

BEVEZETÉS

TÁRGY CÍME: FIZIKAI KÉMIA

Ez mit jelent? Ahány könyv annyi interpretáció, annyi diszciplína kerül bele.

Ebben az előadásban: a fizika alkalmazása a kémia tárgykörébe eső fogalmak magyarázatára. Ebben az értelemben az alapösszefüggések felderítése a célja.

Kémia más ágai is ismertek: szervetlen kémia, szerves kémia, analitikai kémia, biokémia, radiokémia, stb.

Fizikai kémia:

- széles terület
- ebből három félév alatt a következőket tanulmányozzuk:
 - a) termodinamika (FK1)
 - b) kinetika (FK1)
 - c) felületek termodinamikája és kinetikája (FK2)
 - d) töltött részecskéket tartalmazó rendszerek termodinamikája és kinetikája (FK2)
 - e) elméleti kémia, elektronszerkezet (FK3)
 - f) statisztikus termodinamika (FK3)

Mi kerül sorra tehát ebben a félévben? TERMODINAMIKA + (kinetika)

Figyelem: ezt a tudományterületet legalább háromszor (különböző irányból közelítve) tanulja meg egy átlagos kémikus!

TERMODINAMIKA

Mivel foglalkozik a termodinamika?

Makroszkopikus objektumok vizsgálatával, de nem egészen úgy ahogy más klasszikus tudományágak!

Eligazodási pontok:

1. A makroszkopikus objektumok részecskeszáma 10^{23} nagyságrendű.
2. A fizikai tulajdonságok térben és időben is kiátlagolódnak.
3. Makroszkopikus mérőeszközeink csak az átlagolódás után létrejövő makroszkopikus, időtől független (statikus) koordináták tulajdonságainak mérésére alkalmasak.

Például a klasszikus mechanika az ún. mechanikai koordináták viselkedésének pontos jellemzésével, jóslásával foglalkozik.
Eszközei: a Newton-törvények.

Például a klasszikus elektrodinamika az ún. elektromágneses koordináták viselkedésének pontos jellemzésével, jóslásával foglalkozik.
Eszközei: a Maxwell egyenletek.

A klasszikus termodinamika ezzel szemben az összes többi átlagoló (a mérés számára eltűnő), általános koordináta (az ún. termikus koordináták) jellemzésével, az átlagolódás makroszkopikus következményeivel foglalkozik!

Nem bizonyos tulajdonságok pontos jóslásával foglalkozik, hanem a folyamatok megengedhetőségének, végbemenetelének megjóslásával!
Eszközei általában egyenlőtlenségek!

Összefoglalva a klasszikus termodinamika:

- makroszkopikus objektumok
- általános (termikus) koordinátáinak jellemzése
- egyenlőtlenségekkel foglalkozik.

Termodinamika megközelítése:

- mikroszkopikus szerkezet figyelembe vétele nélkül, csak „testekről” beszélve – történeti fejlődést követve, majd az ezekből kimondott posztulátumokból felépítve



fenomenologikus történeti termodinamika

- mikroszkopikus szerkezet figyelembe vétele nélkül, csak „testekről” beszélve – axiomatikus felépítést követve



fenomenologikus axiomatikus termodinamika

- molekuláris szerkezet figyelembe vételével



statisztikus termodinamika: a mechanika, elektrodinamika + statisztika segítségével definiálja ugyanazokat a fogalmakat, mint a klasszikus termodinamika.

Pontosítás:

Termodinamika (TD): egyensúlyi rendszerek (testek), reverzibilis folyamatok vizsgálata. Pontosabb elnevezése termosztatika.

Nem-egyensúlyi rendszerek, irreverzibilis folyamatok vizsgálata: ez a pontos értelemben vett termodinamika területe!

Egyensúly, reverzibilis, irreverzibilis folyamatok: később tárgyaljuk!

Mi a termodinamika kifejezést a fenti nem túl pontos értelemben használjuk majd (túlnyomórészt a termosztatika helyett).

Közelítésünk axiomatikus lesz, de a történeti felépítést, s a mikroszkopikus háttérrel sem felejtjük majd el!

ALAPFOGALMAK

Rendszer, környezet, fal

Termodinamikai rendszerekről (testekről) fogunk beszélni.

- Rendszer (R): vizsgált anyagok összessége
- Ami a rendszerhez nem tartozik: környezet (K)
- Rendszer és környezete: valóságos vagy képzelt fallal van elválasztva.
- Fal (F): határ, amely már nem tartozik a rendszerhez. Biztosítja a rendszer és a környezet kapcsolatát.
- Bizonyos „dolgok” átjuthatnak a falon, R és K között.
 - energia (hő vagy munka, később!)
 - anyag
 - elektromos töltés
- Ha nincs K-R kapcsolat – átmenet nem lehetséges: a fal merev és adiabatikus, a rendszer izolált. Ez egy idealizált határeset.
- Ha anyagátmenet nem lehetséges, de a rendszer észlelhető állapota mégis változik, akkor a fal valamilyen „dolgot” mégis átenged. Ez a zárt rendszer.
- Ha van K-R kapcsolat és anyagátmenet is van: fal nincs, vagy csak hipotetikus (esetleg félig-áteresztő hártya). A rendszer nyitott.

