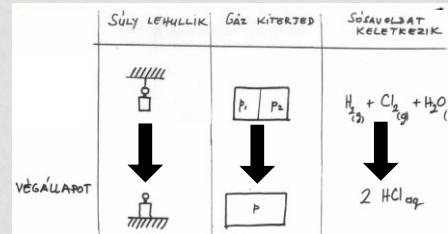


## A TERMODINAMIKA MÁSODIK FŐTÉTELE

- I. A II. főtétele 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.



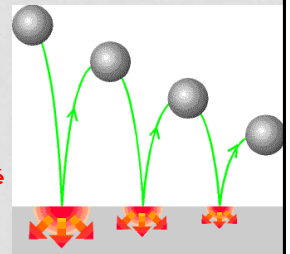
## I. A II. FŐTÉTEL NÉHÁNY MEGFOGALMAZÁSA

- 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.

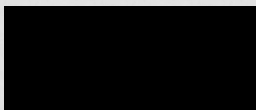
## I. A II. FŐTÉTEL NÉHÁNY MEGFOGALMAZÁSA

- 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**:  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ .
- **Izolált rendszer entrópiája** önmagában **nem csökken**.
- 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**.

- Rögzítsük ismét: **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 **statisztikus termodinamikában**:  $S = k \ln W$  ahol  $W$  a termodinamikai valószínűség.
- [Az előző állítást, az utóbbi valószínűséget mond. A két megközelítés azonos értékű. Az utóbbi az  $S$  abszolút értéke szempontjából meghatározó.]

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:  $J K^{-1} mol^{-1}$ .
  - Látni fogjuk: 0 K-től számított abszolút értéke van és ezt meg tudjuk határozni.

9

## II. AZ ENTRÓPIA TERMODINAMIKAI ÉS STATISZTIKUS DEFINÍCIÓJA

- Mint a többi termodinamikai függvény ( $U, H$ ) esetén, az entrópiára ( $S$ ) is érvényes:**
  - Entrópiája minden rendszernek van, és ez az  $S$  érték függ a rendszer állapotától (állapotjelzőitől), de nem függ attól, milyen úton jutott a rendszer ebbe az állapotba.
  - 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)

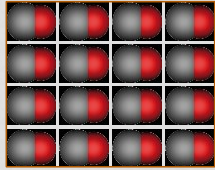


## II. AZ ENTRÓPIA TERMODINAMIKAI ÉS STATISZTIKUS DEFINÍCIÓJA

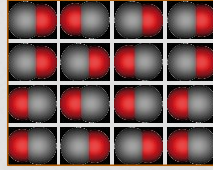
- Az **entrópia statisztikus értelmezéséhez**: (Ludwig Boltzmann (1877))
  - Minden makroállapot  $(p, T, V, n)$  sok-sok mikroállapot révén valósul meg (mikroállapot: egyedi részecskék (atomok/molekulák) energiaállapotának koordinátái).
  - A különböző mikroállapotok betöltöttségét az abban lévő azonos koordinátájú molekulák száma adja.
  - Mindig a legvalószínűbb állapot valósul meg: ez a legtöbb változatban (sokféle betöltöttséggel) megvalósítható makroállapot. Ennek mértéke a  $W$  termodinamikai valószínűség.

12

## II. AZ ENTRÓPIA TERMODINAMIKAI ÉS STATISZTIKUS DEFINÍCIÓJA



$$S = 0$$



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

13

## II. AZ ENTRÓPIA TERMODINAMIKAI ÉS STATISZTIKUS DEFINÍCIÓJA

**Klasszikus termodinamika:** az entrópia nő minden önként végbemenő, valószínűségi folyamatban.

- Két független gáz entrópiája:  $S = S_1 + S_2$
- Valószínűség-számításból:  $f(W_1, W_2) = f(W_1) \cdot f(W_2)$
- Ennek a feltételnek megfelelő  $S = f(W)$  függvény:

$$S = k \ln W \text{ ahol } k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K (Boltzmann-állandó)}$$

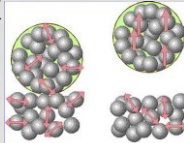
$$S = S_1 + S_2 = k \ln W_1 + k \ln W_2 = k \ln(W_1 \cdot W_2)$$

- Az entrópia ez alapján a rendezetlenség mértéke.
- A természetben önként végbemenő folyamatok az entrópia, azaz a rendezetlenség növekedése irányába mennek végbe.

