

ALKALMAZOTT KÉMIA

A fizikai kémia alapjai

László Krisztina

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

F ép. I. lépcsőház 1. emelet 135

klaszlo@mail.bme.hu

Domán Andrea

F ép. I. lépcsőház 1. emelet 136

doman.andrea@mail.bme.hu

<http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/fizkem/kornymern>

Alkalmazott kémia 1.

1

Követelmények:

- részvétel az előadások 70 %-án
 - íb. részvizsga: min. 50%
- márc. 5. után, egyeztetett időpontban

Ajánlott tankönyvek:

Grofcsik et al: Fizikai kémia I

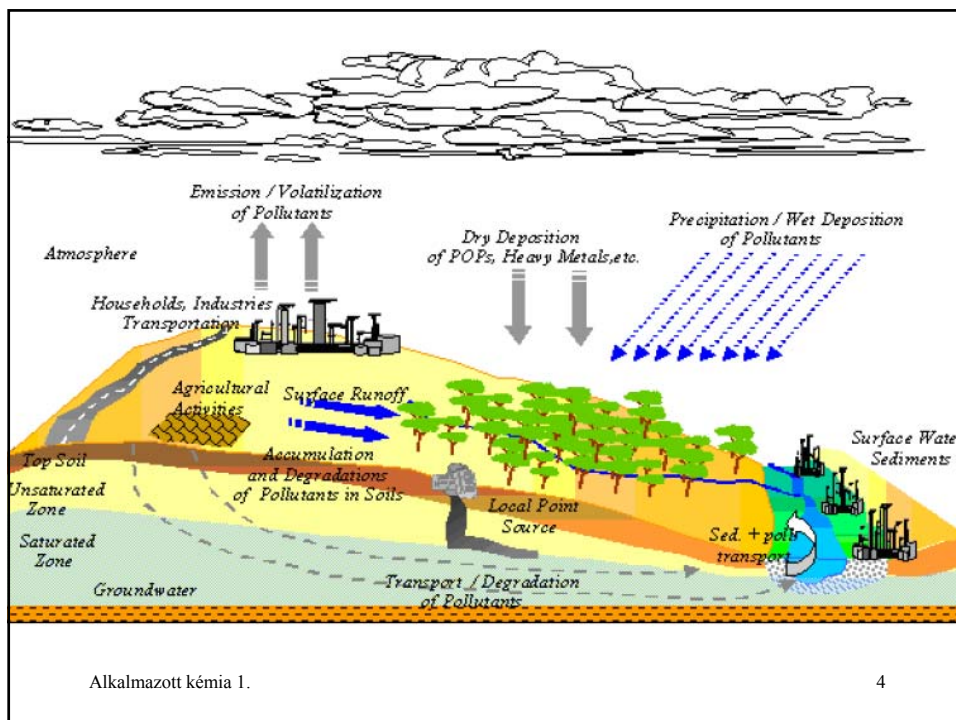
P. W. Atkins: Fizikai kémia

Szántó Ferenc: A kolloidkémia alapjai

D. J. Shaw: Bevezetés a kolloid- és felületi kémiába

Alkalmazott kémia 1.

2



Termodinamikai alapok
 Kinetika (a folyamatok időbeli lefolyása)
 Egyensúlyok
 Felületkémia

Feladatmegoldás

1. A TERMODINAMIKA ALAPJAI

A TERMÉSZETES FOLYAMATOK IRÁNYA
HŐCSERÉVEL JÁRÓ FOLYAMATOK
FÁZISDIAGRAMOK ÉRTELMEZÉSE
HALMAZÁLLAPOT, ~VÁLTOZÁSOK
GÁZOK, FOLYADÉKOK
TÖBBKOMPONENSŰ RENDSZEREK; KONCENTRÁCIÓK; HÍG OLDATOK

Alkalmazott kémia 1.

