

## Termodinamikai potenciálfüggvények

 $\Delta G$ 

F65. Határozzuk meg, hogyan változik 1,00 mol víz szabadentalpiája, illetve  $\Delta A$  szabadenergiája, ha 15 kPa nyomáson elpárolog. A víz forráspontja ezen a nyomáson 53,6 °C, a gőz fajlagos térfogata 10,21 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>, a folyadék fajlagos térfogata 1,0137·10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>, a fajlagos párolgáshő pedig 2380 kJ kg<sup>-1</sup>.

$$\Delta G = 0 \text{ J/mol} \quad \text{mert egyensúlyi folyamat}$$

$$H = U + pV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$\text{Ha } p = \text{all. (15 kPa)}$$

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS$$

$$A - G = U - H$$

$$\Delta A - \Delta G = \Delta U - \Delta H = -p \Delta V$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol} = 0,018 \text{ kg/mol}$$

$$V_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1,0137 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} \cdot 0,018 \text{ kg/mol} = 1,8247 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$V_m(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 10,21 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot 0,018 \text{ kg/mol} = 0,18378 \text{ m}^3/\text{mol}$$



$$\Delta V = V_m(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - V_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 0,18376 \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\text{Mivel } \Delta G = 0: \Delta A = -p \Delta V = \underline{\underline{-2756 \text{ J/mol}}}$$

$$\left[ \text{Tökéletes gázra } V_m = \frac{RT}{p} = 0,1811 \text{ m}^3/\text{mol} \right]$$

↓  
Majdnem ugyanaz, mint a tényleges  $V_m(\text{g})$

- F66. Számolja ki a  $6 \text{ C(s)} + 3 \text{ H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$  reakció standard reakció-szabadentalpiáját 298,15 K hőmérsékleten. A benzol standard képződési entalpiája ezen a hőmérsékleten  $46,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a szén, a hidrogén és a benzol standard entrópiája pedig rendre  $5,9 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $131 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  és  $174 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

$$\Delta_r H^\ominus = 46,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= S^\ominus(\text{benzol}) - 3 \cdot S^\ominus(\text{H}_2) - 6 \cdot S^\ominus(\text{C}) = \\ &= -254,4 \text{ J/K} = -0,2544 \text{ kJ/K} \end{aligned}$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \cdot \Delta S^\ominus = \underline{\underline{122,35 \text{ kJ/mol}}}$$

F67. 1,00 mol 25,0 °C-os alumíniumot 100,0 °C-ra hevítünk. Számítsa ki a melegítés hatására bekövetkező szabadentalpia-változást, ha az alumínium standard entrópiája  $28,323 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  és mólhőfüggvénye a következő összefüggéssel adható meg:  $C_p = 20,695 + 12,39 \cdot 10^{-3} T \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ .

$$\Delta S_{\text{melegítés}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{20,695}{T} + 12,39 \cdot 10^{-3} \right) dT =$$

$$= 20,695 \ln \frac{T_2}{T_1} + 0,01239 (T_2 - T_1) = 5,573 \text{ J/K}$$

$$S_1(\text{Al}, 25^\circ\text{C}) = 28,323 \text{ J/mol K}$$

$$S_2(\text{Al}, 100^\circ\text{C}) = S_1 + \Delta S_{\text{melegítés}} = 33,896 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta H_{\text{melegítés}} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (20,695 + 0,01239 T) dT =$$

$$= 20,695 (T_2 - T_1) + \frac{0,01239}{2} (T_2^2 - T_1^2) =$$

$$= 1864,03 \text{ J/mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} G_1 = H_1 - T_1 S_1 \\ G_2 = H_2 - T_2 S_2 \end{array} \right\} \Delta G = G_2 - G_1 = H_2 - T_2 S_2 - H_1 + T_1 S_1 =$$

$$= \Delta H + T_1 S_1 - T_2 S_2 = \underline{\underline{-2339,8 \text{ J/mol}}}$$

- F68. Számítsa ki a tökéletes gáz kémiai potenciáljának változását, ha 25,0 °C-on izoterm reverzibilis folyamatban a gáz nyomását  $1,00 \cdot 10^5$  Pa-ról 1,00 MPa-ra növeljük.