14

## II. AZ ENTRÓPIA TERMODINAMIKAI ÉS STATISZTIKUS DEFINÍCIÓJA

- A **klasszikus (formális) termodinamika** szerint a spontán folyamatokban mindig nő az entrópia. Elvileg sincs kivétel.
- A **statisztikus termodinamika** elvileg megengedi az entrópia csökkenéssel járó folyamatokat is: ennek valószínűsége azonban valós (makroszkopikus) rendszerekben mérhetetlenül kicsi. [A labda eszerint magától is felpattanhatna a földről, de eddig ezt senki sem észlelte, és aligha fogjuk észlelni.]



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

- A **II. főtétele** izoltát (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 ( $dS_{\text{sur}}$  vagy  $dS'$ ) entrópiaváltozást eredményez.
  - Ha a folyamat reverzibilis, akkor a felvett, ill. leadott  $S$  nagysága azonos, ha irreverzibilis (a valószínűségben mindig), akkor a rendszer és környezete együttes entrópiája megnő, entrópia „termelődik”.

16

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

A **Clausius-féle egyenlőtlenség:**

- A valószínűségi folyamatokban az entrópia jobban növekszik, mint a hőcseréből számított entrópia:

$$dS \geq dq/T, \text{ azaz } dS - (dq/T) \geq 0.$$

- A  $>$  jel a valószínűségi, **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**

18

#### IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

##### a) Spontán hőcsere

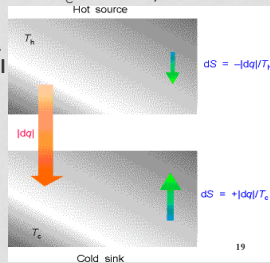
A  $dq$  hőmennyiség formájában energia jut a  $T_h$  magasabb hőmérsékletű hőforrásból a  $T_c$  alacsonyabb hőmérsékletű hőgőjtőbe.

•  $|dq|$  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:

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



19

#### IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

##### b) adiabatikus folyamatokban (itt nincs hőcsere)

• Adiabaticus reverzibilis folyamatokban az entrópiaváltozatlan, ekkor ugyanis  $q = 0$ , így  $\Delta S = q_{rev}/T = 0$ . Ezek az **izenrópikus** folyamatok.

• Ha a rendszerben **irreverzibilis** adiabatikus változás megy végbe, akkor a rendszerben  $dq_{irrev} = 0$  és  $dS \geq 0$ . Az adiabatikus spontán változás során a rendszer entrópiája megnő.

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

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

20

#### 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 munka fedezete a környezetből felvett hő.]

• Mi a helyzet az entrópiával? Konkrétan: Hogyan változik az entrópi a **térfogattal**?

21

#### 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):

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

• majd minden egyes lépésben integrálni kell a felvett hő és a hőfelvétel hőmérsékletének hányadosát.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

22

#### 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:

• A tökéletes gáz entrópiája a térfogattal növekszik.

• **Értelmezés:** a nagyobb térfogat a molekulák számára nagyobb rendezetlenséget biztosít.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

23

#### 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 entrópi 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.

