

Grofcsik András:

FIZIKAI KÉMIA I

A 2012. tavaszi félév tananyagának vázlata

A piros négyzettel jelölt diák tartalmát csak emelt szintű vizsgán kérjük számon

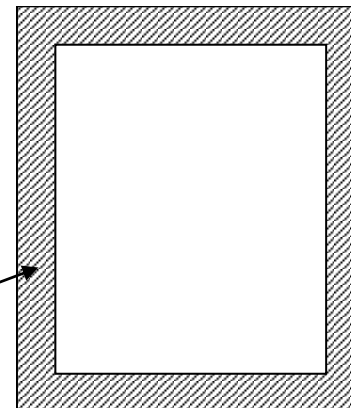
A termodinamikai rendszer fogalma, típusai és jellemzése

Rendszernek nevezzük a világnak azt a képzelt vagy valós határfelülettel elkülönített részét, amelynek tulajdonságait vizsgáljuk.

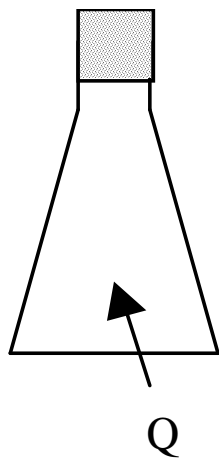
Környezet: ami a rendszeren kívül van.

Elszigetelt: sem anyag, sem energia nem lép át a falon.

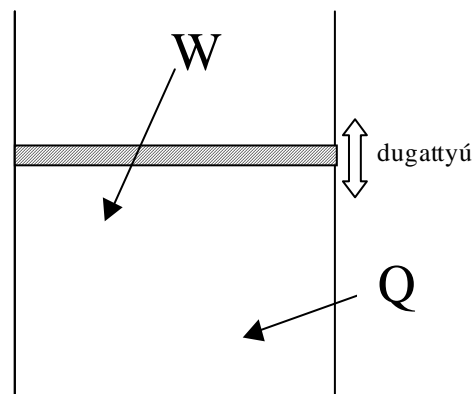
szigetelés



Zárt: energia átmegy a falon, anyag nem.



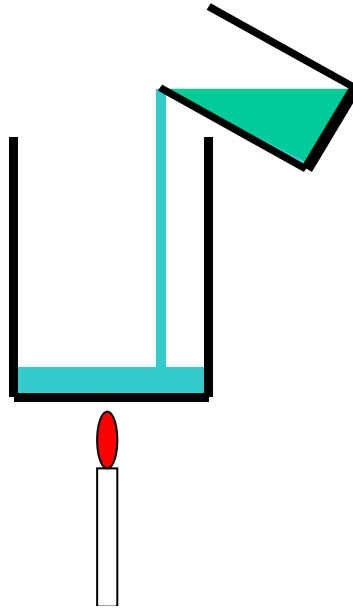
a) állandó térfogat



b) változó térfogat

Q: hő, W: munka

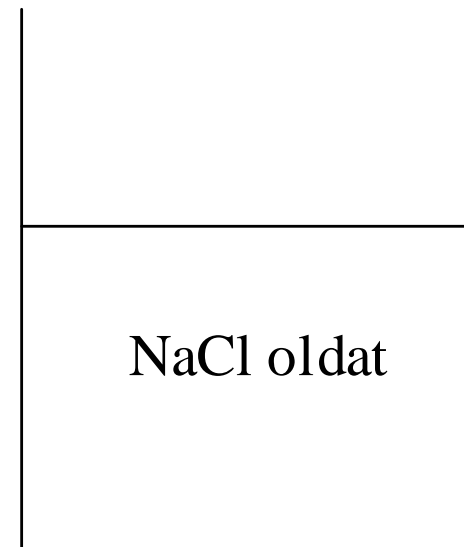
Nyitott (nyílt):