6

A (TERMODINAMIKAI) RENDSZER ENERGIÁJA



$$E = E_{pot} + E_{kin} + U$$

$$E_{pot} = m \cdot g \cdot h$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

$$U = U_0 + U_{trans} + U_{rot} + U_{vibr} + U_{khat} + U_{gerj}$$

belső energia

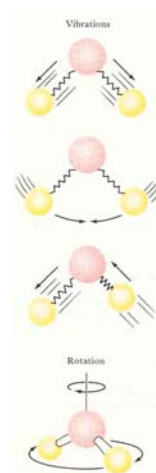
abszolút értéke nem ismert, csak a változása

0: kémiai szerkezet, ~T

„potenciális”: intermolekuláris kölcsönhatások:

Elektromágneses kh.: töltéssel vagy elektromos/mágneses nyomatékkal rendelkező részecskék között

Coulomb	80-100 RT
H-híd	10-15 RT
van der Waals	0,5-20 RT
diszperziós	

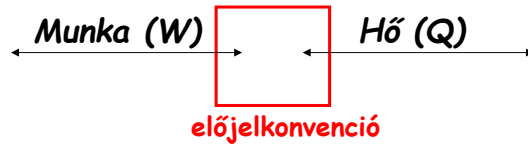


Alkalmazott kémia 1.

7

A rendszer **energiaállapota** csak a környezettel történő kölcsönhatás révén változhat (a TD I. főtétele)

Formái:



A rendszer megváltozása

izoterm (T=áll)

izobár (p=áll.)

izochor/izosztér (V=áll.)

adiabatikus ($\Delta Q=0$: nincsen hőcsere a környezettel)

Egyensúly: az állapotváltozók időben állandók; **dinamikus**

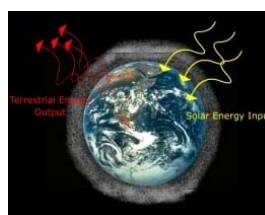
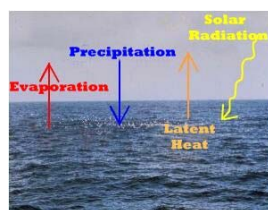


Nem-egyensúlyi rendszer: az állapotváltozók időben változnak a rendszer egyensúly felé tart

Alkalmazott kémia 1.

A változás energia és anyagtranszporttal járhat.

A vizsgált rendszer lehet



Energiaáram



Anyagáram



NYÍLT

ZÁRT

ELSZIGETELT

Alkalmazott kémia 1.

9

Állandó nyomáson célszerűbb: $H \equiv U + pV$ entalpia

Az entalpia megváltozása $dH = \delta Q + \delta W$

Állapotfüggvény: értéke csak a rendszer állapotától függ
abszolút értéke nem, csak változása ismert



Útfüggvény

Konvenció: középpontban a rendszer

$$\Delta H = H_{\text{vég}} - H_{\text{kiind}} = \int_k^v dH$$

Útfüggvények

1. A munka

Fajtái

	intenzív*	*	extenzív**	W	δW
Térfogati	-p		V	-pV	-pdV
Elektrosztatikus	ϕ		Q	ϕQ	ϕdQ
Felületi	γ		A_s	γA_s	γdA_s
Kémiai					
.					
.					
.					

*: mennyiségtől független jellemző

** : mennyiségi jellemző

2. Hőcsere

2.1- Melegítés/hűtés

$$\text{közelítés: } Q = C \cdot m \cdot (T_2 - T_1)$$

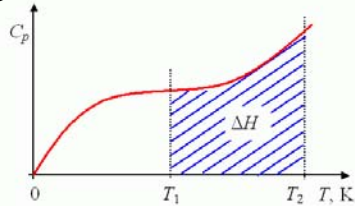
$[C] = \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$: fajlagos hőkapacitás/fajhő

pl. víz: $4190 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ (0°C)

$$[C_m] = \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$
: moláris fajhő $Q = C_m \cdot n \cdot (T_2 - T_1)$

