságai.

38

I. A TERMODINAMIKA I. ÉS II. FŐTÉTELÉNEK EGYESÍTÉSE

- I. főtétel:
 $dU = dw + dq$
 $dw = -pdV$ (térfogati munka)
- II. főtétel:
 $dq = TdS$ (hőcsere reverzibilis folyamatban)
- **Egyesítsük a I. és II. főtételt.** Ekkor kapjuk az ún. **alapvető egyenletet**:

$$dU = TdS - pdV$$

39

TERMODINAMIKAI POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK

- Vizsgálatunk középpontjában a rendszer áll.
- Megkötések:
 - A rendszer és a környezete termikus egyensúlyban van: $T = T'$
 - Nincs egyéb (nem-térfogati) munkavégzés.
- Kiindulás: A Clausius-féle egyenlőtlenség:

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

vagy

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

40

TERMODINAMIKAI POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK

- Kétféle módon lehet továbbalakítani:
 - Hőátvitel állandó térfogaton (azaz nincs térfogati munka):
 $dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \xrightarrow{\cdot T} TdS - dU \geq 0 \xrightarrow{\text{átrend.}} TdS \geq dU$
 $\downarrow \begin{matrix} TdS = S \\ TdS = U \end{matrix}$
 $0 \geq dU_{V,S} \quad dS_{V,U} \geq 0$
 - Hőátvitel állandó nyomáson:
 $dS - \frac{dH}{T} \geq 0 \xrightarrow{\cdot T} TdS - dH \geq 0 \xrightarrow{\text{átrend.}} TdS \geq dH$
 $\downarrow \begin{matrix} TdS = S \\ TdS = H \end{matrix}$
 $0 \geq dH_{p,S} \quad dS_{p,H} \geq 0$
- **FONTOS:** Az egyenlőtlenségekben **csak a rendszer sajátosságai** szerepelnek!

41

TERMODINAMIKAI POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK

- Kétféle módon lehet továbbalakítani:
 - Hőátvitel állandó térfogaton (azaz nincs térfogati munka):
 $dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \xrightarrow{\cdot T} TdS - dU \geq 0 \xrightarrow{\text{átrend.}}$
 $0 \geq dU - TdS$ azaz állandó T-en $0 \geq dA_{T,V}$
 - Hőátvitel állandó nyomáson:
 $dS - \frac{dH}{T} \geq 0 \xrightarrow{\cdot T} TdS - dH \geq 0 \xrightarrow{\text{árend.}}$
 $0 \geq dH - TdS$ azaz állandó T-en $0 \geq dG_{T,p}$

42

TERMODINAMIKAI POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK

Alkalmazható termodinamikai potenciálfüggvény	Körülmények	A változás iránya spontán folyamatban	
Belső energia (U)	S és V állandó	$dU_{S,V} \leq 0$ (csökken)	$dU = TdS - pdV$
Entalpia (H)	S és p állandó	$dH_{S,p} \leq 0$ (csökken)	$dH = TdS + Vdp$
Entrópia (S)	U és V állandó	$dS_{U,V} \geq 0$ (nö)	
Entrópia (S)	U és p állandó	$dS_{U,p} \geq 0$ (nö)	
Szabadenergia (A)	T és V állandó	$dA_{T,V} \leq 0$ (csökken)	$dA = -SdT - pdV$
Szabadentalpia (G)	T és p állandó	$dG_{T,p} \leq 0$ (csökken)	$dG = -SdT + Vdp$

43

II. A SZABADENERGIA ÉS A SZABADENTALPIA

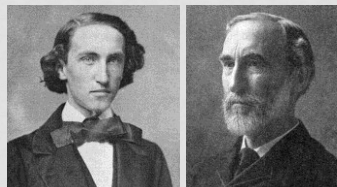
- A nyílt, izoterm rendszerekre két új munkafüggvényt definiáltunk.
- Előnyük, hogy **csak a rendszerre vonatkoznak**, a környezetet külön nem kell figyelembe venni.
- A két új függvény:
 - állandó T és V esetén a **szabadenergia (Helmholtz-energia)**
 $A = U - TS$
 - állandó T és p esetén a **szabadentalpia (Gibbs-energia)**
 $G = H - TS$

44

HERMANN LUDWIG VON HELMHOLTZ
(1821-1894)



JOSIAH WILLARD GIBBS
(1839-1903)