Kémiai potenciál:  $\Delta\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P, n_{\text{egyéb}}}$

Legyen  $n = 1$

$$\Delta H (= \Delta U) = 0$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} = -19,144 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -TnR \ln \frac{P_1}{P_2} = \underline{\underline{5707,7 \text{ J/mol}}}$$



F69. A jég sűrűsége  $-10,0\text{ }^\circ\text{C}$ -on  $0,917\text{ g cm}^{-3}$ . Mekkora a moláris szabadentalpia-változás, ha a nyomást  $1,00\text{ bar}$ -ról  $2,00\text{ bar}$ -ra növeljük? A folyamat izoterm, és a térfogatváltozás elhanyagolható.

$$1\text{ mol jég} = 18\text{ g}$$

$$V_m = \frac{m}{\rho} = 19,629\text{ cm}^3/\text{mol} = 1,9629 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\Delta S = 0\text{ J/molK} \quad (\text{mivel } q = 0\text{ J, és a folyamat reverzibilisen végrehajtható})$$

$$dH = V dp + C_p dT$$

↑

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= V_m \cdot \Delta p = 1,9629 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mol} \cdot 10^5\text{ Pa} = \\ &= \underline{\underline{1,9629\text{ J/mol}}} \end{aligned}$$

F70. Számolja ki a szabadentalpia változását, ha 1,00 mol oxigént állandó, 30,0 °C hőmérsékleten 1,00 bar nyomásról 50,0 bar nyomásra komprimálunk. Tételezze fel, hogy az oxigén a teljes nyomástartományban tökéletes gázként viselkedik.

Legyen izoterm reverzibilis az összenyomás.

( $\Delta G$  állapotfüggvény, így bármilyen utat választhatunk.)

Állandó hőmérsékleten (lásd: F20. feladat):

$$dH = dU + d(pV) = 0$$

↑  
∅

↑  
∅, mert  $pV = nRT = \text{all.}$

$$\Delta H = 0 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = -32,52456 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -T \Delta S = \underline{\underline{9860 \text{ J/mol}}}$$

↑  
303,15 K

F71. Számítsa ki a standard reakció-szabadentalpia értékét a metán égésére. A standard képződési szabadentalpia értékek a következők ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\text{CH}_4(\text{g})$ :  $-50,72$ ;  $\text{O}_2(\text{g})$ :  $0$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ :  $-237,13$ ;  $\text{CO}_2(\text{g})$ :  $-394,36$ .



$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f G^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^\ominus(\text{CH}_4) - 2 \Delta_f G^\ominus(\text{O}_2) =$$

$$= \underline{\underline{-817,9 \text{ kJ/mol}}}$$

F72. Számítsa ki a tökéletes gáz kémiai potenciáljának a megváltozását, ha 40 °C-on, izoterm reverzibilis módon 1,8 atm-ról 29,5 atm-ra nyomjuk össze.

A kémiai potenciál nyomásfüggése:

$$V_m = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T$$

Gázokra:  $d\mu(g) = V_m \cdot dp$

Tökéletes gázra:  $d\mu(g) = \frac{RT}{p} dp$

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8,314 \cdot 313,15 \cdot \ln \frac{29,5}{1,8} =$$

$$= \underline{\underline{7281 \text{ J/mol}}}$$



- F73. Egy bizonyos gáz fugacitási együtthatója 200 K-en és 50 bar nyomáson  $\gamma = 0,72$ . Számítsa ki ezen gáz és az ugyanilyen állapotú tökéletes gáz kémiai potenciáljának a különbségét.

