

Környezeti kémia: A termodinamika főtételei, a kémiai egyensúly

Bányai István
DE TTK Kolloid- és Környezetkémiai
Tanszék

A fizikai-kémia és környezeti kémia I.

- A fizikai kémia
 - Az alapelvek megfogalmazása (jelenlegi)
 - A jelenségek összefoglalása
- Környezetkémiai „esetek”
 - Gyors helyzetelemzés (benzin-víz, vörösiszap)
 - Biológia véd, a kémia szennyez (gombamérgezés)
 - NIMBY

A fizikai-kémia és környezeti kémia II.

- A termodinamika (egyensúlyok)
 - Spontán változások a környezetben (N_2)
 - Az egyensúly stabilitása (megbomlása, „nem bomlik”)
- A szerkezet (számítási kémia)
 - „screening” ez a legkörnyezetbarátabb kémia (vegyipar, gyógyszeripar)
 - lehetetlen folyamatok (felső légkör)
- Kinetika (transzportofolyamatok)
 - a környezet nincs egyensúlyban
 - a környezet nem keverhető

A szellemi környezetszennyezés

- A szellemi környezetszennyezés
 - visszaélés a médiával: üzleti és kevésbé hitbéli
 - példák: fluorid (szódium fluorid),
<http://antalvali.com/fluor-es-fluoridok-hasznos-vagy-karos.html>)
 - <http://www.sikerrefel.hu/tudod-e-hogy-mi-valojaban-a-fluorid/>
 - <http://www.natursziget.com/egeszseg/20091204-patkanymereggel-mosunk-fogat>

Oka: a tudomány előrehaladása, elektronikus középkor, a tudományos eredmények eltávolodása az embertől

A termodinamika főtételei

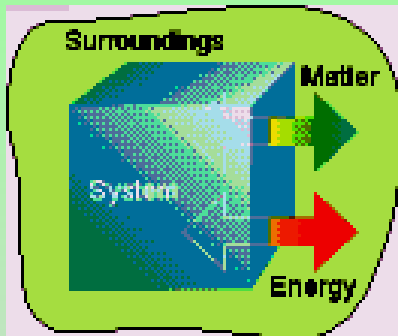
0. főtétel: A termikus egyensúlynak nem feltétele az, hogy a rendszerek érintkezzenek, elegendő a hőmérséklet azonossága és a rendszer homogén volta.

I. főtétel: Az energia-megmaradás tétele. Nincs rá bizonyíték, tapasztalati törvény. A termodinamika nyelvezete

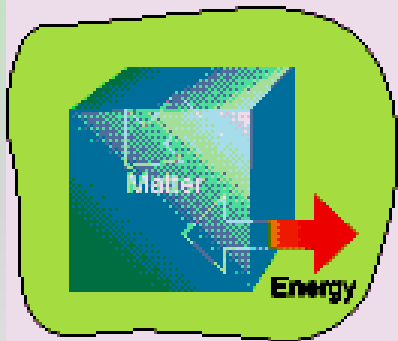
II. főtétel: A természetes folyamatok mind irreverzibilisek. A reverzibilitás fogalma és nyelvezete az események úgy történnek, ahogyan várjuk

III. főtétel: Az abszolút zérus fok absztrakció

Rendszerek, falak



(a) Open



(b) Closed

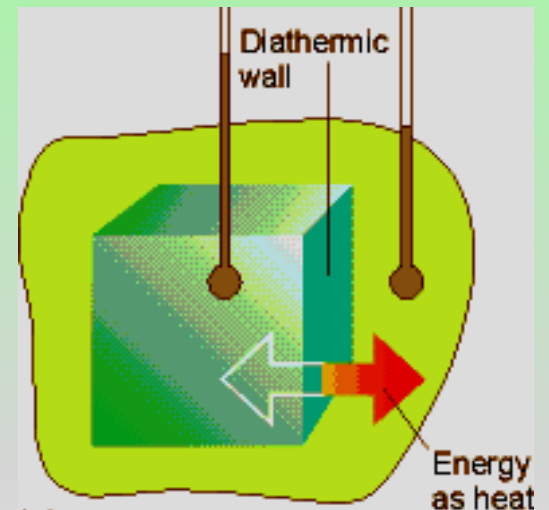


(c) Isolated

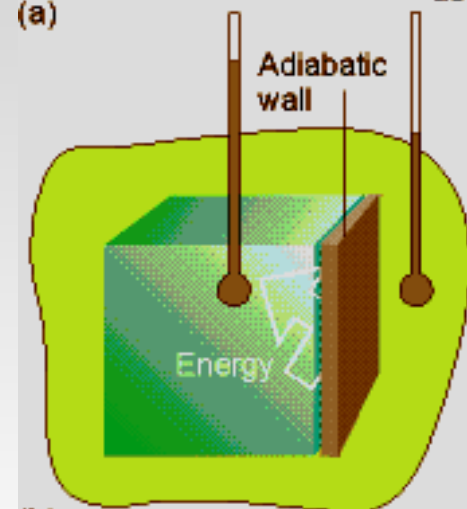
nyílt

zárt

izolált

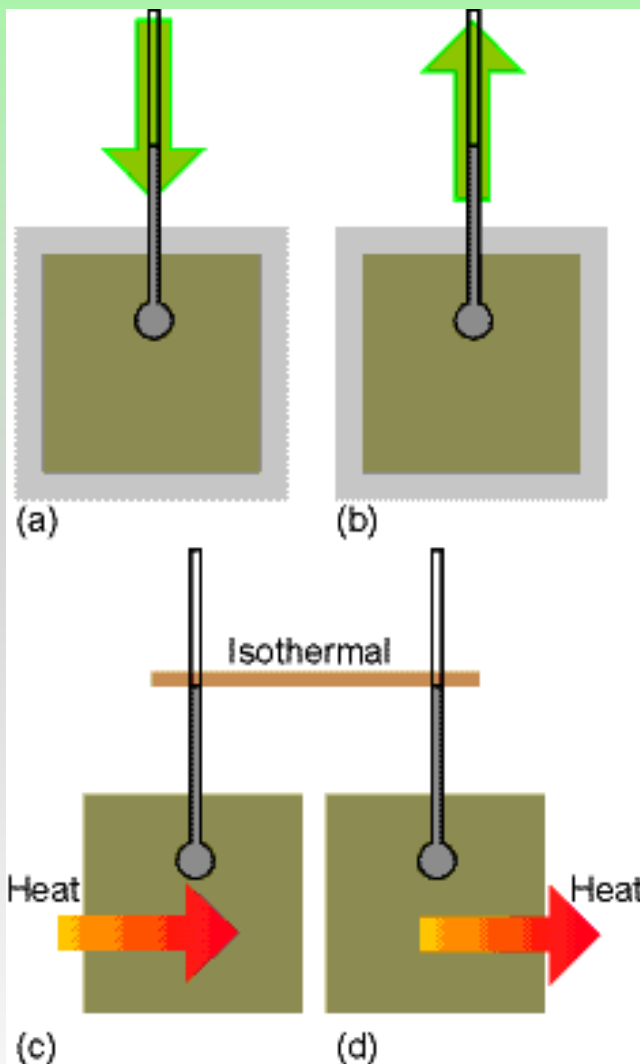


(a)