$C_{m,p} > C_{m,v}$ (állandó nyomáson végzett melegítés során térfogati munkavégzés is van, a befektetett energiának azt is fedezni kell)

De:



$$C_{m,p} = a + bT + cT^{-2} + d \cdot T^2$$

Pl. izobár melegítés/hűtés ($p = \text{áll.}$) entalpiaváltozása:

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot C_p(T) \cdot dT = m \int C_p(T) \cdot dT = n \int C_{m,p}(T) \cdot dT$$

Alkal

2.2- Fázisátalakulások: $\Delta_{f\acute{a}}H$ látens hő, fázisátalakulási hő

párolgáshő - kondenzációs hő

olvadáshő - fagyáshő

szublimációs hő - kondenzációs hő

előjel, fajlagos vagy moláris értékek

$$\Delta_{f\acute{a}}H_m$$

2.3- Kémiai átalakulások hőeffektusai

$$\Delta_r H, \Delta_r H_m$$

Mivel H állapotfüggvény: a reakcióhő független attól, milyen közbülső termékeken keresztül jutunk el a termékhez:

egy kémiai reakció során bekövetkező entalpiaváltozás

=

a tetszőleges részreakciók során bekövetkező entalpiaváltozások összege

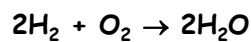
a reakcióhő számításal is meghatározható !!!!!

TERMOKÉMIA

Reakcióhő: állandó T , a reakcióegyenlet által definiált mennyiségű anyag átalakulását kísérő hőmennyiség
függ: T , p , koncentráció

A rendszer változása		
	adiabatikus ($\Delta Q=0$)	izoterm ($T=\text{áll.}$)
exoterm	felmelegszik	hőleadás
endoterm	lehűl	hőfelvétel

Standard reakcióhő: a reakcióegyenlet által definiált mennyiségű anyag átalakulását kísérő hőmennyiség, miközben $p^0=1$ bar nyomású **tiszta** reagensekből ugyanilyen nyomású és azonos hőmérsékletű **tiszta** termékek keletkeznek



$$\Delta_r H = 2H_m(\text{H}_2\text{O}) - 2H_m(\text{H}_2) - H_m(\text{O}_2)$$

Meg kell adni a reakcióegyenletet és a résztvevő anyagok halmazállapotát.

$$\sum \nu_k M_k = \sum \nu_t M_t$$

$$\Delta_r H = \sum \nu_t H_{m,t} - \sum \nu_k H_{m,k}$$

Alkalmazott kémia 1.

14

nyomás

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

$$\text{légkör: } 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa (kPa, Mpa)} \quad 1 \text{ bar standard nyomás, } p^0$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Hgmm} \cong 1 \text{ torr}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

Táblázatokban: standard entalpiák 298 K-en
moláris hőkapacitás ($C_{m,p}$) függvények

Alkalmazott kémia 1.

15

A kémiai anyagokhoz entalpiaértéket rendelünk:

STANDARD ENTALPIÁK: H^0, H_m^0

Standard nyomás: $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$

1. Elemek esetén (stabilis módosulat)

$$H_m^0(298,15\text{K}) = 0$$

Stabilis módosulatok (allotrópia)

Bróm	folyadék
Szén	grafit
Hidrogén	gáz
Jód	szilárd
Higany	folyadék
Nitrogén	gáz
Oxigén	gáz

Alkalmazott kémia 1.