24

#### IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

- d) Fázisátalakulás entrópiája – a fázisátalakulás  $T$ -én
- $T_{\text{trs}}$ : normális fázisátmeneti hőmérséklet
  - A jég-víz fázisegyensúly: 1 atm nyomáson  $T_{\text{trs}} = 273 \text{ K}$ .
  - A víz-gőz fázisegyensúly: 1 atm nyomáson  $T_{\text{trs}} = 373 \text{ K}$ .
  - A fázisátalakulás hőmérsékletén a rendszer és környezet közötti bármilyen hőcsere reverzibilis, mivel a rendszert alkotó két fázis egyensúlyban van.
  - Állandó nyomáson  $q = \Delta_{\text{trs}}H$ , így a rendszer

$$\text{entrópiaváltozás: } \Delta_{\text{trs}}S = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}}$$

25

#### IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

- d) Fázisátalakulás entrópiája – a fázisátalakulás  $T$ -én
- A **fagyás, kondenzálás exoterm** ( $\Delta_{\text{trs}}H < 0$ ), így a fázisátmenet entrópiaváltozása negatív. Az entrópiacsökkenés összhangban van azzal, hogy a folyadék  $\rightarrow$  szilárd alakulásakor a rendszer rendezettebbé válik.
  - **Olvadás, párolgás endoterm** ( $\Delta_{\text{trs}}H > 0$ ), 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. <sup>26</sup>

#### IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

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

	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\theta_b / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}}S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
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. <sup>27</sup>

#### IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

Table 4.1 Standard entropies (and temperatures) of phase transitions at 1 atm,  $\Delta_{\text{trs}}S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$

	Fusion (at $T_f$ )	Vaporization (at $T_b$ )
Ar	14.17 (at 83.8 K)	74.53 (at 87.3 K)
Br <sub>2</sub>	39.76 (at 265.9 K)	88.61 (at 332.4 K)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	38.00 (at 278.6 K)	87.19 (at 353.2 K)
CH <sub>3</sub> COOH	40.4 (at 289.8 K)	61.9 (at 391.4 K)
CH <sub>3</sub> OH	18.03 (at 175.2 K)	104.6 (at 337.2 K)
Cl <sub>2</sub>	37.22 (at 172.1 K)	85.38 (at 239.0 K)
H <sub>2</sub>	8.38 (at 14.0 K)	44.96 (at 20.38 K)
H <sub>2</sub> O	22.00 (at 273.2 K)	109.0 (at 373.2 K)
H <sub>2</sub> S	12.67 (at 187.6 K)	87.75 (at 212.9 K)
He	4.8 (at 1.8 K and 30 bar)	19.9 (at 4.22 K)
N <sub>2</sub>	11.39 (at 63.2 K)	75.22 (at 77.4 K)
NH <sub>3</sub>	28.93 (at 195.4 K)	97.41 (at 239.73 K)
O <sub>2</sub>	8.17 (at 54.4 K)	75.63 (at 90.2 K)

Data: AIP

- $\Delta_{\text{fus}}S < \Delta_{\text{vap}}S$ : párolgáskor nagyobb mértékben nő a rendezetlenség, mint olvadáskor <sup>28</sup>

#### IV. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA NÉHÁNY FONTOS FOLYAMATBAN

- e) Az entrópiaváltozás a hőmérséklettel
- A **III. főtétele** keretében fogjuk tárgyalni. – Nő!

29

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

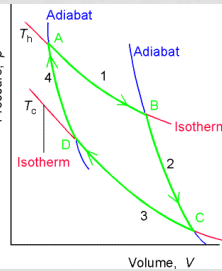


30



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

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



31

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

- **S változása a hőcsere révén** a két hőtartályban:

$$\oint dS = \frac{|q_h|}{T_h} - \frac{|q_c|}{T_c} = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = 0$$

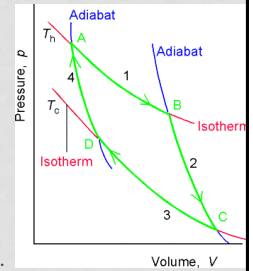
$$\text{azaz: } -\frac{q_h}{q_c} = \frac{T_h}{T_c}$$