(b)

Endoterm és exoterm folyamatok

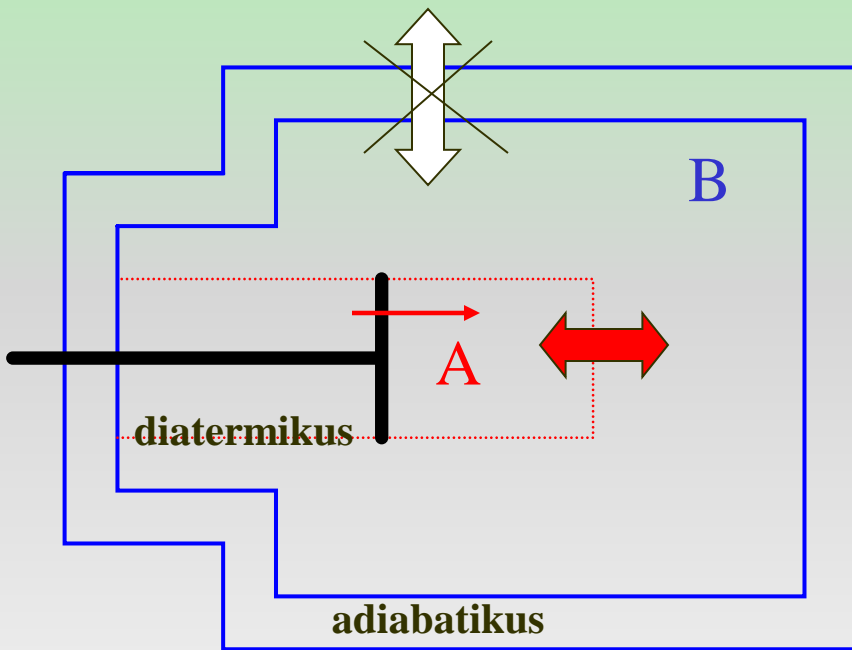


Izolált rendszerben a hőmérséklet változása mutatja a hőszínezetet

Zárt rendszerben a hőcsere

Az I. főtétel (hő és munka fogalma)

Rendszer: $U = U_A + U_B$ $dU = dU_A + dU_B$



Ami munkavégzés történik, a dugattyú mozogása:

$$dU = dU_A + dU_B = dW$$

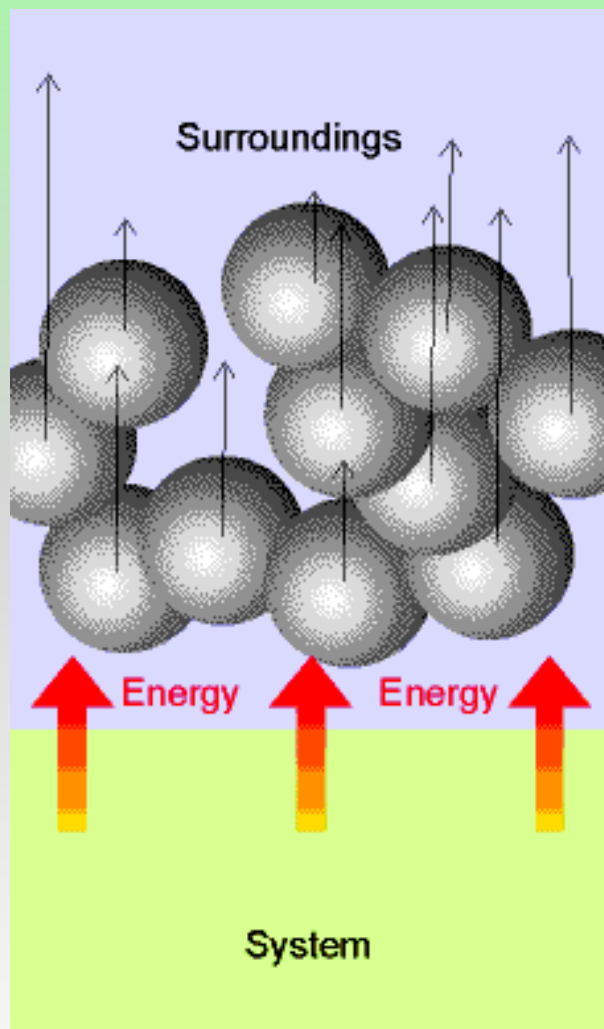
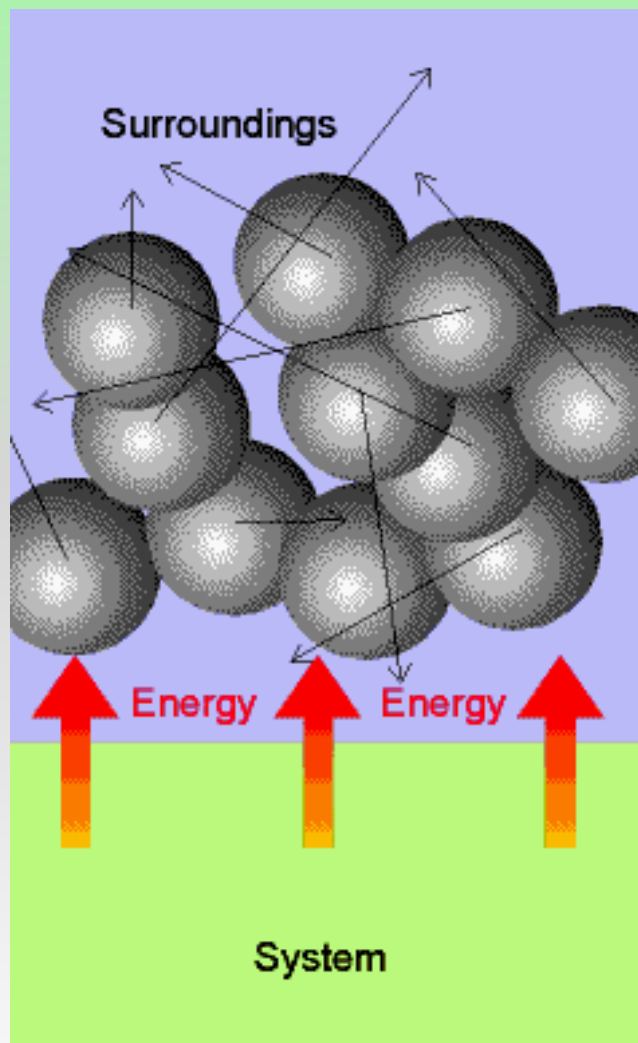
Az **A** „a rendszer” belső energiája:

$$dU_A = -dU_B + dW$$

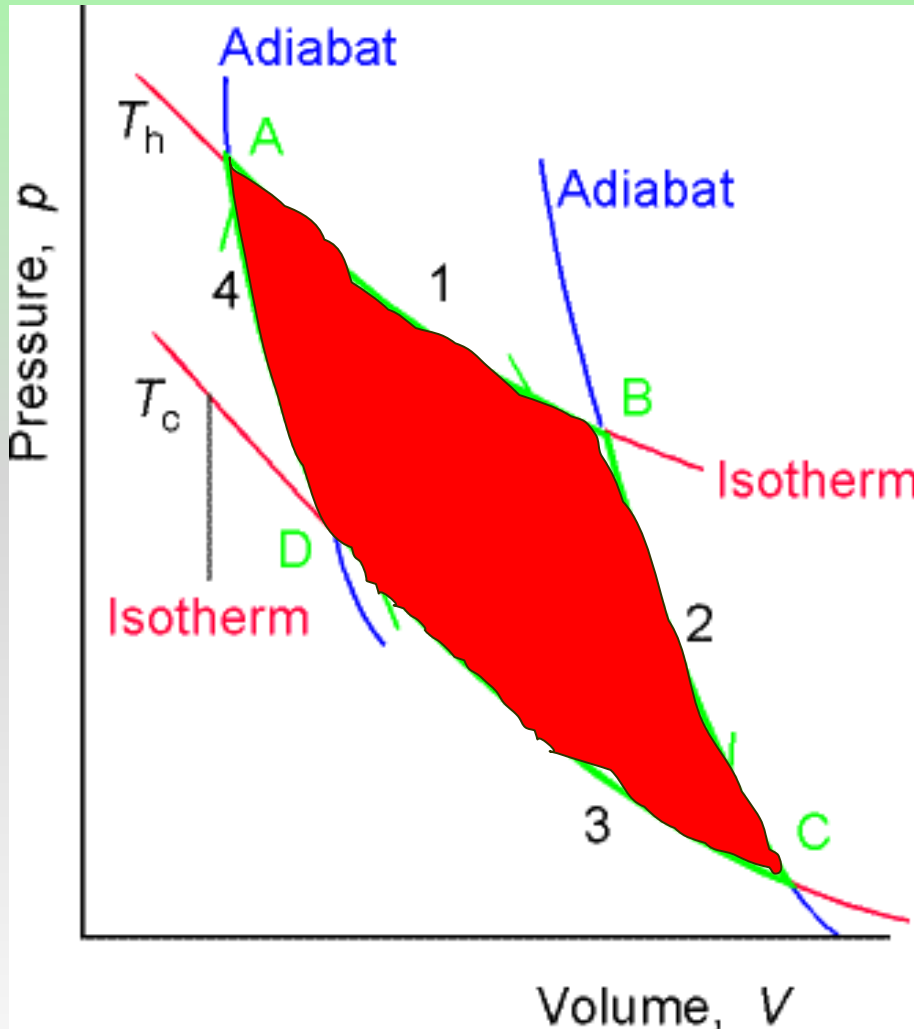
Mivel **A** merev falú csak energiaátadás történik:

$$dU_{\bullet} = dQ_{\bullet} + dW$$

Energiátadás és munkavégzés



Az ideális hőerőgép: a hő és munka kapcsolata, körfolyamat fontossága



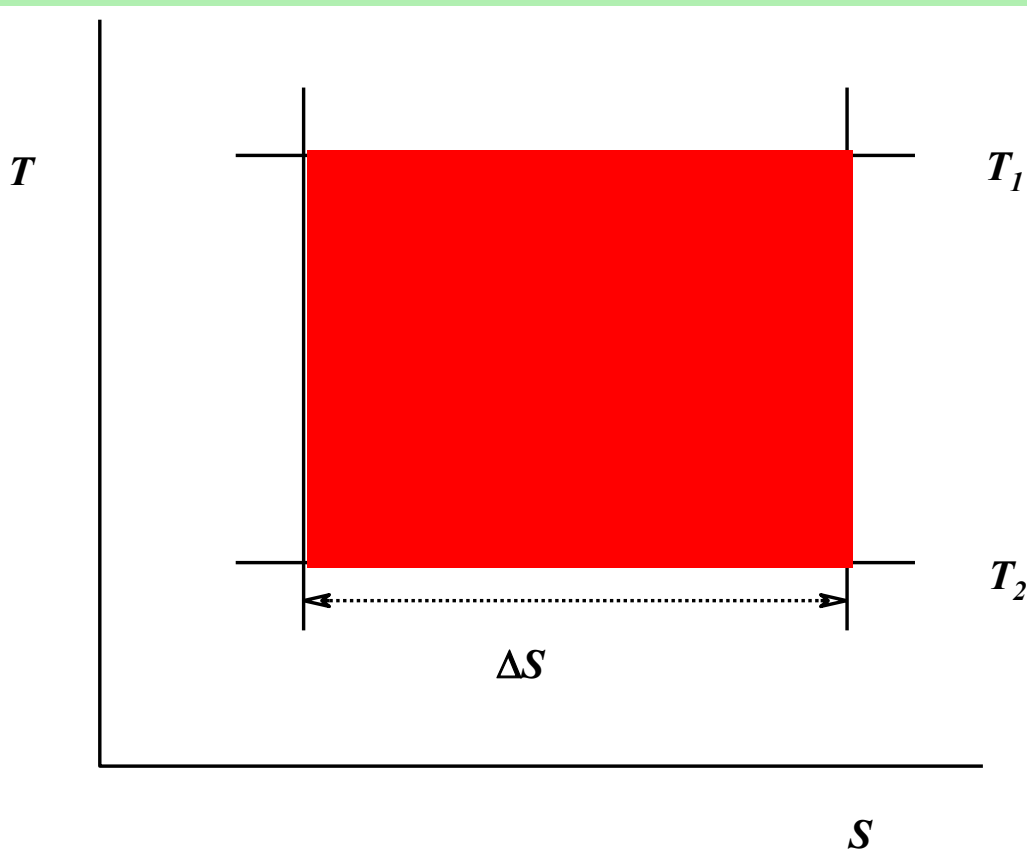
Mechanikai sík, azaz a munkát mutatja

$$\eta = \frac{T_m - T_a}{T_m}$$

A hatásfok 1, ha $T_a = 0$

0 ha $T_a = T_m$

Energia sík, termikus sík



$$\int dW = W = -(T_1 - T_2) \Delta S$$

$$\int dW = (T_2 - T_1) \Delta S$$

Munkák: KELVIN TÉTELE (II. főtétel)

$$dU = dQ + dW$$

reverzibilis:

$$\oint dU = \oint dQ + \oint dW = \oint TdS + \oint dW$$

mivel U és S állapotfüggvény

$$\oint dW = 0$$

Nem reverzibilis úgy lehet, ha a hőcsere nem reverzibilis,
akkor viszont a TdS nem egyenlő Q -val és

$$\oint dW \neq 0$$

Ez azonban akkor lehet ha legalább **2 T van és nem azonosak**

Munkák II, ha nem termikus munka van: nem hőerőgépek!

$$dU = dQ + dW$$

reverzibilis, $p = \text{áll}$:

$$dU = TdS - pdV + Fdl - U_{el.pot}dq + \sum \mu_i dn_i$$

$$dU - TdS + pdV = Fdl - U_{el.pot}dq + \sum \mu_i dn_i = dG$$

$$dH - TdS = Fdl - U_{el.pot}dq + \sum \mu_i dn_i = dG$$

Elemek: töltés áramlása feszültség között

Ember: anyagáram kémiai potenciál között

Hőerőgép: entrópia áramlása hőmérsékletkülönbség között

A második főtétel

Környezetétől elszigetelt rendszer entrópiája csak nőhet, ha benne valós (irreverzibilis) folyamatok játszódnak le.