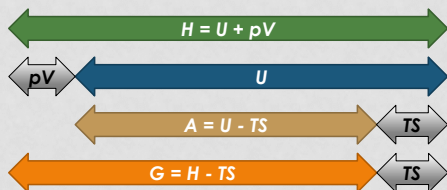


II. A SZABADENERGIA ÉS A SZABADENTALPIA

- Ezek a függvények megadják reverzibilis folyamatban
 - a maximális hasznos munka mértékét:**
 - A szabadenergia a maximális hasznos munka mértéke állandó T és V esetén (pl. zárt autoklávban):
 $|dW_{\max}| = |dA| = |dU - TdS|$
 - A szabadentalpia a maximális hasznos munka mértéke állandó T és p esetén (pl. légtérre nyitott lombikban):
 $|dW_{e,\max}| = |dG| = |dH - TdS|$
 - az önként lejátszódó folyamatok irányát:**
 - Valamely nyílt izoterm rendszerben a spontán folyamatok a szabadenergia, ill. a szabadentalpia csökkenése irányában játszódnak le: $dA_{T,V} < 0$, ill. $dG_{T,p} < 0$
 - az egyensúly feltételét, illetve helyzetét is:**
 - A nyílt rendszer akkor van egyensúlyban, ha $dA_{T,V} = 0$, ill. $dG_{T,p} = 0$ (a függvénynek minimuma van).

46

TERMODINAMIKAI POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK KAPCSOLATA



47

III. A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY TULAJDONSÁGAI

- A G szabadentalpiát – miként az U -t, H -t, S -t és A -t is –
- értelmezzük tiszta anyagokra, ezen belül
 - elemekre** (definíciószerűen = 0) és
 - vegyületekre**: ez a standard képződési szabadentalpia: $\Delta_{\text{form}} G^\ominus$.
 - folyamatokra, ezen belül
 - fizikai változásokra**, pl. fázisátmenetnél: $\Delta_{\text{trs}} G^\ominus$
 - kémiai reakciókra**: ez a standard reakció-szabadentalpia: $\Delta_r G^\ominus$.

48

III. A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY TULAJDONSÁGAI

- A G szabadentalpia kiemelt gyakorlati jelentőségű termodinamikai függvény.
- „Változatai”:
 - Standard képződési szabadentalpia, $\Delta_{\text{form}}G^\ominus$: amikor a vegyület referenciaállapotú elemeiből keletkezik.
 - Ezek táblázatos értékeit használják a különböző reakciók standard reakció-szabadentalpiájának a számításához.
 - Standard reakció-szabadentalpia, $\Delta_r G^\ominus$

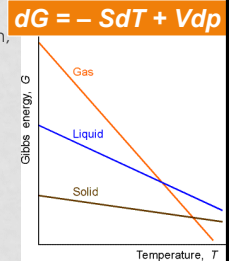
$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{termékek}} \nu_i \Delta_{\text{form}} G^\ominus - \sum_{\text{reaktánsok}} \nu_i \Delta_{\text{form}} G^\ominus$$

49

III. A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY TULAJDONSÁGAI

- a) T növelésével G csökken (negatív előjel!), ennek arányossági tényezője a rendszer S entrópiája (ha $p = \text{állandó}$).

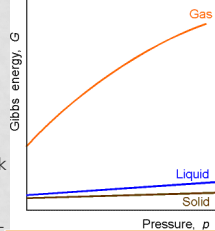
- Az S legkisebb a szilárd fázisban, nagyobb folyadékban, még nagyobb gázfázisban.
- Ebből adódóan: T növelésével a szabadentalpia legkisebb mértékben a szilárd fázisban, erősebben a folyadékban és legerősebben a gázfázisban csökken. Ezt tükrözik a $G = f(T)$ görbék meredekségei.



III. A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY TULAJDONSÁGAI

- b) p növelésével G nő (pozitív előjel), ennek arányossági tényezője a rendszer V térfogata (ha $T = \text{állandó}$).

- Gázfázisban az anyag V térfogata nagyobb, mint folyadék fázisban, folyadékban (a legtöbb esetben) nagyobb, mint szilárd fázisban.
- G növekedése a p nyomás hatására gázfázisban a legmeredekebb. Mivel az anyagok térfogata szilárd és folyadék fázisban jóval kisebb, ezért p hatására a két kondenzált fázisban G kevésbé meredeken nő.



$dG = -SdT + Vdp$