# Termodinamika

I. Főtétel: $\Delta U = q + w$

Térfogati munka: $w = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V$ (állandó nyomáson)

(felületi munka, nyújtási munka, elektromos munka)

$$q = C\Delta T$$

$$q = cm\Delta T$$

Állandó térfogaton:

$$\Delta U = q_v = C_v\Delta T$$

# Termodinamika

Entalpia: $H = U + PV$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ (állandó } T,\ p)$$

Állandó nyomáson:

$$\Delta H = q_p = C_p \Delta T$$

$$C_p > C_v$$

Ideális gázokra:

$$C_p - C_v = nR$$

# Standardállapot

Egy anyag standardállapota valamilyen adott hőmérsékleten (általában 25°C) tiszta formájában, 1bar nyomáson valósul meg.

1. Tiszta folyadék vagy szilárd anyag számára a standardállapot a folyadék illetve a szilárd állapot (C(grafit), $H_2O$(l), $CaCO_3$(s)).
2. Gázok standard állapota a gázállapot 1 bar nyomáson; gázkeverékben az adott gáz parciális nyomásának kell, hogy 1 bar legyen.
3. Oldatokban a standard állapot az egységnyi molaritású oldatra vonatkozik.

# Standardentalpia-változás

Egy reakció standardentalpia-változása (reakcióhője), $\Delta H_r^0$

$$\text{reaktánsok} \longrightarrow \text{termékek}$$

az az entalpiaváltozás , amikor a standard állapotú reaktánsok standardállapotú termékekké alakulnak át.

A standard képződési entalpia (képződéshő), $\Delta H_f^0$, mólnyi mennyiségű anyag referenciaállapotú elemeiből való képződésének standardentalpia-változása. Egy elem referenciaállapotának az adott hőmérsékleten és nyomáson legstabilabb állapotát nevezzük. Az elemek standard képződési entalpiája referenciaállapotukban, valamennyi hőmérsékleten zérus.

# Hess tétele

G. H. Hess (1802-1850)

Az eredő reakcióentalpia (reakcióhő) csak a reaktánsok és a termékek minőségétől függ és független a kezdeti állapottól a végállapotig vezető úttól, vagyis attól, hogy a kémiai változás egy vagy több lépésben megy-e végbe.

$$\text{C(grafit)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$$
$$\Delta H = -393,5 \text{ kJ}$$
$$\text{C(grafit)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO(g)}$$
$$\Delta H = -110,5 \text{ kJ}$$
$$\text{CO(g)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$$
$$\Delta H = -283,0 \text{ kJ}$$

# Termokémia

- Párolgáshő: egy mól folyadéknak a forráspontján történő elpárologtatásához szükséges hő (entalpia).
  $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ $\Delta H^0_{vap}(373\ K) = +40,66\ kJ/mol$
- Olvadáshő egy mól szilárd anyagnak az olvadáspontján történő megolvasztásához szükséges hő (entalpia).
  $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$ $\Delta H^0_{fus}(273\ K) = +6,01\ kJ/mol$
- Oldáshő egy mól anyag oldódását kísérő hő (entalpia változás). $HCl(g) \longrightarrow HCl(aq)$ $\Delta H^0_{sol} = -75,14\ kJ/mol$ (végtelen híg oldatra)

# Termokémia

- Semlegesítési hő: ekvivalens mennyiségű sav és bázis reakciójában felszabaduló hő (entalpia).
- Égéshő: egy mól anyag oxigén jelenlétében történő elégetésekor felszabaduló hő.
- Átalakulási hő: egy mól anyag allotróp módosulatai közötti átalakulását kísérő entalpia változás (hő).

# A termodinamika második főtétele

Mi határozza meg a spontán végbemenő folyamatok irányát?

- Hőfelszabadulás
- A rendezetlenség növekedése

A spontán változások irányát az entrópia, $S$, segítségével adjuk meg.
A második főtétel: Egy izolált rendszer entrópiája spontán, önként lejátszódó folyamat során növekszik:

$$\Delta S_{tot} > 0$$

# Az entrópia

Spontán folyamatokban

$$\Delta S(\text{rendszer}) + \Delta S(\text{környezet}) > 0$$

Reverzibilis folyamatról akkor beszélünk ha a folyamat iránya az állapotjelzők végtelen kis megváltoztatásával megfordítható.

