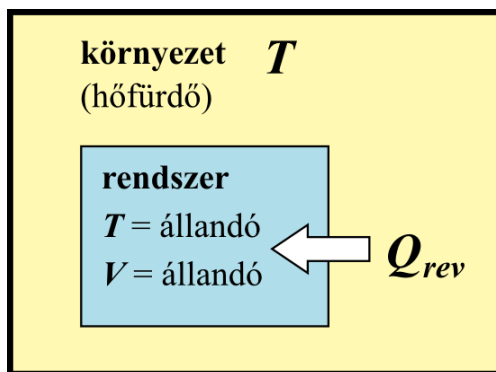


6. Termodinamikai egyensúlyok és a folyamatok iránya

A természetben végbemenő folyamatok kizárólagos termodinamikai hajtóereje az entrópia növekedése. Minden makroszkopikusan észlelhető folyamatban a rendszer és a környezet együttes entrópiája nő. Az alábbiakban a már ismert termodinamikai állapotfüggvények felhasználásával két további állapotfüggvényt definiálunk, amelyek alkalmasak lesznek zárt, de nem elszigetelt rendszerek esetében a folyamatok irányának és az egyensúly helyzetének megállapítására. Állandó hőmérsékleten és térfogaton végbemenő folyamatokat a szabadenergia (A) jellemzi. Állandó hőmérsékleten és nyomáson lejátszódó folyamatok leírására a szabadentalpia (G) alkalmas. (T , V , illetve p állandóságát tárgyan értelmezzük: Mivel állapotfüggvényekről van szó, csak az a fontos, hogy a folyamat elején és végén ugyanakkorák legyenek, a folyamat során változhatnak.)

6.1. A szabadenergia

Tekintsünk egy állandó térfogatú zárt rendszert, amely a környezettel termikus egyensúlyban van (6.1. ábra).



6.1. ábra. Állandó hőmérsékletű és térfogatú zárt rendszer

A rendszer fala jó hővezető, így felveszi a környezet T hőmérsékletét. Ha valamilyen lassú folyamat játszódik le a rendszerben (pl. oldódás, kristályosodás, reakció), akkor a falon keresztül hőt vesz fel vagy hőt ad le úgy, hogy a végső hőmérséklet is T lesz. Az egyetlen kölcsönhatás tehát a

környezettel a Q_{rev} hőcsere. Ennek a modellnek megfelel pl. egy bedugaszolt lombik a laboratóriumban.

A termodinamika II. főtétele szerint a rendszerben csak olyan folyamat játszódhat le, amely a rendszer és a környezet együttes entrópiáját növeli. Egyensúlyban az össz-entrópiának maximuma van.

$$\Delta S_r + \Delta S_k \geq 0, \quad (6.1)$$

ahol S_r és S_k a rendszer, illetve a környezet entrópiáját jelenti. A környezet entrópia-változása kifejezhető az átadott hő és a hőmérséklet hányadosaként.

$$\Delta S_k = \frac{-Q_{rev}}{T} \quad (6.2)$$

A negatív előjelre azért van szükség, mert a hőt a rendszer szempontjából definiáltuk. Helyettesítsük (6.2)-t (6.1)-be:

$$\Delta S_r - \frac{Q_{rev}}{T} \geq 0 \quad (6.3)$$

Ha az egyenlőtlenség mindkét oldalát $(-T)$ -vel megszorozzuk, akkor az értelme megváltozik:

$$Q_{rev} - T\Delta S_r \leq 0 \quad (6.4)$$

Mivel a térfogat állandó, $Q_{rev} = \Delta U_r$. Most már elhagyjuk az „r” indexet, mert minden paraméter a rendszerre vonatkozik.

$$\Delta U - T \cdot \Delta S \leq 0 \quad (6.5)$$

Definiálhatunk tehát egy olyan függvényt, amely állandó hőmérsékletű és térfogatú zárt rendszerben csak csökkenhet, és egyensúlyban éri el a minimumát. Ez a szabadenergia:

$$\boxed{A = U - T \cdot S} \quad (6.6)$$

Állandó térfogat esetén nyilvánvalóan nincs térfogati munka. Ha az egyéb (elektromos, stb.) munkát is kizárjuk, a fentiek szerint zárt rendszerben az izoterm-izochor folyamatok irányát, ill. az egyensúlyt így fejezhetjük ki:

$$\boxed{\Delta A_{T,V} \leq 0} \quad (\text{nincs munkavégzés}) \quad (6.7)$$

Ugyanez infinitezimális változás esetén:

$$\boxed{dA_{T,V} \leq 0} \quad (\text{nincs munkavégzés}) \quad (6.8)$$

Állandó hőmérsékletű és térfogatú zárt rendszerben, ha egyéb munka sincs, a szabadenergia spontán folyamatban csökken, egyensúlyban minimuma van.