- Tökéletes gáz reverzibilis **izoterm** kiterjedésekor (1):

$$q_h = -w_n = nRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

- Tökéletes gáz reverzibilis **izoterm** összenyomásakor (3):

$$q_c = -w_c = nRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$



32

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

Hatásfok a Carnot-körfolyamatban:

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

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

- $\epsilon$  annál nagyobb, minél kisebb  $T_c$  és minél nagyobb  $T_h$
- $\epsilon$  maximumot ( $=1$ ) ér el, ha  $T_c \rightarrow 0$ , vagy  $T_h \rightarrow \infty$ . [Ez a valóságban sohasem következik be.]
- Valamennyi reverzibilisen működő gépezet hatásfoka – függetlenül a konstrukciótól – azonos.

33

## 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 jelentti), majd a belső égésű motor, gőzturbina, gázturbina.
- A gőzgépben munkát a magas hőmérsékleten kiterjedő gáz végzi egy dugattyúban, ciklusosan.
- A hőerőgép elvi jelentőségű modellje a Carnot-ciklus. A gőzgép gyakorlati és elméleti, illetve a termodinamika kölcsönösen segítették egymás fejlődését.
- Ebben az elrendezésben a tüzelőanyag (szén, olaj, gáz, fa, benzin stb.) hőjéből munkát nyerünk!<sup>34</sup>

## 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 hűtőtérrel).
- 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:

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

35

## 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.

- A **hűtőgép és a hőszivattyú is fordított Carnot-ciklus**.

36

## A TERMODINAMIKA III. FŐTÉTELE

- I. A harmadik főtétele néhány megfogalmazása
- II. Az entrópia változása a hőmérséklettel
- III. Az abszolút zérus fok elérhetetlensége
- IV. Az entrópia abszolút és standard értéke
- V. Standard reakcióentrópia



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

Dr. Nernst 37

## 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 hőtétele:** 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  $W_0 = 1$ ):  $S_0 = k \ln W_0 = 0$ .
- A  $T = 0$  K abszolút zérus fok tetszőlegesen megközelíthető, de soha el nem érhető.

38

## II. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA A HŐMÉRSÉKLETTEL

- A kísérleti tapasztalati út jól járható annak megállapítására, hogyan függ az entrópia a hőmérséklettől – széles tartományban.
- Hőközlés hatására
  - a testek **hőmérséklete emelkedik**,
  - bizonyos, jól definiált hőmérsékleten **fázisátalakulás (olvadás, forrás) következik be**.
- Az entrópia  $dS = dq_{rev}/T$  definíciójából adódik, hogy
  - $T$  növelésével egy test entrópiája is növekszik, és
  - fázisátalakuláskor is változik a rendszer entrópiája.

39

## II. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA A HŐMÉRSÉKLETTEL

### A hőmérséklet emelkedések:

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

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

- 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:

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

40

## II. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA A HŐMÉRSÉKLETTEL

### Fázisátalakuláskor:

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

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

Összesítve minden **halmozállapotra** és **fázisátalakulásra**:

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

41

## II. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA A HŐMÉRSÉKLETTEL

### A képlet alapján három feladat van:

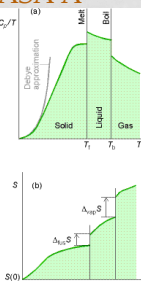
- $C_p$  hőkapacitások mérése széles  $T$ -tartományban. [A hőkapacitás értékek kalorimetriásan pontosan meghatározhatók.]
- A  $\Delta_{trs} H$  fázisátalakulási entalpiák meghatározása az átalakulás  $T_{trs}$  hőmérsékletén. [Ezek is jól mérhetőek.]
- Megkeresni az  $S(0)$  értékét  $T = 0$  K-en. [Kézenfekvő, hogy ha elérjük a  $T = 0$  K hőmérsékletet, akkor ott megmérhetjük az  $S(0)$  értékét is.]