$$\Delta S_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

A reverzibilis folyamat idealizált határeset. Valós folyamatokban:

$$\Delta S > \frac{q}{T}$$

Állandó térfogaton:

$$\Delta U = q_v \leq T\Delta S$$

# A termodinamika harmadik főtétele

A tiszta, tökéletes kristályos anyagok entrópiája abszolút nulla hőmérsékleten nulla.

$$\Delta S \to 0, \text{ ha } T \to 0$$

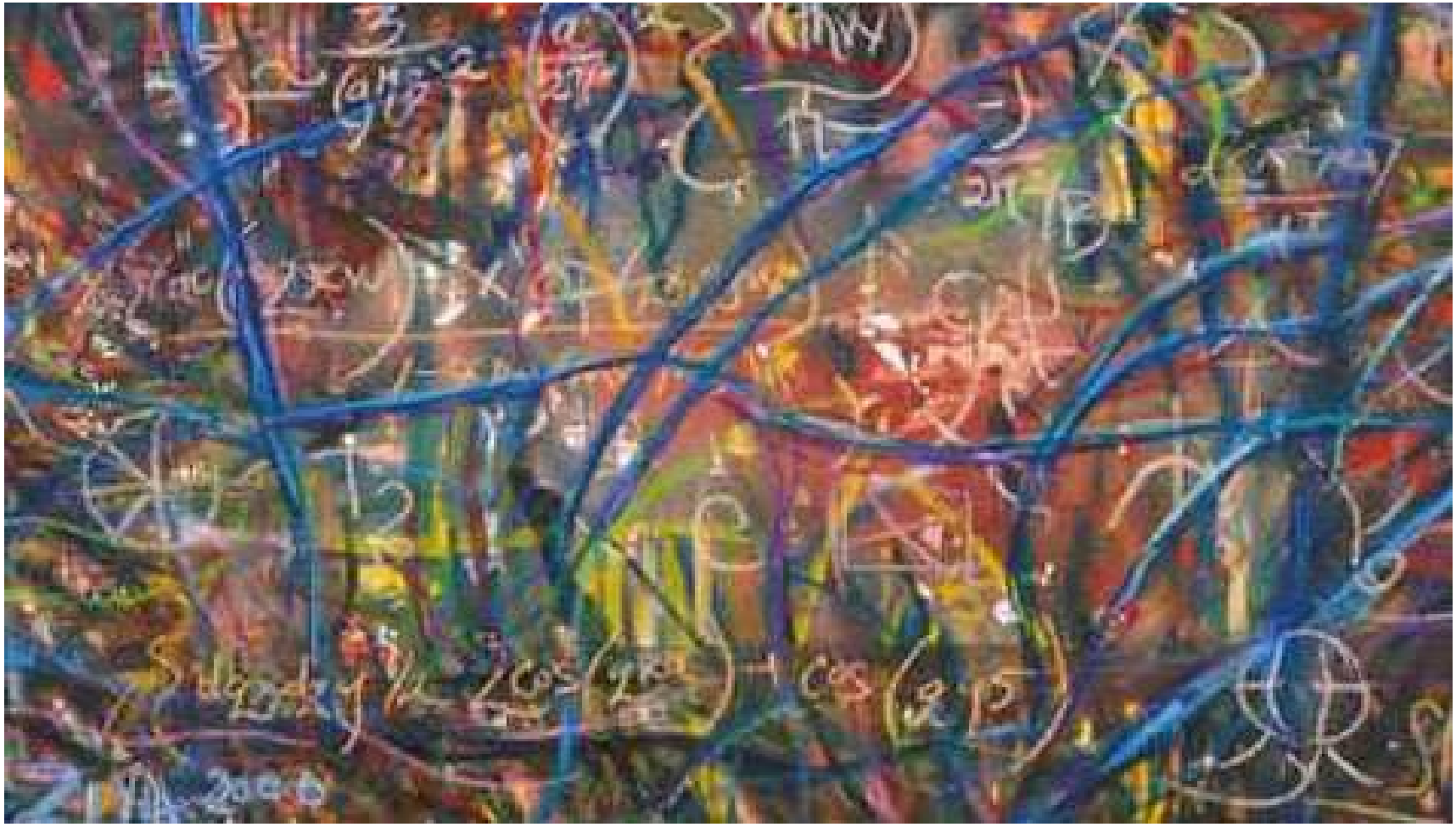
A standard reakcióentrópia: a tiszta, különálló termékek és kiindulási anyagok entrópiái közötti különbség, miközben valamennyi anyag standard állapotban van.