A szabadenergia-függvényt Helmholtz vezette be, ezért gyakran Helmholtz-függvénynek vagy Helmholtz-féle szabadenergiának nevezik a szakirodalomban.

A szabadenergia teljes differenciálja:

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (6.9)$$

Helyettesítsük be a belső energia (5.9) teljes differenciálját (fundamentális egyenlet).

$$dA = -pdV + TdS - TdS - SdT \quad (6.10)$$

A TdS tag kiesik, mert pozitív és negatív előjellel is előfordul.

$$\boxed{dA = -pdV - SdT} \quad (6.11)$$

A szabadenergiát munkafüggvénynek is nevezik (jelölése a német „Arbeit” = munka szó kezdőbetűje), mert változása megadja, hogy izoterm folyamatban maximálisan (reverzibilis folyamatban) mekkora munkát végez a rendszer. Ez a következőképpen látható be. Írjuk fel újra a teljes differenciálját úgy, hogy nem zárjuk ki az egyéb munka lehetőségét, de kössük ki a hőmérséklet állandóságát. Így a TS tag differenciálja TdS .

$$dA = dU - TdS \quad (6.12)$$

A belső energia differenciálja, ha egyéb munka is lehet.

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = \delta W_{rev} + TdS \quad (6.13)$$

δW_{rev} most a teljes (térfogati + egyéb) munkát jelenti. (6.13)-at (6.12)-be helyettesítjük, és jelezzük, hogy izoterm folyamatról van szó:

$$dA_T = \delta W_{rev} \quad (6.14)$$

Véges változás esetén:

$$\Delta A_T = W_{rev} \quad (6.15)$$

Tehát a szabadenergia változása izoterm reverzibilis folyamatban egyenlő a munkával.

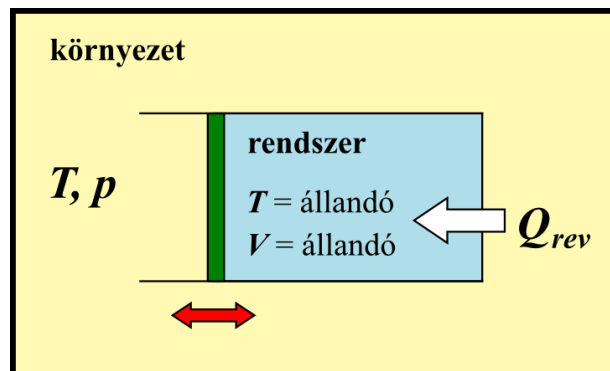
Miért nevezzük „szabad”-nak a szabadenergiát? Fejezzük ki a (6.6) definíció-egyenletből a belső energiát.

$$U = A + TS \quad (6.16)$$

A jobb oldalon az első tag a belső energiának az a része, amely izoterm folyamatban munkává alakítható („szabad” energia), a második tag az a rész, amely nem alakítható munkává („kötött” energia). Ez a megfogalmazás azonban megtévesztő, mert izoterm folyamatban a végzett munka lehet nagyobb is (nagyobb negatív érték), mint a belső energia csökkenése, ha az entrópia-változás pozitív.

6.2. A szabadentalpia

A szabadentalpia definíciójához hasonló gondolatmenettel juthatunk el, mint a szabadenergia esetében. A 6.2. ábrán látható rendszer (dugattyús henger) a környezettel mechanikai ($p_r = p_k$) és termikus egyensúlyban ($T_r = T_k$) van



6.2. ábra. Állandó hőmérsékletű és nyomású zárt rendszer

Ha a rendszer térfogata változik, van térfogati munka. Az egyéb (felületi, elektromos, stb.) munka lehetőségét egyelőre zárjuk ki. Ugyanúgy, ahogy a szabadenergia esetében, a második főtételemből indulunk ki: A rendszer és a környezet együttes entrópiája csak nőhet, illetve egyensúlyban nem változik.