A rendszer jellemzőinek bevezetése

Homogén vs. inhomogén rendszer: ha a rendszert jellemző fizikai mennyiségek értéke független vagy függ a helytől.

Heterogén rendszer: alrendszerekből áll, melyek között a fizikai tulajdonságok ugrásszerűen változnak a belső határfelületeken.

Izotróp vs. anizotróp rendszer: bizonyos fizikai mennyiségek értéke független vagy függ a rendszerben kiválasztott iránytól. Pl. mechanikában egy adott irányban ható erő hatására létrejövő deformáció.

Fázis: a rendszer azonos kémiai tulajdonságú részei. Pontosabban: rendszerünkben a belső határfelületekkel elválasztott homogén vagy inhomogén alrendszerek.

A termodinamikában foglalkozunk heterogén rendszerekkel, de a rendszert alkotó fázisok maguk homogén, izotróp fázisok. Fázisok számának jelölése: F

Miből áll egy fázis? Kémiai komponensekből.

Komponensek száma (K): egymástól kémiailag függetlenül létező anyagfajták száma.

Például vízben: H_2O , H_3O^+ , OH^- , 3 spéciesz, de 1 komponens!
 $F=1$, $K=1$

Már előre jelzem: a termodinamikában K és F kapcsolatba hozható az ún. Gibbs-féle fázisszabály segítségével:

$$Sz = K - F + 2$$

Sz : a termodinamikai rendszer szabadsági fokainak száma. Jelentésével később megismerkedünk!

Összefoglalva a vizsgált rendszereink kiindulópontja: egyfázisú, homogén, elektromosan töltetlen, K db kémiai komponenst tartalmazó, kémiailag inert, izotróp rendszert vizsgálunk, melynek felülete elhanyagolható a rendszer méreteihez képest, valamint a rendszerre nem hat külső tér (gravitációs vagy elektromágneses).



a TD formalizmusát ilyen egyszerű rendszereken dolgozzuk ki

Később a megkötéseket fokozatosan lazítjuk!

- több fázis (fázisegyensúly)
- egy vagy több komponens (anyagátmeneti egyensúly)
- kémiai reakció (reakció egyensúly)
- a felület már nem elhanyagolható (felületi jelenségek, felületi feszültség)
- elektromos töltés is van jelen (elektrokémia)

A RENDSZER KVANTITATÍV JELLEMZÉSE

A rendszerről történő információszerzés méréssel történik. A rendszer jellemzésére az „egyszerűen” mérhető, jól definiált fizikai mennyiségek alkalmasak.

Ilyen mennyiségek az ÁLLAPOTJELZŐK, melyek a rendszer makroszkopikus jellemzését adják.

Példák:

- p : nyomás
- V : térfogat
- T : hőmérséklet (definíciója nem triviális!)
- m : tömeg
- n : anyagmennyiség
- c_B, x_B, m_B : összetételi változók (több komponensű rendszerek)
- q : elektromos töltés
- ξ : reakciókoordináta
- A : felület

Állapotjelzők közötti függvénykapcsolat neve:
ÁLLAPOTEGYENLET.

Az állapotjelzők zömét korábbi tanulmányainkból már ismerjük.

- $p, m, V, (m/V=\rho), A$: ismert
- T : ismertnek látszik, de definiálnunk kell!
- n : anyagmennyiség (vigyázat! A „mólszám” elnevezés helytelen!). Mértékegysége a mól, jele a mol.
- x, c, m : móltört, mólkoncentráció vagy molaritás, molalitás
- q : töltés, mértékegysége a C.
- ξ : reakciókoordináta. Mértékegysége a mól, jele a mol.

A reakciókoordinátára szükségünk lesz a kémiai reakciók egyensúlyának tárgyalásánál, majd természetesen a reakciókinetikánál is.

1. Példa egy kémiai reakcióra:



2. Átrendezés a jobb oldalra:

$$0=4C-2A-3B$$

3. Általános alakban egy kémiai reakció általános egyenlete:

$$0 = \sum_i \nu_i M_i$$

M_i : a reakcióban résztvevő i -ik kémiai spéciesz kémiai szimbóluma, ν_i : az M_i kémiai spéciesz sztöchiometriai száma.