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

42

## II. AZ ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA A HŐMÉRSÉKLETTEL

- $C_p/T$  értékek a  $T$  függvényében:
- $S$  értékek a **felső ábra** görbéjének egyes részei alatti területekből számolt
- +
- a fázisátalakulások  $\Delta_{\text{trs}}S$  értékei az **alsó ábráról**:



$$S(T_r) = S(0) + \int_0^{T_{fp}} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{fp}} + \int_{T_{fp}}^{T_{bp}} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{bp}} + \int_{T_{bp}}^{T_r} \frac{C_p(g)dT}{T}$$

43

## III. AZ ABSZOLÚT ZÉRUS FOK ELÉRHETETLENSÉGE. A III. FŐTÉTEL MOLEKULÁRIS ÉRTELMEZÉSE

- „Végeredmény”: az abszolút zérus fok (0 K) nem érhető el, csak szinte tetszőlegesen megközelíthető.
- Az eddig elért legalacsonyabb  $T = 4,5 \times 10^{-10} \text{ K}$  (2003)
- A legalacsonyabb mért hőmérséklet a természetben **1 K**.

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.

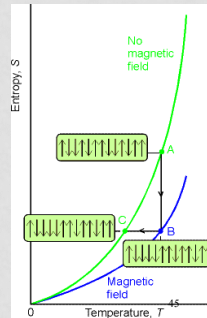
• Comment: **COOL**



## III. AZ ABSZOLÚT ZÉRUS FOK ELÉRHETETLENSÉGE. A III. FŐTÉTEL MOLEKULÁRIS ÉRTELMEZÉSE

Technikák a  $T = 0 \text{ K}$  megközelítéséhez:

- A **Joule-Thomson-féle kiterjesztés**sel a hélium forráspontja (4 K) körüli hőmérséklet különösebb nehézség nélkül elérhető.
- Az 1 K körüli **T folyékony He elpárolgatásával** érhető el.
- 1 K alatt **adiabatikus demágnesezéssel** lehet hűteni.



## 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 **vezethető!**
  - részben az entrópia alacsony hőmérsékleteken mért és  $T = 0 \text{ K}$ -re extrapolált értékeiből,
  - továbbá statisztikus mechanikai megfontolásokból (a valószínűségi értelmezés alapján).

46

## IV. AZ ENTRÓPIA ABSZOLÚT ÉS STANDARD ÉRTÉKE

- Az  $S(0) = 0$  következtében az entrópiának abszolút értéke van (vs.  $U, H$ , amelyeknek nincs.)
- Az entrópiát értelmezzük [ $S$ , ill.  $\Delta S$  entrópiája „van”]:
  - az **anyagok** (elemek és vegyületek) entrópiája adott állapotban, adott hőmérsékleten:  $S_m^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ ,
  - a fizikai és a kémiai **folyamatok** entrópiaváltozása ( $\Delta S$ ).

47

## IV. AZ ENTRÓPIA ABSZOLÚT ÉS STANDARD ÉRTÉKE

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

	$S_m^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
Szilárd anyagok:	
grafit, C(s)	5,7
gyémánt, C(s)	2,4
nádcukor, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	360,2
jód, $\text{I}_2(\text{s})$	116,1
Folyadékok:	
benzol, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	173,3
víz, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69,9
higany, $\text{Hg}(\text{l})$	76,0
Gázok:	
metán, $\text{CH}_4(\text{g})$	186,3
szén-dioxid, $\text{CO}_2(\text{g})$	213,7
hidrogén, $\text{H}_2(\text{g})$	130,7
hélium, $\text{He}(\text{g})$	126,2
ammónia, $\text{NH}_3(\text{g})$	192,3
nitrogén, $\text{N}_2(\text{g})$	192,1

48



## V. FOLYAMATOK STANDARD ENTRÓPIÁJA

- Az entrópiát értelmezzük: entrópiája „van” – pontosabban  $\Delta S$  entrópiaváltozása van – a különböző folyamatoknak:
- $\Delta S$  **fizikai folyamatokban** (korábban láttuk):

a) melegítés:  $\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T}$  azaz  $S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$

b) gázkiterjedés:  $\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$

c) fázisátalakulás:  $\Delta_{trs} S = \frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$

49

## V. 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.



50

## TERMODINAMIKAI POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK

- Az első és második főtétel egyesítése.
- 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.
- A szabadentalpia függvény tulajdonságai.