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \geq 0$$

Tankönyvi példa: dugattyú izolálva, de a külső nyomás kisebb mint a belső, benne tökéletes gázzal.

A számolásra nagyon kell vigyázni! Reverzibilis út.

Az entrópiáról

- „Nem tudja azt senki fia, mitűl nő az entrópia.” (RaKeTa)
- A rendezetlenség mértéke?
 - a víz rendezetlenebb mint a jég, a gőz mint a víz
 - egyensúlyban a fluid fázis arányát növeljük ha hőt közlünk!!!!
 - hőt kell közölnünk valamivel, hogy rendezetlenebb legyen (?) TS nő azaz $Q = T\Delta S$ ha reverzibilis
 - Ha nem reverzibilis akkor $Q < T\Delta S$, mert a felvett hőből egy rész visszamegy (pl. surlódás), vagy fel se veszi, mert a nem reverzibilis munkavégzés kisebb!

A II. főtétel

- Összevetés az elsővel
 - az I. főtétel a hő és a munka összegével foglalkozik
- Megfogalmazások
 - spontán változások, amelyekben munkavégzés történhet (nem lehet melegítve a téglát házat építeni, de fordítva igen)
 - a rendszer instabilis állapotból stabilis állapotba kerül
 - a rendszerbe fektetett munka spontán folyamatban disszipálódik.

A folyamatok iránya valós rendszerekben (izolált rendszer valójában nincs)

A reverzibilis munkavégzés mindig nagyobb

$$-dW_{rev} \geq -dW$$

$$dW - dW_{rev} \geq 0$$

$$dU = dQ + dW = dQ_{rev} + dW_{rev}$$

$$dW - dW_{rev} = dQ_{rev} - dQ \geq 0$$

$$dQ_{rev} \geq dQ \Rightarrow \frac{dQ_{rev}}{T} \geq \frac{dQ}{T} \Rightarrow dS \geq \frac{dQ}{T}$$

$$TdS \geq dQ \quad (p = \text{áll}) \quad TdS \geq dH$$

$$dH - TdS \leq 0 \Rightarrow dG \leq 0$$

Ha egy rendszer nyomása állandó és benne nincs munkavégzés más csak térfogati munka

Bevezetés vége

Környezeti kémia

Termodinamikai számítások

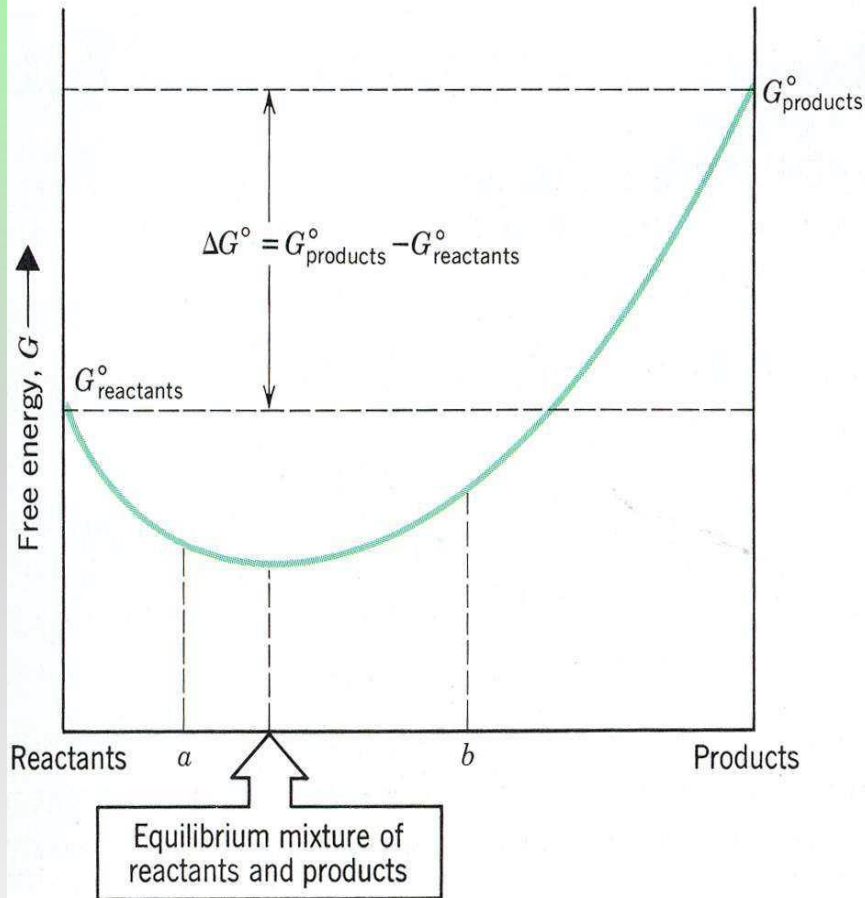


Figure 14.13. The variation in the free energy of a homogeneous chemical system as the reaction proceeds from pure reactants on the left to pure products on the right. The minimum on the curve marks the position of equilibrium. If the system has a composition corresponding to point a , the reaction is spontaneous in the forward direction. If the composition corresponds to point b , the reaction is spontaneous in the reverse

$$G = H - TS$$

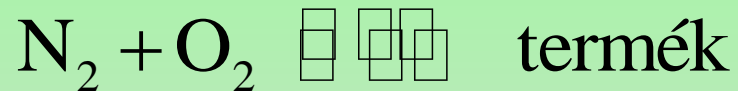
$$dG = dH - TdS - SdT \quad T, p = \text{áll.}$$

$$dG = dH - TdS$$

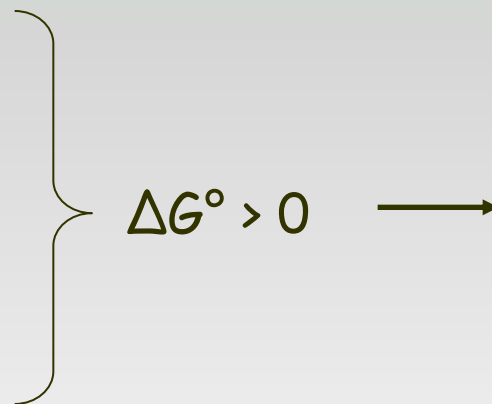
$$\Delta S > 0$$

$$\Delta G < 0 \quad \text{spontán változásnál}$$

Nitrogén és oxigén reakciója?