# Entrópia

Néhány jelentő entrópiaváltozással járó folyamat:

- Fázisátalakulások (pl. olvadás $\Delta S(rendszer) > 0$, fagyás $\Delta S(rendszer) < 0$)
- Hőmérséklet illetve térfogatváltozás
- Elegyedés, oldódás
- Mólszámváltozással járó folyamatok (mólszámnövekedés esetén $\Delta S(rendszer) > 0$)

# Entrópia



Ziya Neema

# Gibbs függvény

Ha állandó nyomáson, hőátadás van és más munkavégzés nincs, mint térfogati munka, akkor

$$\Delta H = q_p$$

$$\Delta H \leq T\Delta S$$

Szabadentalpia (Gibbs-függvény):

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

# Gibbs függvény

Egy folyamatból állandó nyomáson és hőmérsékleten kinyerhető maximális hasznos munkát (nem térfogati, pl. elektromos) a folyamatra jellemző $\Delta G$ értéke adja meg.

$$\Delta H = q + w + p\Delta V \text{ (állandó } p\text{)}$$

Reverzibilis határesetben ($T$ állandó)

$$q = T\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = T\Delta S + w + p\Delta V - T\Delta S$$

# Gibbs függvény

legyen

$$w = w_e - p\Delta V$$

így,

$$\Delta G = w_e - p\Delta V + p\Delta V$$

$$\Delta G = w_e \text{ (állandó } p, T)$$

# Gibbs függvény

Állandó nyomáson és hőmérsékleten a spontán változás kritériuma:

$$\Delta G \leq 0$$

1. Ha $\Delta G < 0$ a folyamat végbe mehet, a folyamat során hő fejlődik (exoterm)
2. Ha $\Delta G > 0$ a folyamat nem mehet végbe magától, a folyamat endoterm
3. Ha $\Delta G = 0$ a rendszer egyensúlyi állapotban van.