51

## I. A TERMODINAMIKA I. ÉS II. FŐTÉTELÉNEK EGYESÍTÉSE

- főtétel:
 
$$dU = dw + dq \quad (\text{zárt rendszerben}). \text{ Ehhez:}$$

$$dw = -pdV \quad (\text{ha csak térfogati munka van})$$
- főtétel:
 
$$dq = TdS \quad (\text{hőcsere reverzibilis folyamatban})$$
- Egyesítsük a I. és II. főtételt. Ekkor kapjuk az ún. **alapvető egyenletet**:

$$dU = TdS - pdV$$

52

## 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

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

53

## TERMODINAMIKAI POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK

- Kétféle módon lehet továbbalakítani:
  - Hőátvitel állandó térfogaton (azaz nincs térfogati munka):

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad \cdot T \rightarrow TdS - dU \geq 0 \quad \text{átrend.} \rightarrow TdS \geq dU$$

$$\begin{array}{l} \downarrow S = dU \\ 0 \geq dU_{V,S} \end{array} \quad \begin{array}{l} \downarrow U = dS \\ dS_{V,U} \geq 0 \end{array}$$

- Hőátvitel állandó nyomáson:

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0 \quad \cdot T \rightarrow TdS - dH \geq 0 \quad \text{átrend.} \rightarrow TdS \geq dH$$

$$\begin{array}{l} \downarrow H = dS \\ 0 \geq dH_{p,S} \end{array} \quad \begin{array}{l} \downarrow S = dH \\ dS_{p,H} \geq 0 \end{array}$$

- FONTOS:** Az egyenlőtlenségekben **csak a rendszer sajátosságai** szerepelnek!

## TERMODINAMIKAI POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK

- Kétféle módon lehet továbbalakítani:
- Hőátvitel állandó térfogaton (azaz nincs térfogati munka):

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad \xrightarrow{\cdot T} \quad TdS - dU \geq 0$$

álland.

$$0 \geq dU - TdS \text{ azaz állandó } T\text{-en } 0 \geq dA_{T,V}$$

- Hőátvitel állandó nyomáson:

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0 \quad \xrightarrow{\cdot T} \quad TdS - dH \geq 0$$

álland.

$$0 \geq dH - TdS \text{ azaz állandó } T\text{-en } 0 \geq dG_{T,p}$$

55

## 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	$dS_{U,V} \geq 0$ (nő)	
Entrópia (S)	U és p állandó	$dS_{U,p} \geq 0$ (nő)	
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)	$dG = -SdT + Vdp$

56

## II. A SZABADENERGIA ÉS A SZABADENTALPIA

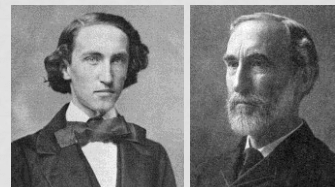
- Egy rendszer csak akkor lehet egyensúlyban, ha nincsenek benne hőmérsékletkülönbségek, azaz izoterm. A rendszer és környezete között is termikus egyensúly van.
- A nyílt, **izoterm** és – izochor vagy izobár – rendszerekre két új munkafüggvényt definiáltunk.
- Előnyük, hogy **csak a rendszerre vonatkoznak**, a környezetét 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)**  
 $G = H - TS$

57

HERMANN LUDWIG VON HELMHOLTZ  
(1821-1894)



JOSIAH WILLARD GIBBS  
(1839-1903)

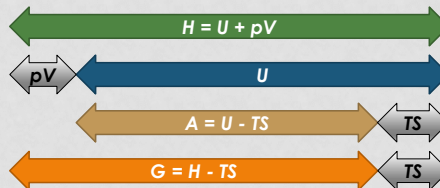


## II. A SZABADENERGIA ÉS A SZABADENTALPIA

- Ezek a függvények megadják reverzibilis folyamatban
  - a) 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):  
 $|dw_{e,\max}| = |dG| = |dH - TdS|$
  - b) 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.  $dG_{T,p} < 0$
  - c) 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).