16

2. Vegyületek esetén = Képződéshő (Δ_f)

= az elemekből (az adott hőmérsékleten legstabilabb módosulat)

végbemenő képződési reakció reakcióhője,



Néhány vegyület standard moláris képződéshője 25 °C-on, kJ/mol

Ammónia	$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,11
Szénmonoxid	$\text{CO}(\text{g})$	-110,53
Széndioxid	$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,51
Dinitrogén tetroxid	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	+9,16
Dinitrogén oxid	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	+82,05
Nitrogénoxid	$\text{NO}(\text{g})$	+90,25
Nitrogéndioxid	$\text{NO}_2(\text{g})$	+33,18
Konyhasó	$\text{NaCl}(\text{s})$	-411,15
Víz	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,83
	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,82
Benzol	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49,0
Etán	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84,68
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277,69
Metán	$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,81
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238,86
Glükóz	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1268

Alkalmazott kémia 1.

17

3. Standard égéshők (Δ_c)

kísérletileg viszonylag egyszerűen meghatározható

$(\Delta_c H)$, kJ/mol

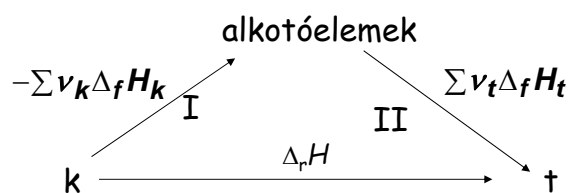
Benzol	-3268
Etán	-1560
Glükóz	-2808
Metán	-890
Metanol	-726
Hidrogén (H ₂ O(l))	-286
Oktán	-5471
Ciklohexán	-3902

Alkalmazott kémia 1.

18

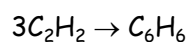
$\Delta_r H$ meghatározása képződéshőkből ($\Delta_f H$) formation

$$[\Delta_f H] = \text{J/mol}$$



$$\Delta_r H = \Delta_r H(I) + \Delta_r H(II) = \sum v_t \Delta_f H_t - \sum v_k \Delta_f H_k = \Delta_r(\Delta_f H)$$

a termékek képződéshőinek összegéből kivonjuk a kiindulási anyagok képződéshőinek összegét

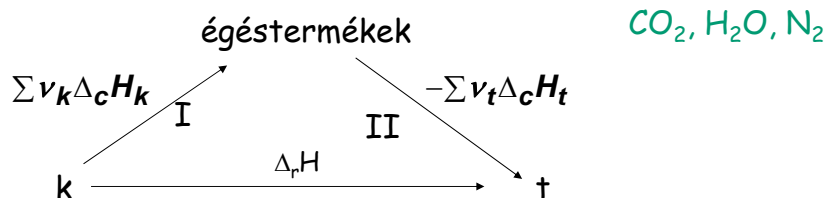


$$\Delta_r H = \Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_6} - 3 \cdot \Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_2}$$

Alkalmazott kémia 1.

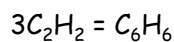
19

$\Delta_r H$ meghatározása égéshőkből ($\Delta_c H$) combustion



$$\Delta_r H = \Delta_r H(I) + \Delta_r H(II) = \sum \nu_k \Delta_c H_k - \sum \nu_t \Delta_c H_t = -\Delta_r(\Delta_c H)$$

a kiindulási anyagok égéshőinek összegéből kivonjuk a termékek égéshőinek összegét



$$\Delta_r H = 3\Delta_c H_{C_2H_2} - \Delta_c H_{C_6H_6}$$

Standard reakcióhő kiszámítása T hőmérsékleten:

1. Kiszámítjuk minden egyes résztvevő standard entalpiáját T K-en.

$$H_m^0(T) = H_m^0(298) + \int_{298}^{T_{olv}} C_{m,p}(s) dT + \Delta H_m^0(olv) + \int_{T_{olv}}^{T_{forr}} C_{m,p}(\ell) dT + \Delta H_m^0(pár) + \int_{T_{forr}}^{T} C_{m,p}(g) dT$$

2. Képezzük a $\Delta_r H^0 = \sum \nu_t H_{m,t}^0 - \sum \nu_k H_{m,k}^0$ különbséget.

Mennyi energia nyerhető ki egy anyagból?

Alkalmazott kémia 1.