$$\Delta S_r + \Delta S_k \geq 0 \quad (6.1)$$

A hőmérséklet állandósága miatt a környezet entrópia-változása:

$$\Delta S_k = \frac{-Q_{rev}}{T} \quad (6.2)$$

Ahol a hőt ismét a rendszer szempontjából definiáltuk. Helyettesítsük (6.2)-t (6.1)-be:

$$\Delta S_r - \frac{Q_{rev}}{T} \geq 0 \quad (6.3)$$

Ha az egyenlőtlenség mindkét oldalát $(-T)$ -vel megszorozzuk, akkor az értelme megváltozik:

$$Q_{rev} - T\Delta S_r \leq 0 \quad (6.4)$$

Eddig ugyanazokat a lépéseket végeztük el, mint a szabadenergia esetében. Most figyelembe vesszük, hogy a nyomás állandó. Így a leadott vagy felvett hő egyenlő a rendszer entalpia-változásával.

$$\Delta H - T \cdot \Delta S \leq 0 \quad (6.17)$$

Ennek alapján definiálunk egy olyan függvényt, amely állandó hőmérsékletű és nyomású zárt rendszerben csak csökkenhet, és egyensúlyban éri el a minimumát. Ez a szabadentalpia:

$$\boxed{G = H - T \cdot S} \quad (6.18)$$

A szabadentalpiát Gibbs-függvénynek is nevezzük, mert Willard Gibbs amerikai fizikokémikus definiálta először. Az angolszász irodalomban „Gibbs free energy”-nek, néha csak „free energy”-nek hívják, ezért a magyar fordításban néha tévesen „szabadenergia” néven szerepel.

Izoterm-izobár folyamatok irányát a szabadentalpia csökkenése, az egyensúlyt a szabadentalpia minimuma fejezi ki:

$$\boxed{\Delta G_{T,p} \leq 0} \quad (\text{nincs egyéb munka}) \quad (6.19)$$

$$\boxed{dG_{T,p} \leq 0} \quad (\text{nincs egyéb munka}) \quad (6.20)$$

Állandó hőmérsékletű és nyomású zárt rendszerben, ha nincs egyéb munka, a szabadentalpia spontán folyamatban csökken, egyensúlyban minimuma van. Ez a termodinamika egyik legfontosabb tétele, amelyet gyakran fogunk alkalmazni a fázisegyensúlyok és a kémiai egyensúlyok tárgyalásakor.

A szabadentalpia és a szabadenergia a pV szorzatban különbözik egymástól (mint ahogy az entalpia és a belső energia):

$$G = H - TS = U + PV - TS = A + pV \quad (6.21)$$

Képezzük a szabadentalpia teljes differenciálját. Használjuk fel a (6.11) összefüggést.

$$dG = dA + d(pV) = -pdV - SdT + pdV + Vdp \quad (6.22)$$

$$\boxed{dG = Vdp - SdT} \quad (6.23)$$

A (6.23) és a következő (6.24) összefüggés akkor érvényes, ha nincs egyéb munka. Állandó nyomáson és hőmérsékleten lejátszódó reverzibilis folyamatban:

$$\boxed{dG_{p,T} = 0} \quad (6.24)$$

Reverzibilis fázisátalakulás során nem változik a szabadentalpia. Pl. 100 °C-on és 1 bar nyomáson a víznek és a gőznek ugyanakkora a moláris szabadentalpiája.

A (6.23) és (6.24) kifejezések akkor érvényesek, ha egyéb munka nincs. Nézzük meg azt az esetet, amikor egyéb munkavégzés is lehet. Ekkor a belső energia teljes differenciálját így írhatjuk fel:

$$dU = \delta W_{\text{egyéb}} - pdV + TdS \quad (6.25)$$

A szabadentalpia és a belső energia kapcsolata:

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (6.26)$$

Képezzük G teljes differenciálját, és helyettesítsük be (6.25)-öt.

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = \delta W_{\text{egyéb}} - pdV + TdS + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (6.27)$$

A pdV és TdS tagok kiesnek, mert kétszer fordulnak elő ellentétes előjellel. Így állandó hőmérsékleten és nyomáson csak egy tag marad a jobb oldalon:

$$\boxed{dG_{p,T} = \delta W_{\text{egyéb}}} \quad (6.27)$$

Véges változás esetében:

$$\boxed{\Delta G_{p,T} = W_{\text{egyéb}}} \quad (6.28)$$

Fogalmazzuk meg szavakban a fenti összefüggéseket: **Izoterm, izobár reverzibilis folyamatban a szabadentalpia változása egyenlő az egyéb (nemtérfogati) munkával.** Ennek a megállapításnak az elektrokémiában lesz nagy jelentősége. Galvánecellákban kémiai energia alakul át elektromos munkává:

$$\Delta_r G = -|z|FE, \quad (6.29)$$

ahol $\Delta_r G$ a cellában lejátszódó reakció szabadentalpia-változása (reakció-szabadentalpia), E az elektromotoros erő (a galvánecella sarkai között árammentes állapotban mért potenciál-különbség), F (=96485 Coulomb) a Faraday-állandó, azaz egy mólnyi egyszeres töltésű ion töltése, z a töltésszám, amely azt fejezi ki, hány elektron megy át a cellában lejátszódó reakcióban. A negatív előjel arra utal, hogy a rendszer végzi a munkát.

