

Dr. Pósa Mihály*

Megjegyzések (észrevételek) a szabad energia és a szabad entalpia fogalmához

1. Bevezetés

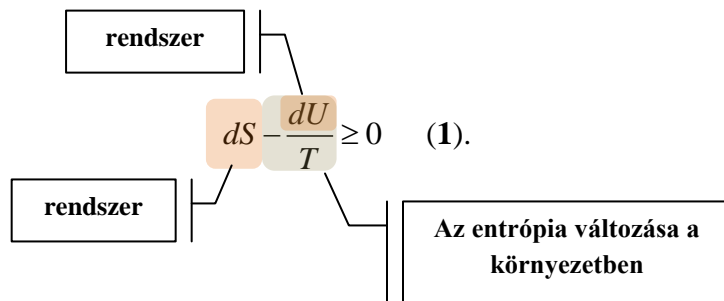
Shillady Don professzor az Amerikai Kémiai Szövetség egyik tanácskozásán felhívta a figyelmet a fizikai kémiai tantárgyak óraszámának a csökkenésére. Így a fizikai kémia tananyagok bizonyos részei az alapoktatásban hiányossá válnak.

Célom, hogy rámutassak néhány hiányosságra a rövidített tananyagú tankönyvekben.

2. A *Clauzius*-féle egyenlőtlenségtől a munkafüggvényig

Ha a *Clauzius*-féle egyenlőtlenségből indulunk ki és a vizsgált rendszerünk térfogata állandó, akkor a környezetből a rendszerbe jutott hőmennyiséget kifejezhetjük a rendszer belsőenergia változásával

$$|-q_{\text{környezet}}| = |\Delta U_{\text{rendszer}}|:$$



Ha zárt rendszerben a hőmérséklet is állandó, akkor (1) az egyenlőtlenséget a következő alakban jeleníthetjük meg:

$$0 \leq dU - TdS \quad (2),$$

* Dr. Pósa Mihály, egyetemi docens, Újvidéki Egyetem, Orvostudományi Kar, Gyógyszerészeti Tanszék, A Fizikai kémiai kutató csoport vezetője, Újvidék

továbbá alkalmazva az összeg differenciálásának a szabályát:

$$0 \leq d(U - TS) \quad (3).$$

Az $U - TS$ összetett függvényt **Helmholtz** energiának vagy szabadenergiának nevezzük és A -val jelöljük.

$$0 \leq dA = dU - TdS \quad (4).$$

Mivel a szabadenergia összetett függvény, amely állapotfüggvényekből áll, így maga is állapotfüggvény. Zárt rendszerben, ahol irreverzibilis spontán folyamat játszódik le, a szabadenergia csökken. Viszont ha a zárt rendszerben a változás reverzibilis, a szabadenergia változása nulla.

Amellett, hogy a **Helmholtz** energia csökkenése meghatározza a zárt rendszer valamely izobár-izohór folyamatának a spontaneitását, úgyszintén meghatározza a rendszer reverzibilis folyamatából nyerhető maximális munka nagyságát is. Ezért gyakran a szabadenergiát munkafüggvénynek is nevezik.

A termodinamika első tétele szerint a rendszer belső energiájának a változása:

$$dU = dq + dw,$$

ahol w a rendszer bármely típusú munkájára vonatkozik. Tegyük fel, hogy a megfigyelt rendszer a környezetével valamely reverzibilis vagy irreverzibilis folyamata során dq hőmennyiséget cserél. Ezért a termodinamika első tételében a hőmennyiség infitenzimális változatát kifejezhetjük a **Clauzius**-féle egyenlőtlenséggel: $TdS \geq dq$. A hőcserét követően rendszerünk a környezetén reverzibilis munkát végez w_{rev} , így a rendszer belső energiájának a változása:

$$dU \leq TdS + dw_{rev} \quad (5).$$

Az (5) egyenlőtlenségben a jobb oldal általában nagyobb mint a dU mivel dq olyan változóval helyettesítünk, amely irreverzibilis folyamatoknál nagyobb mint a helyettesítendő függvény. Az (5) egyenlőtlenség átrendezésével a következő kifejezéshez jutunk:

$$dw_{rev} \geq dU - TdS = dA \quad (6).$$

Ha a rendszerben reverzibilis folyamat játszódik le, akkor az előbbi egyenlőtlenségre a következő igaz:

$$dw_{rev} = dU - TdS = dA ,$$

$$-dw_{rev} = -dA \quad (7).$$

Ez azt jelenti, hogy a szabadenergia csökkenése valamely reverzibilis folyamat során egyenlő a rendszerből maximálisan kinyerhető munkával, ha a rendszer térfogata és hőmérséklete állandó. Viszont a (6) egyenlőtlenségből következik, hogy ha a megfigyelt folyamat irreverzibilis, akkor a szabadenergia változása (csökkenése) kisebb mint ha az adott folyamat reverzibilis lett volna.