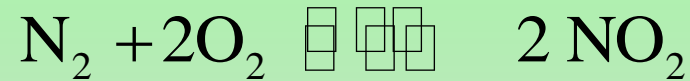


	Képződési szabandental pia, ΔG° , kJ/mol
$\text{NO}(\text{g})$	86,5
$\text{NO}_2(\text{g})$	51,37
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	98,14
$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	104,38
$\text{HNO}_3(\text{f})$	-79,9
$\text{HNO}_3(\text{aq})$	-111,25



Még több N_2
és O_2
képződne

NO₂ parciális nyomása a levegőben



$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = -2 \cdot 51370 / 8,31 \cdot 298 = -41,49$$

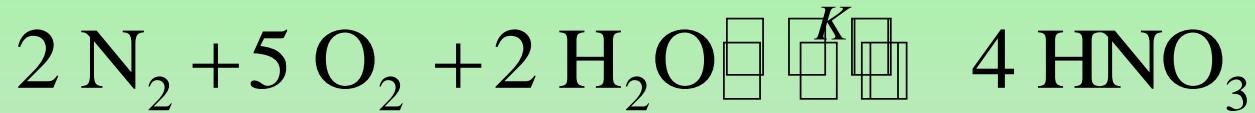
$$K = e^{-41,49} = 9,59 \cdot 10^{-19}$$

$$K = p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^2$$

$$K = x^2 / 0,8 \cdot 0,2^2$$

$$x = 1,75 \cdot 10^{-10} \quad \text{a NO}_2 \text{ parciális nyomása a levegőben}$$

Képződhet HNO₃?



$$\begin{aligned} \Delta_R G^\circ &= 4 \cdot \Delta_f G^\circ_{\text{HNO}_3} - \Delta_f G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \cdot (-79,9) - 2 \cdot (-237) = \\ &= 154,4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\ln K = -154400 / 8,314 / 298 = -62,35$$

$$K = p_{\text{HNO}_3}^4 / p_{\text{N}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^5 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

$$p_{\text{HNO}_3} = 3,52 \cdot 10^{-9} \text{ bar}$$

HNO₃ gőznyomás vs. koncentráció

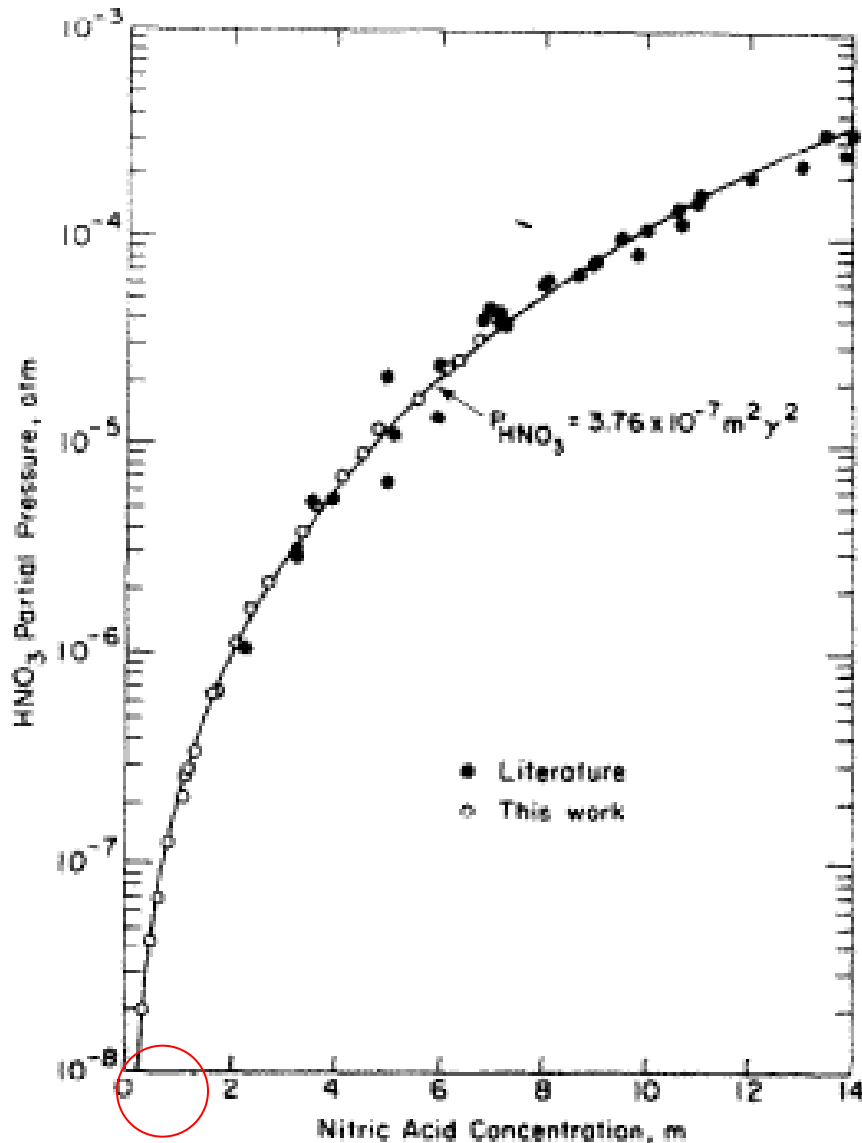


Fig. 9. Comparison of computed and measured HNO₃ partial pressures over nitric acid solutions at 25°C.