A szabadentalpia segítségével definiálhatjuk a kémiai potenciált, amely az elegyek tárgyalása során lesz nélkülözhetetlen. A kémiai potenciál a szabadentalpia anyagmennyiség szerinti parciális deriváltja. **Tiszta anyagok esetében a kémiai potenciál (μ) megegyezik a G_m moláris szabadentalpiával.** Ugyanis n mol anyag szabadentalpiája $n \cdot G_m$, így

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) = G_m \quad (6.30)$$

Tiszta anyagok (egykomponensű rendszerek) esetében a kémiai potenciált és a moláris szabadentalpiát szinonim kifejezéseként használhatjuk. Jól jegyezzük meg, hogy ez csak tiszta anyagokra érvényes. Mint azt a 8. fejezetben látni fogjuk, elegyekben a komponens kémiai potenciálja nem egyezik meg a tiszta komponens moláris szabadentalpiájával.

6.3. A termodinamikai állapotfüggvények deriváltjai

A négy energia-dimenziójú állapotfüggvényből parciális deriválással hasznos összefüggésekhez juthatunk. A második deriváltak közötti összefüggéseket Maxwell-relációknak nevezzük.

Az állapotfüggvények teljes differenciáljából indulunk ki. Felhasználjuk azt a matematikai tételt, hogy a vegyes második deriváltak esetében az eredmény nem függ a deriválás sorrendjétől. Pl.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \quad (6.31)$$

Belső energia (U)

A belső energia teljes differenciáljából indulunk ki:

$$\boxed{dU = -pdV + TdS} \quad (5.9)$$

Az első deriváltak:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (5.11)$$

A második deriváltak:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (6.32)$$

Entalpia (H= U + pV)

Először fejezzük ki az entalpia teljes differenciálját

$$dH = dU + d(pV) = -pdV + TdS + pdV + Vdp \quad (6.32)$$

$$\boxed{dH = Vdp + TdS} \quad (6.33)$$

Az első deriváltak:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V \quad (6.34)$$

A második deriváltak:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \quad (6.35)$$

Szabadenergia ($A = U - TS$)

A szabadenergia teljes differenciálja:

$$\boxed{dA = -pdV - SdT} \quad (6.11)$$

Az első deriváltak:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (6.36)$$

A második deriváltak:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (6.37)$$

Ezzel a Maxwell-relációval kiszámíthatjuk az entrópia térfogatfüggését állandó hőmérsékleten, ha mérjük állandó térfogaton a nyomás változását a hőmérséklettel (azaz a feszülési együtthatót):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (6.38)$$

Szabadentalpia ($G = H - TS$)

A szabadentalpia teljes differenciálja:

$$\boxed{dG = Vdp - SdT} \quad (6.23)$$

Az első deriváltak:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (6.39)$$

A második deriváltak:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (6.40)$$

Ezzel a Maxwell-relációval kiszámíthatjuk az entrópia nyomásfüggését állandó hőmérsékleten, ha mérjük állandó nyomáson a térfogat változását a hőmérséklettel:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (6.41)$$

A fentiek alapján levezethetünk egy összefüggést, amellyel kiszámíthatjuk az entalpia nyomásfüggését állandó hőmérsékleten. Induljunk ki az entalpia és a szabadentalpia kapcsolatából:

$$H = G + TS \quad (6.42)$$

Deriváljuk parciálisan ezt az összefüggést a nyomás szerint:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (6.43)$$

Helyettesítsük be (6.39-et és (6.41)-et:

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \quad (6.44)$$

6.1. példa. Bizonyítsuk be a (6.44) összefüggés segítségével, hogy tökéletes gázok entalpiája nem függ a nyomástól.

Megoldás. Fejezzük ki a térfogatot a tökéletesgáz-törvényből, majd deriváljuk T szerint:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{n \cdot R}{p}$$

Helyettesítsük be ezeket a kifejezéseket (6.44)-be.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} - T \cdot \frac{n \cdot R}{p} = 0$$