59

## TERMODINAMIKAI POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK KAPCSOLATA



60

### III. A SZABADENTALPIA

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:  $\Delta_r G^\ominus$ .

61

### 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 referenciállapotú elemeiből keletkezik.
  - Ezek táblázatos értékeit használják a különböző reakciók standard reakció-szabadentalpiájának a számításához.
- Standard reakció-szabadentalpia,  $\Delta_r G^\ominus$

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

62

### III. A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY TULAJDONSÁGAI

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

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

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

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

- A két hatást célszerűen külön-külön vizsgáljuk.

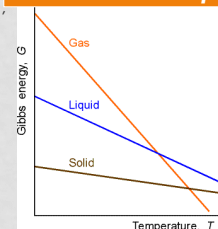
63

### III. A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY TULAJDONSÁGAI

- a)  $T$  növelésével  $G$  csökken (negatív előjellel), 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.

$$dG = -SdT + Vdp$$

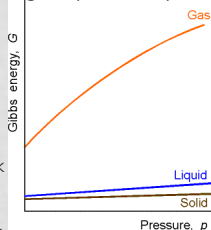


### III. A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY TULAJDONSÁGAI

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

- 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.



$$dG = -SdT + Vdp$$

### III. A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY TULAJDONSÁGAI

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

- Ennek pontosabb kifejtése a  $G$  szabadentalpia nyomásfüggése:  $dG = -SdT + Vdp$ , amiből (ha  $T = \text{állandó}$ ),  $dG_T = Vdp$ .

- Integrálunk:  $G_i = G_i + \int V dp$

- Kondenzált fázisban ( $V \approx \text{állandó}$ ):

$$G_i = G_i + V \int dp = G_i + V\Delta p$$

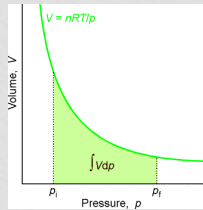
- Gázfázisban ( $V \neq \text{állandó}$ ) [pl. a kémiai potenciál számításához is kell]:

$$G_i = G_i + \int \frac{nRT}{p} dp = G_i + nRT \ln \left( \frac{p_i}{p_i^\ominus} \right)$$

### III. A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY TULAJDONSÁGAI

Az egyenletek illusztrálása:

- A **tökéletes gáz** szabadentalpia-változása ( $T$  hőmérsékleten) két nyomásérték között az ábrán látható izoterma alatti területtel egyenlő.

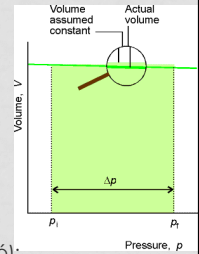


- Gázfázisban ( $V \neq$  állandó) [pl. a kémiai potenciál számításához is kell.]: 
$$G_f = G_i + \int_{p_i}^{p_f} \frac{nRT}{p} dp = G_i + nRT \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right)$$

### III. A SZABADENTALPIA FÜGGVÉNY TULAJDONSÁGAI

Az egyenletek illusztrálása:

- Valamely **szilárd vagy folyadék** állapotú anyag két nyomásérték közötti szabadentalpia-különbsége egyenlő az ábrán látható téglalap területével.



- Kondenzált fázisban ( $V \approx$  állandó):

$$G_f = G_i + V \int_{p_i}^{p_f} dp = G_i + V \Delta p$$

68