Fontos tisztázni néhány dolgot a szabadenergia fogalmával kapcsolatban. Az előző részben elmondtuk, hogy zárt rendszerben, ha a megfigyelt változás reverzibilis folyamat része ($T, V = const.$), a szabadenergia változása nulla. Továbbá megmutattuk, hogy a rendszer szabadenergiájának a változása (csökkenése) valamely reverzibilis folyamat során megegyezik a rendszer maximális munkájával, ami kinyerhető a rendszer adott reverzibilis folyamatából állandó hőmérsékleten (állandó térfogaton). Tehát, ha a vizsgált rendszerben ($T, V = const.$) reverzibilis folyamat folyik, és $dA \neq 0$ ($dA < 0$), akkor meg kell jegyezni, hogy a rendszer már nem zárt (vagy legalábbis az összetétele nem állandó), hanem valamely kémiai reakció miatt (végtelenül lassú reakció, tehát reverzibilis) a rendszer összetétele változik, és a kémiai reakció energiáját használjuk munkára. Viszont, ha a rendszerünk kizárólag zárt, és az összetétele sem változhat, de viszont létezik a $dA \neq 0$ ($dA < 0$), akkor $T = const.$ mellett a rendszer térfogatának kell, hogy változzon (nem lehet a T és V is egy időben állandó):

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T \quad (8),$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial w}{\partial V}\right)_T \quad (9),$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial V}\right)_T = -p.$$

Így a szabadenergia infinitenziális változása a rendszer térfogatának a változásával:

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

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p.$$

A szabadenergia véges változása:

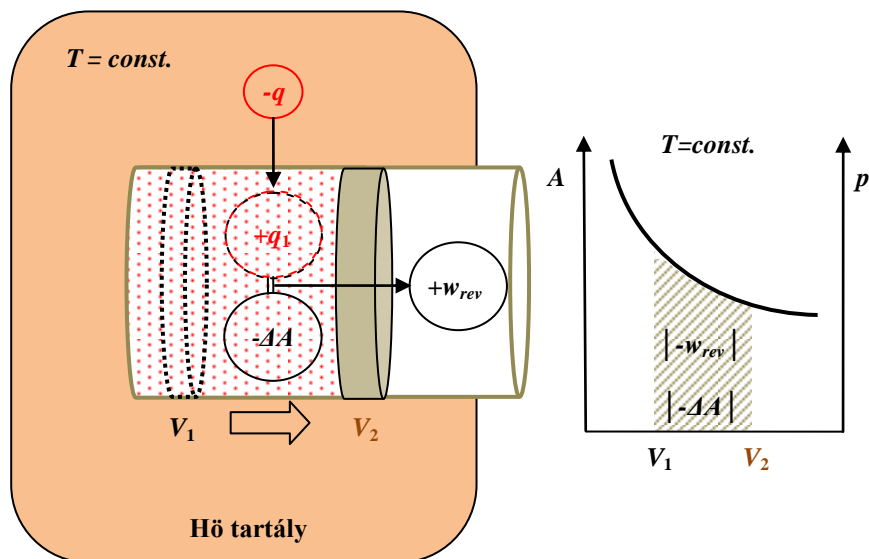
$$\int_{A_1}^{A_2} dA = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

$$\Delta A = RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (10).$$

A (10) egyenlet mellett, hogy leírja a szabadenergia változását valamely reverzibilis térfogatváltozás folyamán, úgyszintén megadja az izoterm reverzibilis térfogati munkát (*1. ábra*).

Az izoterm reverzibilis térfogat változás folyamán, a környezet entrópia változása azonos, de ellenkező előjellel, mint a rendszer entrópia változása, így a teljes entrópia változása nulla:

$$\Delta A = w_{rev} \wedge \Delta S_{Tot} = 0.$$



1. ábra
A szabadenergia változása ideális gáz reverzibilis izoterm kiterjesztése folyamán

Hasonló tanulságok vonhatók le a szabadentalpia elemzésekor is.

3. Összegzés

Ennek a munkának az a célja, hogy rámutasson a szabadenergiával kapcsolatos egyes fogalmakra, melyek értelmezései igencsak csorbulnak a tananyag csökkenése folyamán.

Felhasznált irodalom:

1. D. Shillady. Essentials of Physical Chemistry. CRC Press, London 2012
2. D.R. Lide. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton 2010
3. P.W. Atkins. Physical Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1997
4. Gy. Póta. Fizikai kémia gyógyszerész hallgatók számára. Kossuth Egyetemi Kiadó, Debrecen 2008