Előző példánkban:

$\nu_1=4$, $M_1=C$, termék, sztöchiometriai száma pozitív
 $\nu_2=-2$, $M_2=A$, reaktáns, sztöchiometriai száma negatív
 $\nu_3=-3$, $M_3=B$, reaktáns, sztöchiometriai száma negatív

4. Szükségünk van egy mennyiségre, mely a reakció előrehaladtát jelzi. Erre a célra az anyagmennyiség változása nem megfelelő.

Induljunk ki 2 mol A-ból és 3 mol B-ből. Azaz $n_{A,0}=2$ mol, $n_{B,0}=3$ mol

Reagáljon el 1 mol A!

$$\Delta n_A = n_A - n_{A,0} = -1 \text{ mol}$$

$$\Delta n_B = n_B - n_{B,0} = -1,5 \text{ mol}$$

$$\Delta n_C = n_C - n_{C,0} = 2 \text{ mol}$$

Három különböző érték!

5. Sokkal jobb a $\Delta\xi = \Delta n_i / \nu_i$ mennyiség!

A-ra: $\Delta\xi = -1 \text{ mol} / -2 = 0,5 \text{ mol}$

B-re: $\Delta\xi = -1,5 \text{ mol} / -3 = 0,5 \text{ mol}$

C-re: $\Delta\xi = +2 \text{ mol} / +4 = 0,5 \text{ mol}$

Mindhárom reakcióban résztvevő komponensre azonos értéket kapunk, mely jellemzi a reakció előrehaladtát!

6. ξ -t definiálhatjuk bármely „referencia” résztvevőre:

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i},$$

ahol

$n_{i,0}$ az i-ik kémiai spéciesz kiindulási anyagmennyisége

n_i az i-ik kémiai spéciesz pillanatnyi anyagmennyisége

Állapotjelzők nem elégségesek a termodinamikai leíráshoz!

Ugyanis a termodinamika nemcsak egy bizonyos állapotjelzőkkel jellemzett állapot leírását adja meg, hanem azt is, hogy a rendszerben lesz-e (lehet-e) változás, mely az állapotjelzők megváltozásában jelentkezik.

Például lehet-e egy reaktorban adott kémiai komponensek elegyítése után kémiai reakció? Ha igen, milyen energiaváltozások történnek a rendszerben? Ezek a változások felhasználhatóak-e munka végzésére és hogyan?

Az ilyen kérdések megválaszolásához nem elégségesek az állapotjelzők! Új termodinamikai paraméterekre lesz szükségünk!

Egy ilyen mennyiséget máris bevezetünk! Ebből a mennyiségből indulunk ki, tanulmányozzuk, s vezetünk majd be számos új, hasznos mennyiséget.

Ez a BELSŐ ENERGIA, amit ismertnek tételezünk fel. Jele U , mértékegysége Joule. U nem egyszerűen állapotjelző.

Energiamegmaradás elve!

Az energia megmaradás elvének makroszkopikus testekre történő kiterjesztésével azt posztuláljuk, hogy a makroszkopikus rendszerek adott állapotban határozott, pontos energiával rendelkeznek, s ez az energia megmaradó mennyiség.

Rumford, Davy, Carnot és legnagyobb jelentőségüként, Joule makroszkopikus eszközökkel demonstrálták az energia megmaradás elvét termodinamikai rendszerekre.

Mivel minket csak az energia különbségek érdekelnek (ennek van fizikai jelentősége, mérhetősége), kényelmes kijelölni egy referenciaállapotot, melyhez viszonyítva adjuk meg az energia értékét.

A rendszer termodinamikai belső energiájának a referenciaállapothoz viszonyított energiát nevezzük.

Összefoglaló magyarázat: Az energia (a belső energia) az állapot függvénye, vagyis az állapotot specifikáló állapotjelzők függvénye –
ÁLLAPOTFÜGGVÉNY

Következménye: egy folyamatban az energia megváltozása csak a kiindulási és a végállapottól függ!

Előbb csoportosítsuk termodinamikai állapotjelzőinket!

- extenzív mennyiségek: a rendszer méretétől függő, nem kiegyenlítő mennyiségek. Ilyenek: $V, A, m, n, q, \xi, (+U!)$
- intenzív mennyiségek: a rendszer méretétől nem függenek, kiegyenlítő mennyiségek.

$c_B, x_B, m_B, p, T, \rho$ + moláris mennyiségek

Moláris mennyiségek = extenzív mennyiség/anyagmennyiség
Jele általában X_m , ahol X az extenzív mennyiség jele, pl. V_m ,
moláris térfogat. Kivétel a moláris tömeg. Jele: M .

- Kolligatív tulajdonságok: csak a rendszert alkotó anyagok
anyagmennyiségétől függenek! Példa: fagyáspont-csökkenés,
ozmózisnyomás.