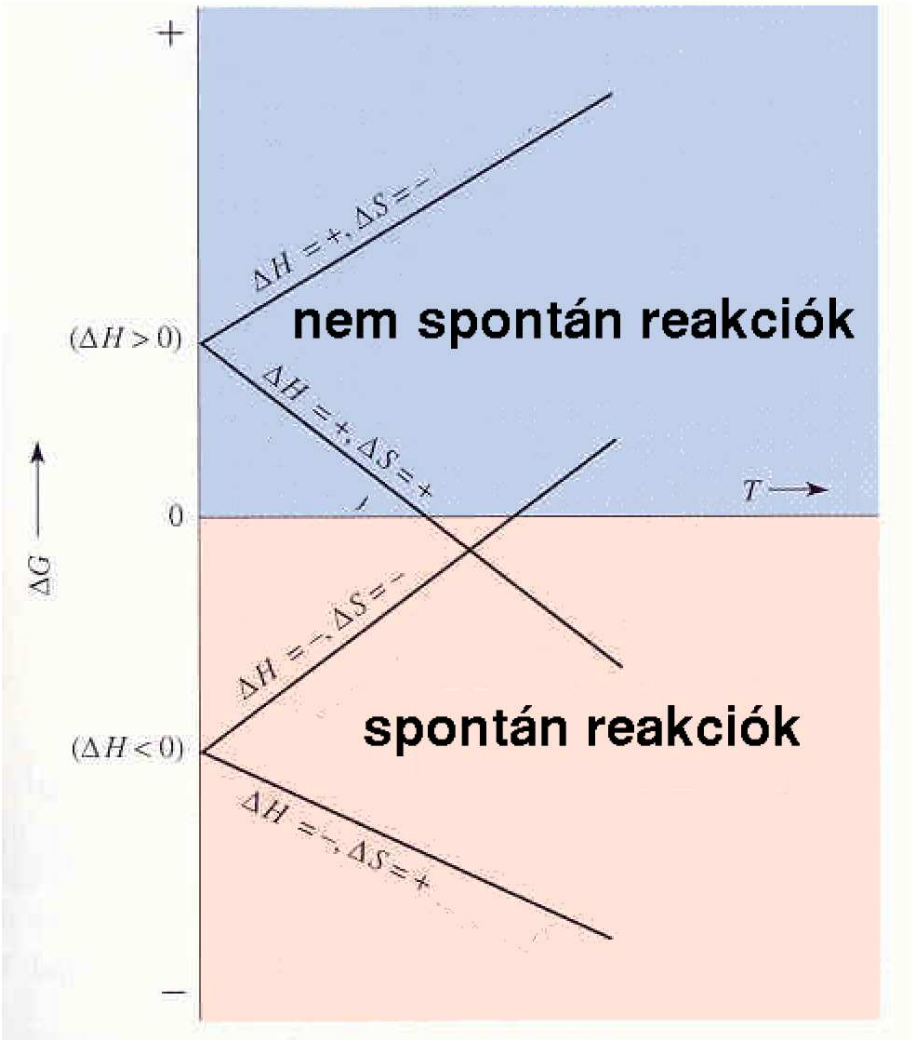
# Reakciók spontaneitása

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \ (\text{állandó } p, \ T)$$

| $\Delta H$ | $\Delta S$ | |
|---|---|---|
| $-$ | $+$ | a reakció spontán minden hőmérsékleten |
| $-$ | $-$ | a reakció spontán egy meghatározott hőmérséklet alatt |
| $+$ | $+$ | a reakció spontán egy meghatározott hőmérséklet felett |
| $+$ | $-$ | a reakció nem megy végbe spontán módón |

# Reakciók spontaneitása

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \ (\text{állandó } p, \ T)$$



# Reakciók spontaneitása

Feladat:

Végbemehet-e spontán módon a következő reakció:

$HgS(s) + O_2(g) \longrightarrow Hg(l) + SO_2(g)$

| | HgS(s) | $O_2$(g) | Hg(l) | $SO_2$(g) |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_f^0$ (kJ/mol) | -58,2 | 0 | 0 | -296,8 |
| $S_f^0$ (J/mol·K) | 82,4 | 205,0 | 76,0 | 248,1 |

# Reakciók spontaneitása

Feladat:

Végbemehet-e spontán módon a következő reakció:

HgS(s) + $O_2$(g) $\longrightarrow$ Hg(l) + $SO_2$(g)

$$\Delta H_r^0 = 0 - 296,8 - (-58,2 + 0) = -238,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r^0 = 76,02 + 248,1 - (82,4 + 205,0) = +36,7 \text{ J/molK}$$

Ez a reakció végbemegy spontán módon, függetlenül a hőmérséklettől

# Egyensúlyi reakciók

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 = -RT \ln K$$

$$lnK = \frac{-\Delta G^0}{RT}$$

| | | |
|---|---|---|
| $\Delta G_r^0 < 0$ | $K > 1$ | az egyensúly a termékek képződése felé van eltolva |
| $\Delta G_r^0 = 0$ | $K = 1$ | (nagyon ritka) |
| $\Delta G_r^0 > 0$ | $K < 1$ | az egyensúly a reaktánsok képződése felé van eltolva |

# Egyensúlyi reakciók

$$lnK = \frac{-\Delta G^0}{RT}$$

$$\frac{\mathrm{d}lnK}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H^0}{T^2}$$

| | |
|---|---|
| $\Delta H_r^0 < 0$ (exoterm) | K csökken a hőmérséklet emelésével |
| $\Delta H_r^0 > 0$ (endoterm) | K nő a hőmérséklet emelésével |

# Általános Kémia

## *Reakciókinetika*

# Reakciókinetika

- A kémiai reakciók sebessége a pillanatszerű reakcióktól a végtelen lassú reakciókig terjed.
- A gyors reakciók a másodperc tört része alatt mennek végbe. Ilyenek például a robbanások, a sav-bázis reakciók vagy az egy-elektronváltozással végbemenő redoxi reakciók.
- A közepesen gyors reakciók néhány másodperc vagy óra alatt mennek végbe. Például ide tartozik az észterek lúgos hidrolízise.
- A lassú reakciók napok vagy évek alatt mennek végbe.

# Reakciókinetika

- Ha a reakcióban szereplő összes komponens azonos fázisban van akkor homogén reakcióról beszélünk.
- Ha a reakcióban szereplő komponensek különböző fázisban vannak akkor heterogén reakcióról beszélünk.