Fugacitás:  $\phi = \gamma \cdot p$

↑  
fugacitási együttható

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln \frac{p}{p^{\circ}} + RT \ln \gamma$$

↑  
csak kinetikus  
energiájú gázra

↑  
tartalmazza valamilyen  
intermolekuláris erőt

—————  
tökéletes gázra

Ha  $p \rightarrow 0$  (tökéletes gáz felé), akkor  $\gamma \rightarrow 1$

$$\Delta \mu = \mu_{\text{realis}} - \mu_{\text{tökéletes}} = RT \ln \gamma = \underline{\underline{-546 \text{ J/mol}}}$$

- F74. A 4,6 mol vízben 1,0 mol NaOH-ot tartalmazó oldat gőznyomása 15 °C-on 596,48 Pa. Ilyen körülmények között a tiszta víz gőznyomása 1704,93 Pa. Tekintse a tiszta víz aktivitási együtthatóját egységnyinek, és számítsa ki
- az oldatban lévő víz aktivitási együtthatóját, és
  - az oldatban lévő és a tiszta víz kémiai potenciáljának különbségét.

$$a(\text{H}_2\text{O}) = \frac{P_{\text{oldat}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{596,48}{1704,93} = 0,350$$

Mivel a NaOH erős bázis, így 100%-ban disszociál:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4,6}{6,6} = 0,697$$

$$a_A = \gamma_A \cdot X_A$$

$$0,350 = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 0,697$$

$$\underline{\underline{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5}}$$

$$\begin{aligned} \Delta \mu(\text{H}_2\text{O}) &= \mu_{\text{oldat}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^* = \mu_A^* + RT \ln a - \mu_A^* = \\ &= 2T \ln a = \underline{\underline{-2515 \text{ J/mol}}} \end{aligned}$$

## Önellenőrző (igaz/hamis) tesztkérdések

T59. Állandó hőmérsékleten és térfogaton a Helmholtz-féle szabadenergia termodinamikai potenciálfüggvény, megváltozása a rendszer által végezhető maximális hasznos munkával egyenlő. *h (extenzió)*

T60. Állandó hőmérsékleten és nyomáson egy rendszer akkor éri el a termodinamikai egyensúlyt, amikor a Gibbs-függvény (szabadentalpia) értéke elérte az adott körülmények között lehetséges maximális értékét. *h (minimális)*

T61. A szabadentalpia elemi megváltozása:  $dG = p dV - S dT$ . *h*

T62. Az állandó hőmérsékleten és nyomáson lejátszódó, önként végbemenő folyamatokra érvényes összefüggés:  $dG \geq 0$ . *h*

T63. Az önként végbemenő folyamatok irányát minden esetben a rendszer szabadentalpia változásából állapíthatjuk meg. *h*

T64. Tökéletes gáz kémiai potenciálja csak a gáz nyomásától függ. *h (T-től is függ)*

T65. Ha egy gáz nyomása 0-hoz tart, akkor sajátosságai közelítenek a tökéletes gázéhoz, ezért az ideálistól való eltérést kifejező fugacitási együttható értéke is 0-hoz tart. *h (1-hez tart)*

T66. Állandó nyomáson és hőmérsékleten a rendszer szabadentalpiájának elemi megváltozását a  $dG = \sum_j n_j d\mu_j$  összefüggéssel adjuk meg, ahol  $n_j$  a  $j$ -edik

komponens anyagmennyisége,  $d\mu_j$  pedig a  $j$ -edik komponens kémiai potenciáljának megváltozása. *h*

$$dG = \sum_j \mu_j dn_j$$

T67. A szabadenergia elemi megváltozása:  $dA = V dp - S dT$ . *h*

$$dA = -pdV - SdT$$

T68. A hőmérséklet növekedésével a tiszta anyagok kémiai potenciálja növekszik, mert *csökken*

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = S_m > 0. \quad h$$

$$-S_m = \frac{\partial \mu}{\partial T}$$