~0,1 mol/kg
oldószer

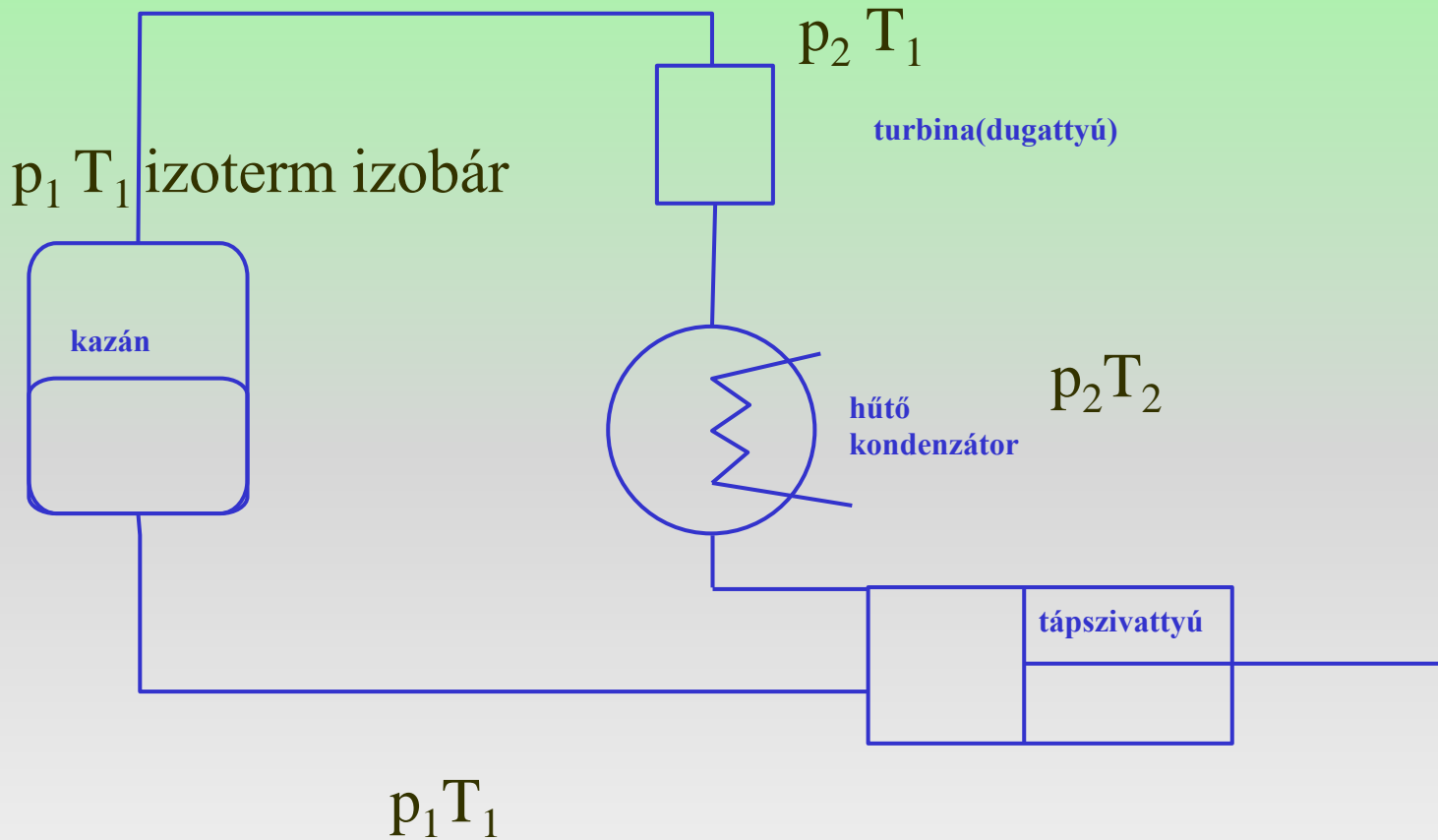
pH ≈ 1 lenne

Tengervíz pH = 7,8-8,2

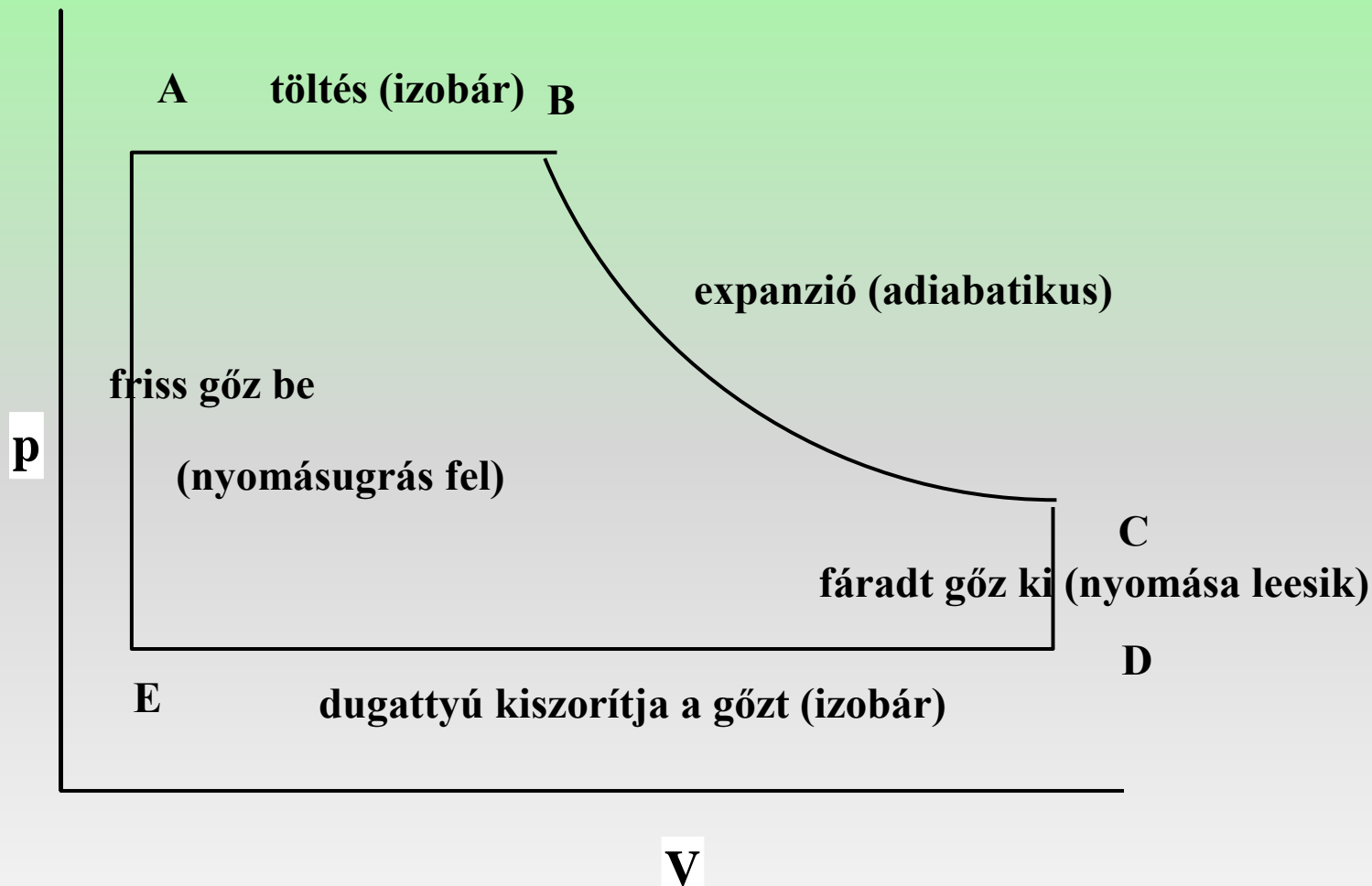
Tang, Munkelwitz, Lee: Vapor-liquid equilibrium measurements for dilute nitric acid solutions, Atmospheric Environment Vol. 22, No. 11, pp. 2579-2585, 1988.