# Reakciókinetika

- A termodinamikai szempontból spontán reakciók nem feltétlenül mennek gyorsan végbe.
- Az erős savak és bázisok reakciója spontán reakció és pillanatszerű.
  2HCl(aq) + $Mg(OH)_2$(s) $\longrightarrow$ $MgCl_2$(aq) + 2 $H_2O$(l)
  $\Delta G_r^0 = -97$ kJ/mol
- A gyémánt égése is spontán termodinamikailag, de a tapasztalat szerint szobahőmérsékleten még igen hosszú idő alatt sem reagál a gyémánt az oxigénnel.
  C(gyémánt) + $O_2$(g) $\longrightarrow$ $CO_2$(g) $\Delta G_r^0 = -397$ kJ/mol

# A reakciósebesség

$$a\mathsf{A} + b\mathsf{B} \longrightarrow c\mathsf{C} + d\mathsf{D}$$

a kiindulási anyagokkal kifejezve:

$$\text{reakciósebesség} = -\frac{1}{a}\left(\frac{\Delta[\mathsf{A}]}{\Delta t}\right) = -\frac{1}{b}\left(\frac{\Delta[\mathsf{B}]}{\Delta t}\right)$$

a termékekkel kifejezve:

$$\text{reakciósebesség} = \frac{1}{c}\left(\frac{\Delta[\mathsf{C}]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{d}\left(\frac{\Delta[\mathsf{D}]}{\Delta t}\right)$$

Mivel a reakciósebesség minden időpillanatban más és más ezért diferenciálhányadosokkal írjuk fel:

$$v = -\frac{1}{a}\left(\frac{d[\mathsf{A}]}{dt}\right) = -\frac{1}{b}\left(\frac{d[\mathsf{B}]}{dt}\right)\ldots$$

# A reakciósebesség

A reakciósebességet a következő tényezők befolyásolják:

- a reagáló anyagok természete
- a reagáló anyagok koncentrációja
- a hőmérséklet
- egyéb anyagok jelenléte
- heterogén reakcióknál a határfelület és annak minősége

# A sebességi egyenlet

Guldberg és Waage (1864)

$$a\mathsf{A} + b\mathsf{B} \longrightarrow c\mathsf{C} + d\mathsf{D}$$

$$v = k[\mathsf{A}]^x[\mathsf{B}]^y$$

A $k$ állandót az adott reakció sebességi állandójának nevezzük.
A hatványkitevőket ($x,\ y$) az adott reaktánsra vonatkoztatott reakciórendnek nevezzük. Általánosságban $x$ és $y$ nem egyezik meg a sztöchiometria számokkal ($a$ és $b$).
A sebességi egyenletben szereplő hatványkitevők összegét a reakció bruttó rendjének nevezzük.

# A sebességi egyenlet

| | |
|---|---|
| $3NO(g) \longrightarrow N_2O(g) + NO_2(g)$ | $v = k[NO]^2$ |
| $2NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2NO_2F(g)$ | $v = k[NO_2][F_2]$ |
| $2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$ | $v = k[NO_2]^2$ |
| $H_2O_2(aq) + 3I^-(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + I_3^-(aq)$ | $v = k[H_2O_2][I^-]$ |

# Elsőrendű reakciók

$$\mathsf{A} \longrightarrow \text{termékek}$$

$$v = \left(\frac{d[\mathsf{A}]}{dt}\right) = k[\mathsf{A}]$$

$$-\frac{d[\mathsf{A}]}{[\mathsf{A}]} = kdt$$

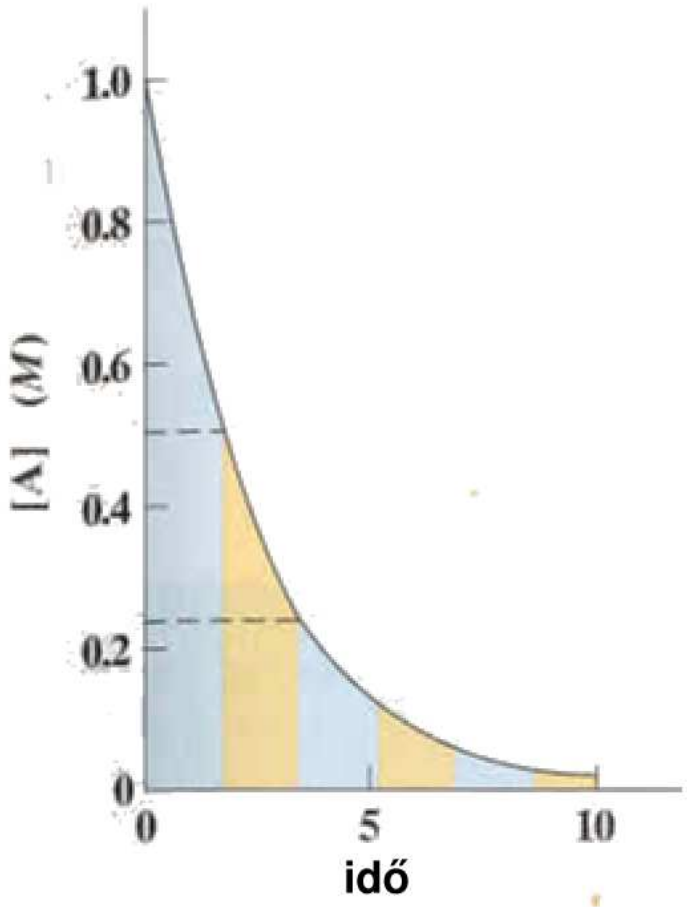
$$-\int_{[\mathsf{A}]_0}^{[\mathsf{A}]} \frac{d[\mathsf{A}]}{[\mathsf{A}]} = k\int_0^t dt$$