22

$G = H - TS$
 G : teljes tárolt energia
 H : molekulák véletlenszerű mozgása és rendezetlenség által tárolt energia
 S : entrópia, a rendezetlenség mértéke

Gibbs-féle szabadentalpia

A végállapot és a kiindulási állapot szabadentalpia különbsége dönti el egy átmenet spontaneitását.

$dG = Vdp - SdT + \delta W_{nem\ tér fogati}$
 Ha nincs nem-térfogati munkavégzés:
 $dG = Vdp - SdT$

G függ a külső körülményektől
 \Rightarrow
a folyamatok befolyásolhatók

Összes entrópia

Gibbs energia

változás iránya

Alkalmazott kémia 1.

23

G(p) T = áll.

$$dG = Vdp - SdT \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

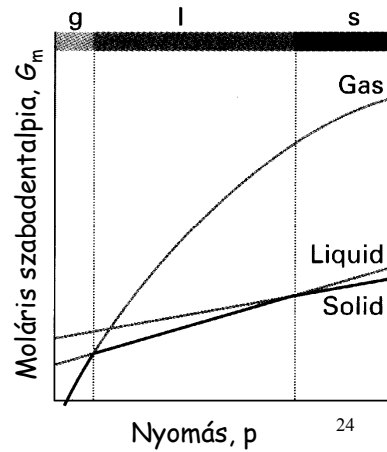
A „nyomásérzékenység”
(nyomásra való reagálás)
a térfogattól függ

1) Összenyomhatatlan (folyadék, szilárd)

$$\Delta G_T = \int_{p_k}^{p_v} V dp = V \int_{p_k}^{p_v} dp = V \Delta p$$

2) Gáz (tökéletes)

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= \int_{p_k}^{p_v} V dp = \int_{p_k}^{p_v} \frac{p_v}{p} nRT dp = \\ &= nRT \int_{p_k}^{p_v} \frac{dp}{p} = nRT \ln \frac{p_v}{p_k} \end{aligned}$$

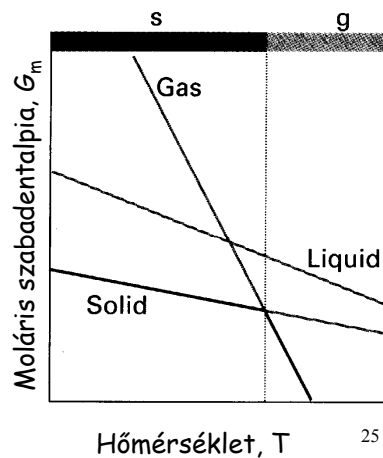
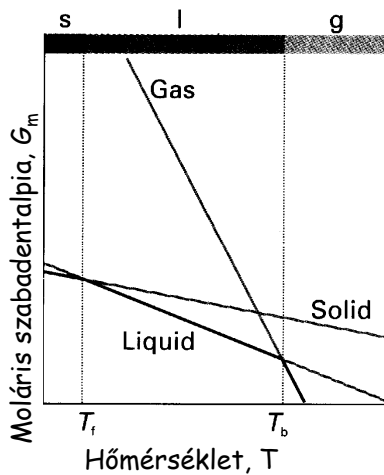


Alkalmazott kémia 1.

G(T) p = áll.

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

A „hőmérsékletérzékenység”
(hőmérsékletre való reagálás)
az entrópiától függ



TISZTA ANYAGOK FÁZISEGYENSÚLYA

Fázis F

- homogén kémiai összetétel
 - homogén fizikai szerkezet
- ≠ halmazállapot !