Vége

gőzgép

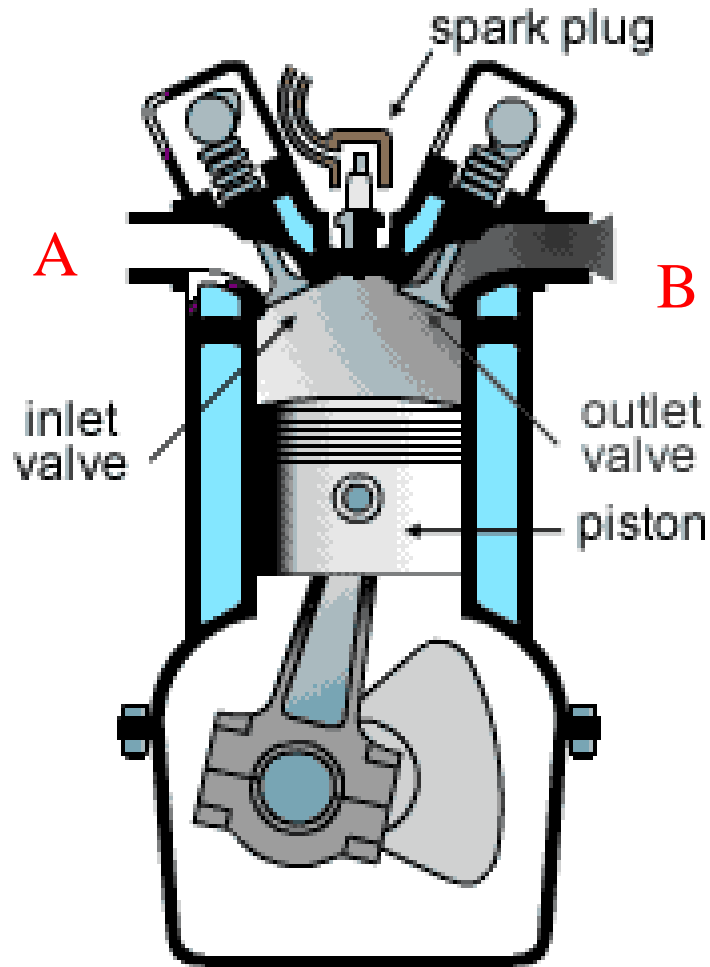


Dugattyús gőzgép és működési diagramja



Mechanikai hatásfok 90 %, a termikus hatásfok 15%

Robbanó motorok (gázgépek)