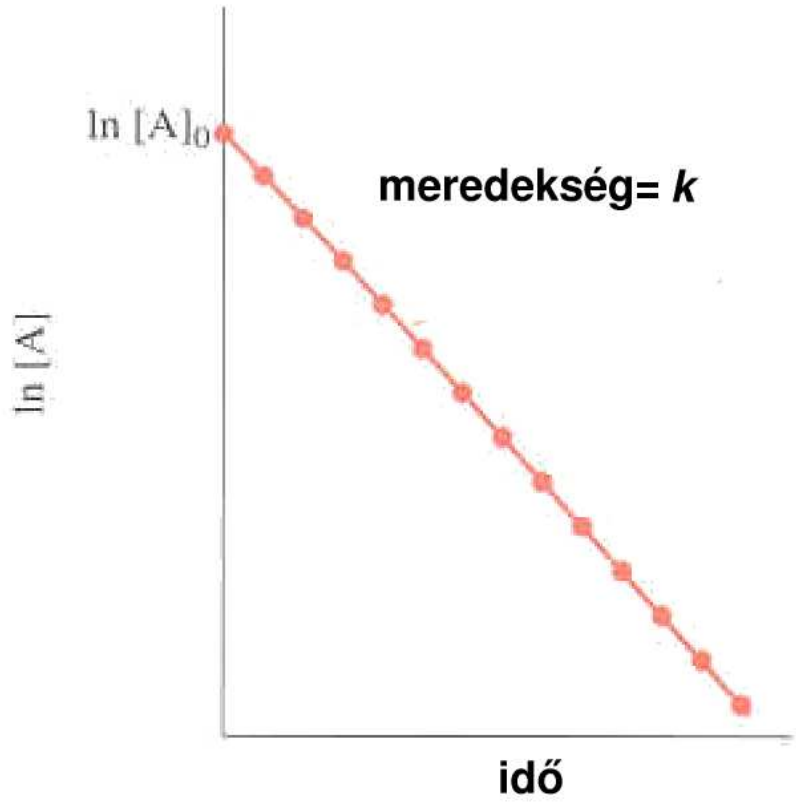
$$-(\ln[\mathsf{A}] - \ln[\mathsf{A}]_0) = k(t-0)$$

$$\ln\frac{[\mathsf{A}]_0}{[\mathsf{A}]} = kt$$

$$[\mathsf{A}] = [\mathsf{A}]_0 e^{-kt}$$

# Elsőrendű reakciók



# Elsőrendű reakciók

Felezési idő ($t_{1/2}$)

A felezési idő az az idő, amely ahhoz szükséges, hogy a kiindulási anyagok fele átalakuljon.

$$\mathrm{A} \longrightarrow \text{termékek}$$

$$\ln \frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]} = kt$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[\mathrm{A}]_0}{\frac{1}{2}[\mathrm{A}]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Elsőrendű reakcióba a felezési idő nem függ a kiindulási koncentrációtól.

# Radioaktív kormeghatározás

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}\mathrm{C} + ^{1}_{1}p$$

$$\downarrow$$

$$^{14}_{6}\mathrm{CO_2}$$

$$\downarrow$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C} : ^{12}_{6}\mathrm{C} = 1 : 10^{12}$$

$$\downarrow$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow ^{14}_{7}\mathrm{N} + ^{0}_{-1}e$$

$$t_{1/2} = 5730 \text{ év}$$

# Radioaktív kormeghatározás

Feladat:

Egy ásatáson talált fadarab szén-14 aktivitása csak 63,6 %-a egy mai fadarabénak. Milyen idős lehet a lelet?