fázishatár

Komponens K

- azonos kémiai tulajdonság
- Hármaspont
Kritikus pont

A rendszer szabadsági foka

$$SZ = K - F + 2$$

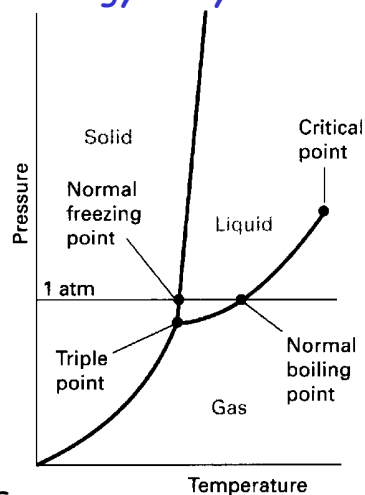
A fázisátalakulás izoterm, izobár folyamat

Fázisátalakulási hő

A vonalak meredeksége: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$ **Clapeyron egyenlet**

Alkalmazott kémia 1.

A vonalak mentén a határos fázisok egyensúlyban vannak.



1 bar nyomás, fagyáspont/forráspont

	olvadáshő, kJ mol ⁻¹	párolgáshő, kJ mol ⁻¹
aceton	5,72	29,1
ammónia	5,65	23,4
argon	1,2	6,5
benzol	9,87	30,8
etanol	4,60	43,5
hélium	0,02	0,08
higany	2,292	59,30
metán	0,94	8,2
metanol	3,16	35,3
víz	6,01	40,7

anyagállandók

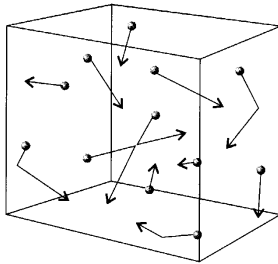
Alkalmazott kémia 1.

27

GÁZOK

Kinetikus gázelmélet

p, V, T, n



1. véletlenszerű mozgás
2. méret vs szabad úthossz
3. nincs kölcsönhatás

Alkalmazott kémia 1.

átlagsebesség $c = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Boltzmann állandó

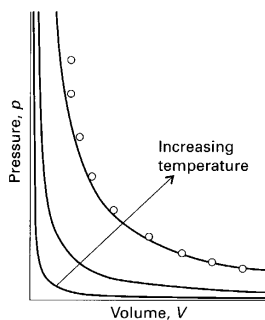
c értékek 25 °C-on

	c, m/sec
O ₂	425
N ₂	454
H ₂	1692
He	1204
CO ₂	362,5
aceton	316
benzol	272 ₂₈

Tiszta tökéletes gáz

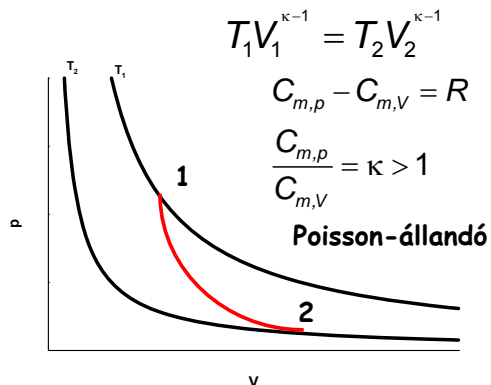
$$pV = nRT \quad V_m = \frac{V}{n}$$

Izoterma (T=áll)
izoterm reverzibilis
kiterjesztés/összenyomás



Alkalmazott kémia 1.

Adiabata (ΔQ=0)
reverzibilis
kiterjesztés/összenyomás



$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}$$

$$C_{m,p} - C_{m,v} = R$$

$$\frac{C_{m,p}}{C_{m,v}} = \kappa > 1$$

Poisson-állandó

29

Tökéletes gázok elegye

$$p = p_1 + p_2 + \dots = \sum p_i \quad (\text{Dalton})$$

parciális nyomás

$$x_i p = p_i$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_j}$$

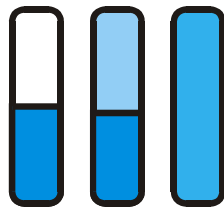
$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

Alkalmazott kémia 1.