1. Szívás: benzin levegő be



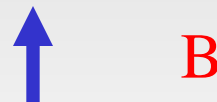
2. Sűrités: két szelep zárva



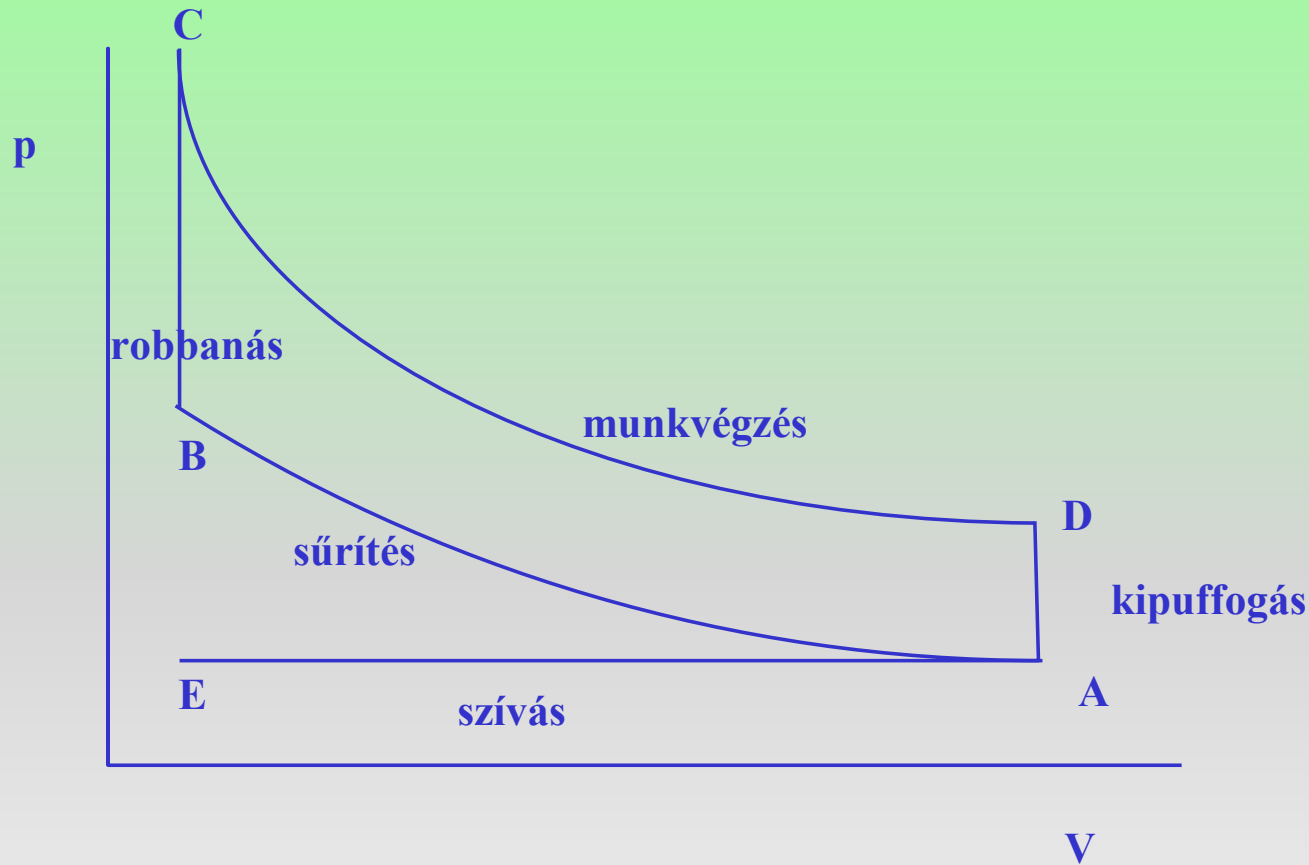
3. Munkaütem: robbanás



4. Kipuffogás



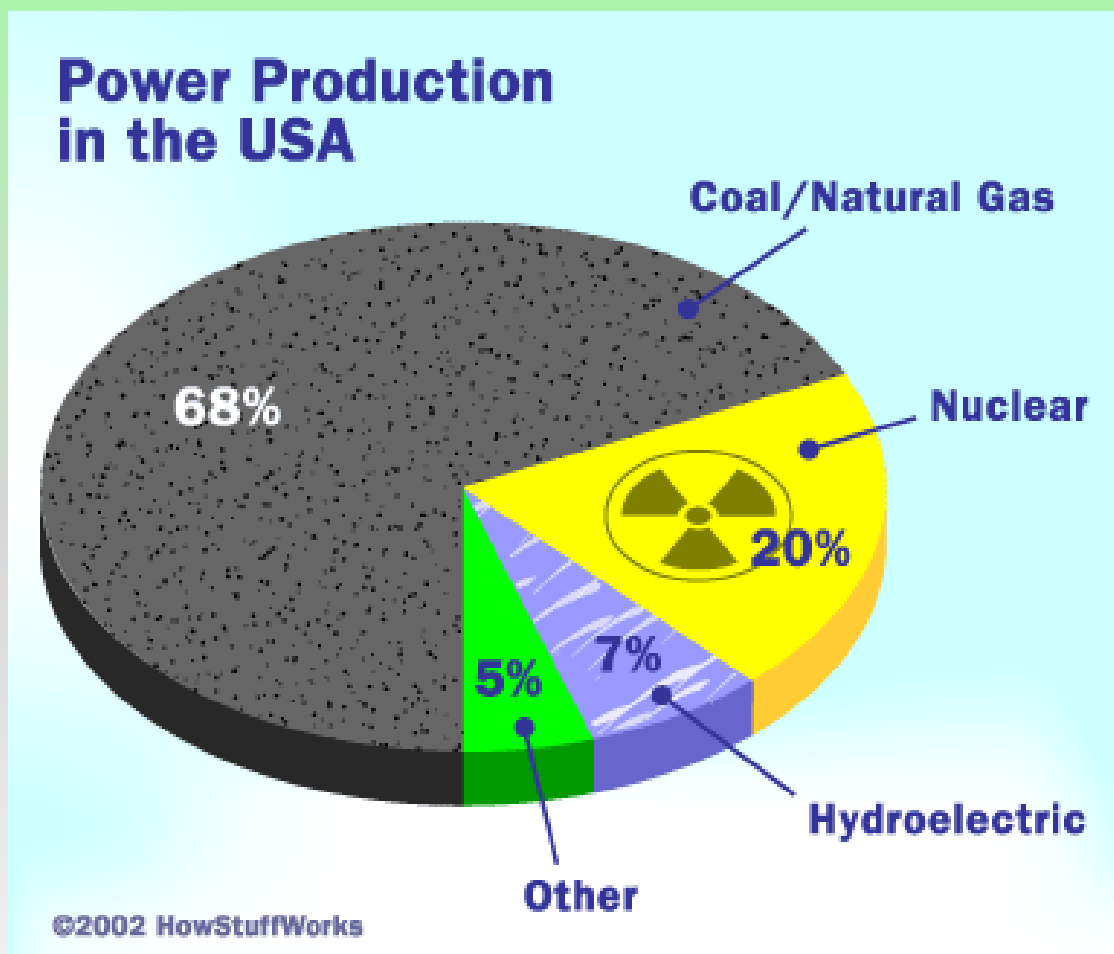
Munkadiagram



$$V_e/V_a = 1/6 \quad p_b/p_c = 10/30(\text{bar}) \quad T_c = 1500 \text{ }^\circ\text{C}, T_d = 600$$

Hat. fok = 50 % (Carnot 80 %)

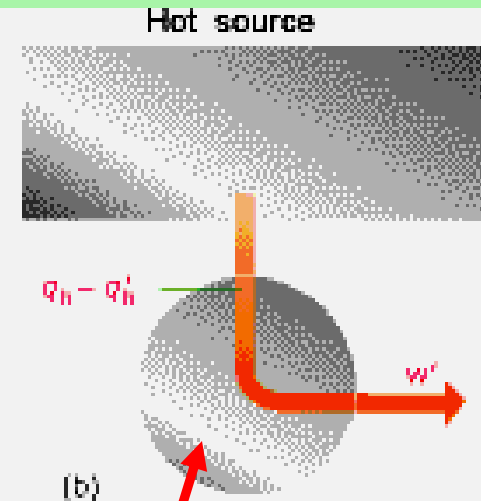
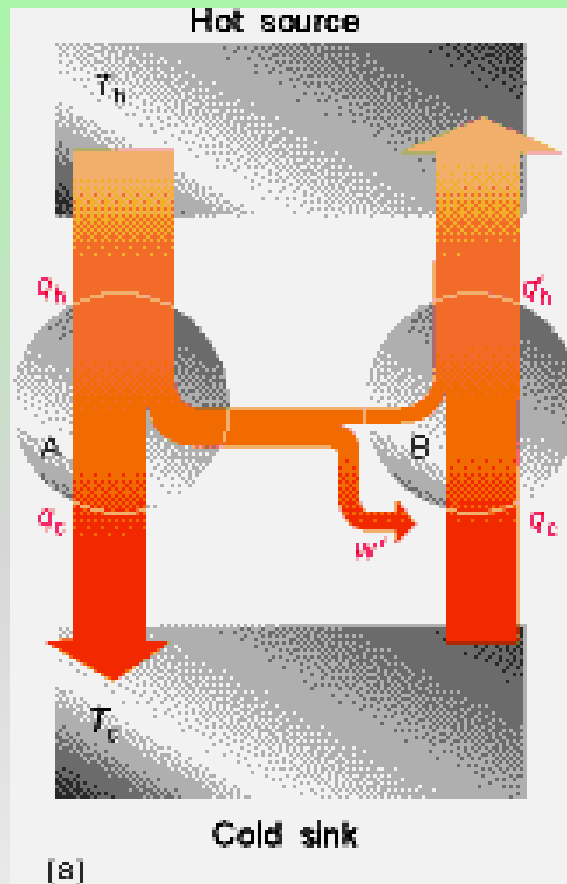
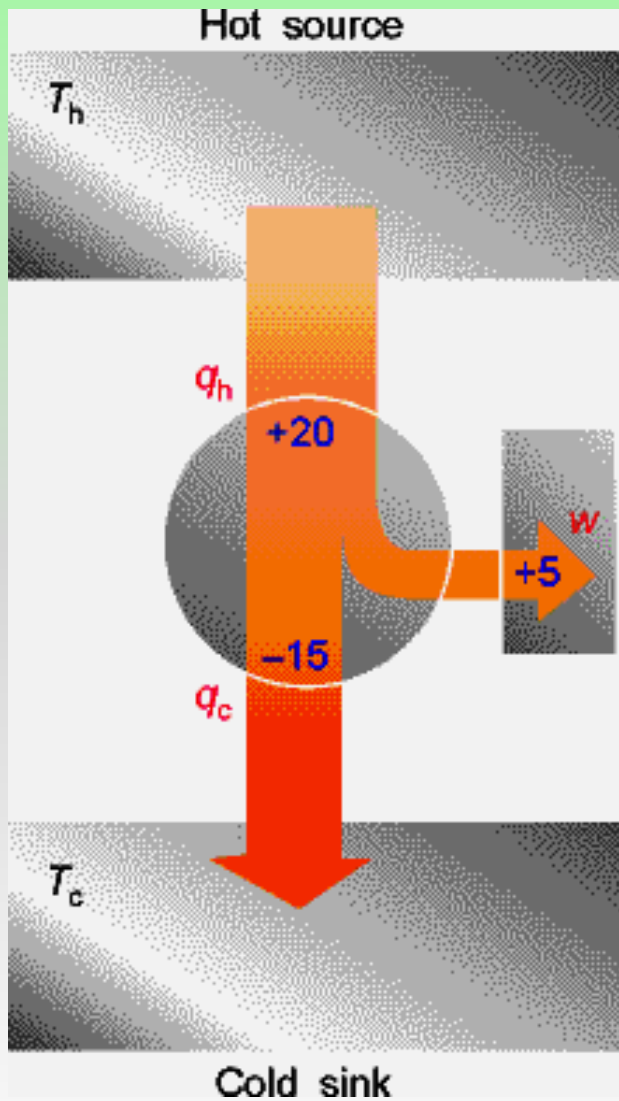
Üzemanyag (mivel fejlesztjük a hőt)



Alternatív tüzelőanyagok

Hidrogén gazdaság

A működés módja, és maximális hatásfok



Ha $A > B$ akkor az legyen a munkagép és B a hűtőgép. Ez azt jelenti, hogy q_c kevesebb munkával kerül vissza: egy hőtartályos gép.