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

$$k = \frac{0,693}{5730} = 1,21 \times 10^{-4}\ \frac{1}{\text{év}}$$

# Radioaktív kormeghatározás

Feladat:

Egy ásatáson talált fadarab szén-14 aktivitása csak 63,6 %-a egy mai fadarabénak. Milyen idős lehet a lelet?

$$N = 0,636 N_0$$

$$\ln \frac{N_0}{N} = kt$$

$$\ln \frac{N_0}{0,636 N_0} = 1,21 \times 10^{-4} t$$

$$t = 3740 \text{ év}$$

# Radioaktív kormeghatározás

Kőzetek esetében:

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + 8\,^{4}_{2}\text{He} + 6\,^{0}_{-1}e$$

$$t_{1/2} = 4,5 \times 10^{9} \text{ év}$$

Borok kormeghatározása:

$$^{3}_{1}\text{He} \longrightarrow ^{3}_{2}\text{He} + ^{0}_{-1}e$$

$$t_{1/2} = 12,3 \text{ év}$$

# Nulladrendű reakciók

$$\mathsf{A} \longrightarrow \text{termékek}$$

$$v = \left(\frac{d[\mathsf{A}]}{dt}\right) = k[\mathsf{A}]^0 = k$$

$$[\mathsf{A}] = [\mathsf{A}]_0 - kt$$

$$t_{1/2} = \frac{[\mathsf{A}]_0}{2k}$$

Ilyen folyamat például a szilárd gyógyszerek felszívódása a szervezetben, ha a gyógyszer és az oldószere is feleslegben van.

# Másodrendű reakciók

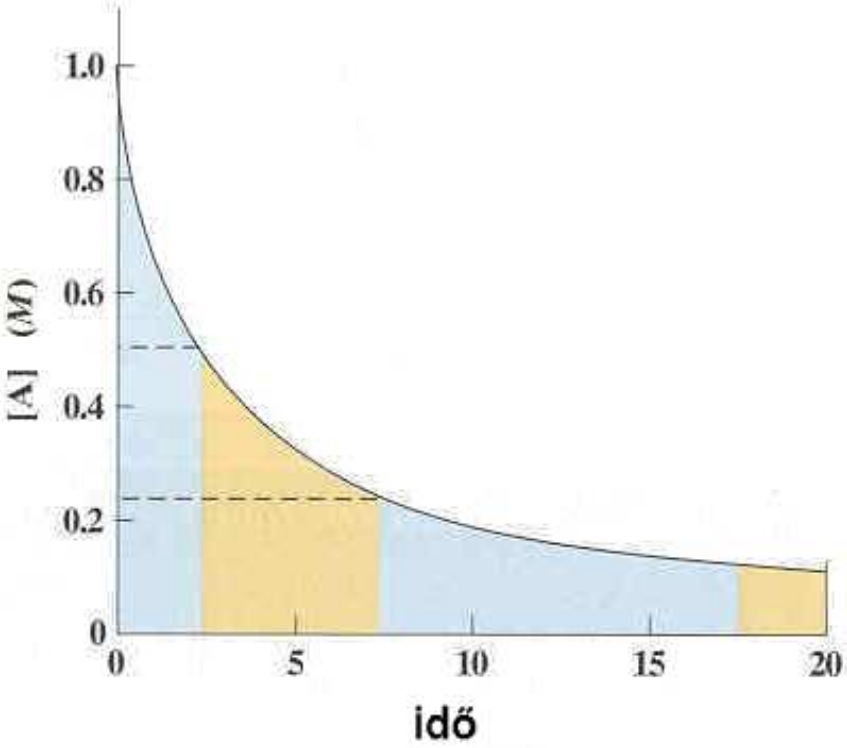
$$2\ \mathsf{A} \longrightarrow \text{termékek}$$