30

A kritikus állapot



sűrűség
diffúzió
oldhatóság

$T_k < RT$ („szobahőmérséklet“)
 O_2, N_2, CO, CH_4

$T_k > RT$
 CO_2, NH_3, Cl_2, C_3H_8

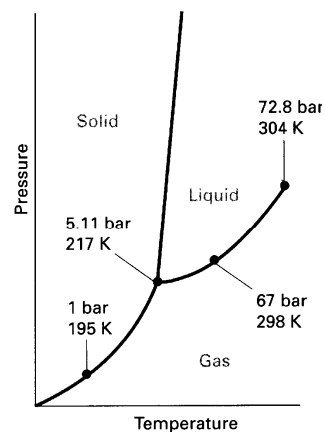
Alkalmazott kémia 1.

p_{krit}

T_{krit}

V_{krit}

A széndioxid fázisdiagramja (zöld oldószer)

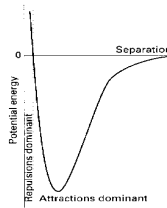


szuperkritikus CO_2 extrakció
310–330 K
80–300 bar

31

FOLYADÉKOK

sűrűség
összenyomhatóság
molekulák kinetikus energiája

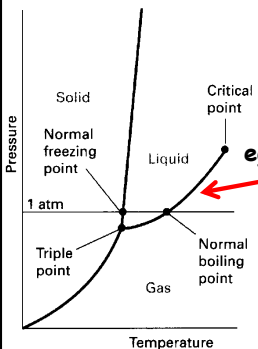


párolgás
↑
kondenzáció

nyitott
zárt

Clausius-Clapeyron egyenlet

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{pár} H_m}{RT^2}$$



egyensúlyi gőznyomás (tenzió)

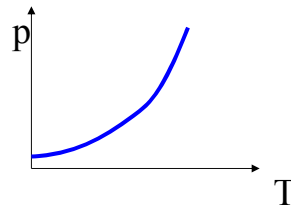
$$p = f(T)$$

Tiszta folyadék gőznyomása csak a hőmérséklettől függ.

forráspont
standard forráspont 1 bar
normál forráspont 1 atm

32

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{pár} H_m}{RT^2}$$



$$\ln \frac{p_V}{p_K} = \frac{\Delta_{pár} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_V} \right)$$

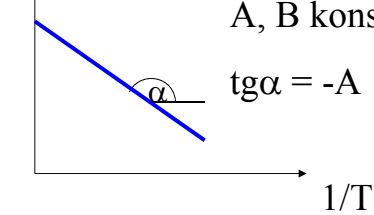
$$\{p\} = \frac{p(Pa)}{1 Pa}$$

$$\ln \{p\} = -\frac{\Delta_{pár} H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

$\ln \{p\}$

A, B konstansok

$$\ln \{p\} = -\frac{A}{T} + B$$



$\text{tg} \alpha = -A$

Alkalmazott kémia 1.

1/T 33

OLDATOK

Több komponens

- eltérő kölcsönhatások
- a térfogat nem additív

- koncentrációk: %, x, c, m

molaritás (=mol oldott ag./1 liter oldat)

molalitás (=mol oldott ag./1 liter oldószer)

Oldószer, oldott anyag

Híg oldatok

Alkalmazott kémia 1.

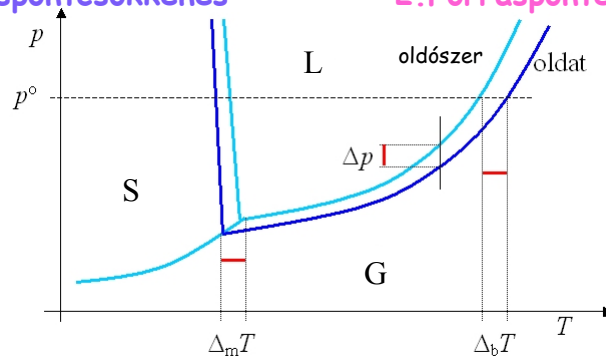
34

Kolligatív sajátságok:

Oldószer anyagi minőségétől és a kétféle anyag **részecskeszámának** az arányától függ a tiszta anyagtól való eltérés

1. Fagyáspontcsökkenés

2. Forráspontemelkedés



$$\Delta_m T = \frac{RT^2 \cdot M_A}{\Delta H_{olv}} m_B$$

$$\Delta_b T = \frac{RT^2 \cdot M_A}{\Delta H_{pár}} m_B$$

Alkalmazott kémia 1.

Krioszkópos (K_m) és ebullioszkópos (K_b) állandók

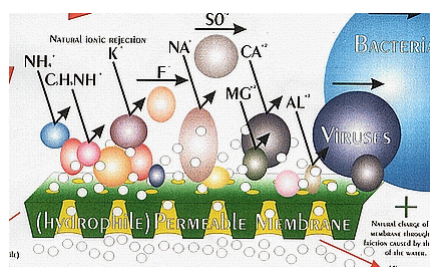
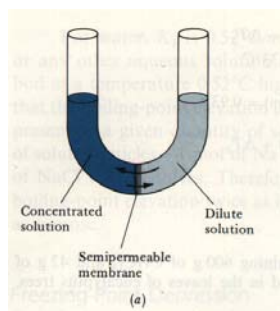
$$K_m = \frac{RT^2 \cdot M_A}{\Delta H_{olv}} \quad K_b = \frac{RT^2 \cdot M_A}{\Delta H_{pár}}$$

	K_m	K_b
ecetsav	3,90	3,07
benzol	5,12	2,53
kámfor	40	-
széndiszulfid	3,8	2,37
széntetraklorid	30	4,95
naftalin	6,94	5,8
fenol	7,27	3,04
víz	1,86	0,51

Alkalmazott kémia 1.

36

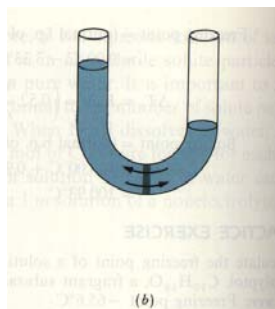
3. Ozmózisnyomás



$$\Pi = RTc_B \quad \text{van't Hoff}$$

Π ozmózisnyomás

molaritás

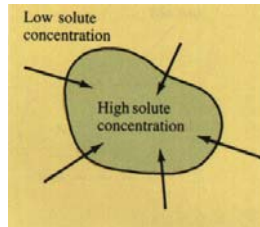
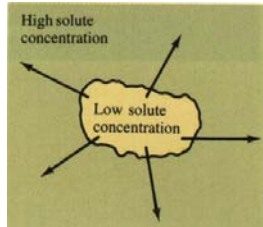


Alkalmazott kémia 1.

37

Pélsák az ozmózisnyomás alkalmazására

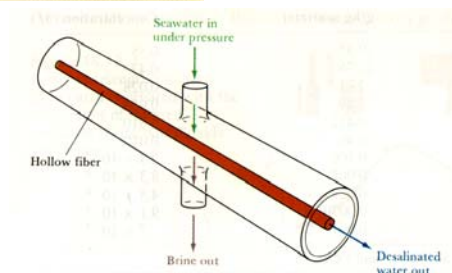
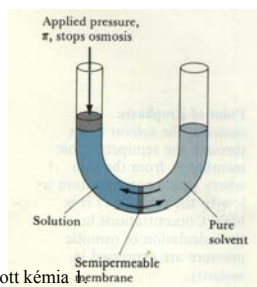
1) Biológia, élelmiszertartósítás



izotóniás oldat

9 g NaCl/1 l oldat

2) Reverz ozmózis



ivóvíz: 500 ppm
tengervíz: 3,5%

38