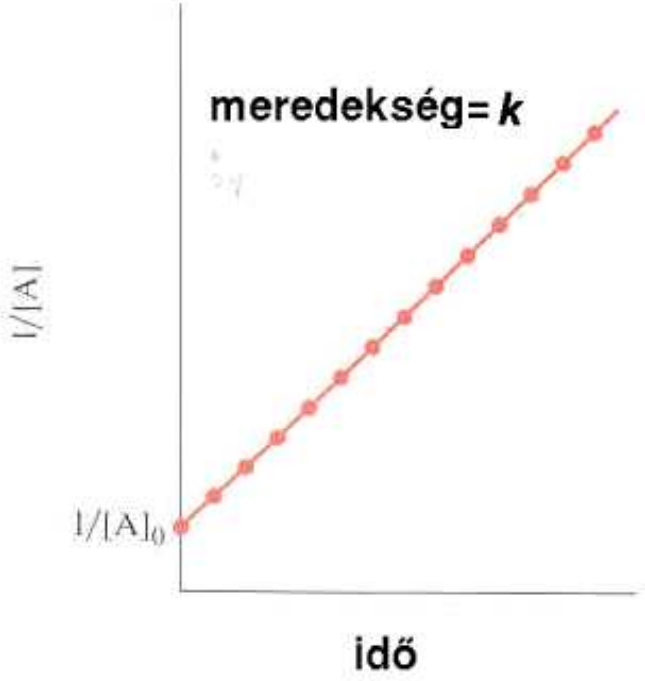
$$v = \left(\frac{d[\mathsf{A}]}{dt}\right) = k[\mathsf{A}]^2$$

$$\frac{1}{[\mathsf{A}]} - \frac{1}{[\mathsf{A}]_0} = kt$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\mathsf{A}]_0}$$

# Másodrendű reakciók



# Pszeudo-elsőrendű reakciók

$$\text{A + B} \longrightarrow \text{termékek}$$

$$v = \left(\frac{d[\text{A}]}{dt}\right) = k[\text{A}][\text{B}]$$

ha B nagy feleslegben, koncentrációja gyakorlatilag nem változik a reakció során:

$$[\text{B}] \approx [\text{B}]_0$$

$$v = k[\text{A}][\text{B}]_0$$

$$v = k'[\text{A}]$$

ahol,

$$k' = k[\text{B}]_0$$

Például: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6$

# Molekularitás

Elemi reakciónak nevezzük azokat a reakciókat amelyek egy reakciólépésben mennek végbe. A molekularitás azt mutatja meg, hogy egy elemi reakcióban hány molekula vesz részt.

- Monomolekulás reakciók: a reakcióban egy részecske alakul át.
  Például az etán bomlása etilénre és hidrogénre:
  $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$
- Bimolekulás reakciók: a termékek két részecske reakciója során képződnek.
  Példák:
  $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$
  $H_2 + Br \longrightarrow HBr + H$
- Trimolekulás reakciók: ezek nagyon ritkák, mivel három

# Molekularitás

- Bimolekulás reakciók: a termékek két részecske reakciója során képződnek.
  Példák:
  $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$
  $H_2 + Br \longrightarrow HBr + H$
- Trimolekulás reakciók: ezek nagyon ritkák, mivel három részecske egyidejű ütközésének a valószínűsége igen kicsi.
  Példa:
  $2\ NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$

# Feladatok

- Mekkora hőfelszabadulással jár amikor 0,143 mol nátrium reagál feleslegben lévő vízzel?
  2Na(s) + 2$H_2$O(l) $\longrightarrow$ $H_2$(g) + 2NaOH(aq)
  $\Delta H = -368$ kJ/mol
- Elégetünk 2,88 g lítiumot oxigén feleslegben állandó légköri nyomáson, majd a reakcióelegyet 25°C-ra hűtjük. A folyamat során 68,35 kJ energia szabadul fel. Mennyi a $Li_2O$ képződéshője?
- Melyik folyamatban szabadul fel több energia, mólnyi metán égésekor ha $CO_2$(g) és folyékony víz keletkezik vagy mólnyi metán égésekor ha $CO_2$(g) és vízgőz keletkezik? Miért?

# Feladatok

- A nitrogén-dioxid bomlásának másodrendű sebességi állandója 1,70 $M^{-1}min^{-1}$. Mennyi idő alatt csökken az kezdeti 2 M-ről 1,25 M-re a koncentráció?
- A rádium-233 bomlásának sebességi állandója 0,0606 1/nap. Mennyi a felezési ideje?
- Egy reakció során azt tapasztaltuk, hogy 54 perc alatt a reaktáns koncentrációja 0,75 M-ről 0,2 M-re csökkent. Mennyi a sebességi állandó értéke, ha elsőrendű reakcióról van szó?