anyagtranszport
energiatranszport

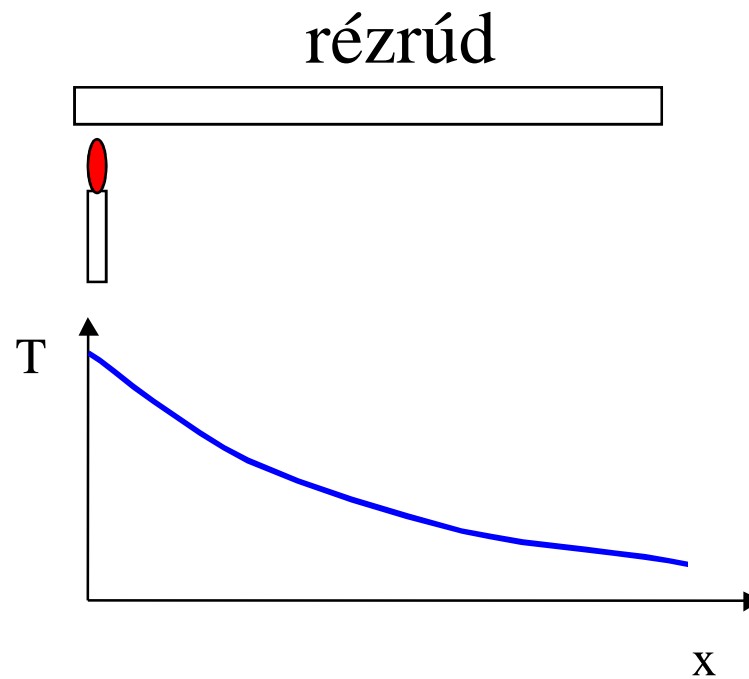
Homogén: makroszkopikus tulajdonságok minden pontban azonosak.

Pl.

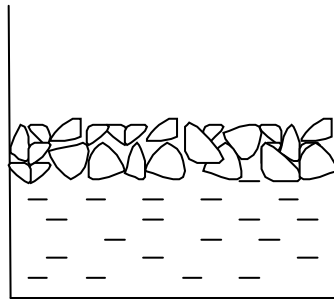


Inhomogén: egyes makroszkopikus tulajdonságok helyről helyre változnak; eloszlásukat folytonos függvény írja le.

Pl. ha egy rézrudat melegítünk az egyik végén, a hőmérséklet változik a rúd hossza mentén.



Heterogén: ugrásszerűen változó makroszkopikus tulajdonságok.
Pl. jég-víz rendszer

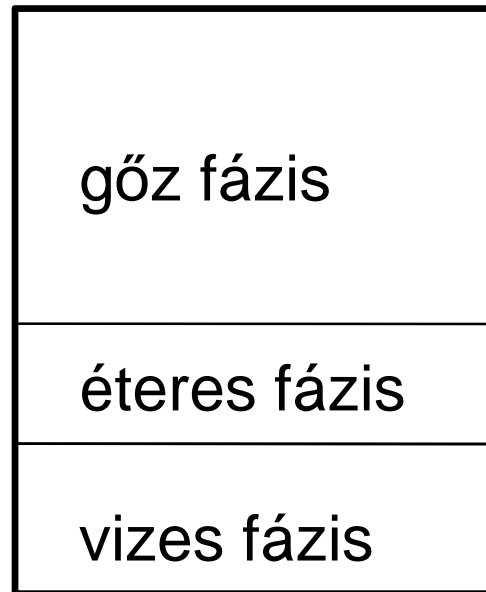


Egy komponens
Két fázis

Fázis: a rendszer homogén kémiai összetételű és homogén vagy inhomogén fizikai szerkezetű része. A fázis lehet diszpergált (széttöredezett), ilyenkor egy fázisba soroljuk az azonos összetételű részeket.

Komponens: a rendszernek a kémiai tulajdonság alapján megkülönböztethető része.

Példa kétkomponensű, háromfázisú rendszerre:
Éter és víz zárt edényben (Korlátozottan elegyednek egymásban.)



Mindkét komponens jelen van mindegyik fázisban

A termodinamikai rendszer állapota a mérhető fizikai tulajdonságok összessége.

A rendszer állapotától függő makroszkopikus jellemzőket **állapotjelzőknek** (állapothatározóknak) nevezzük.

Az alap-állapot jelzők:

tömeg (anyagmennyiség) m (n)

térfogat V

nyomás (p)

hőmérséklet (T)

koncentráció (c)

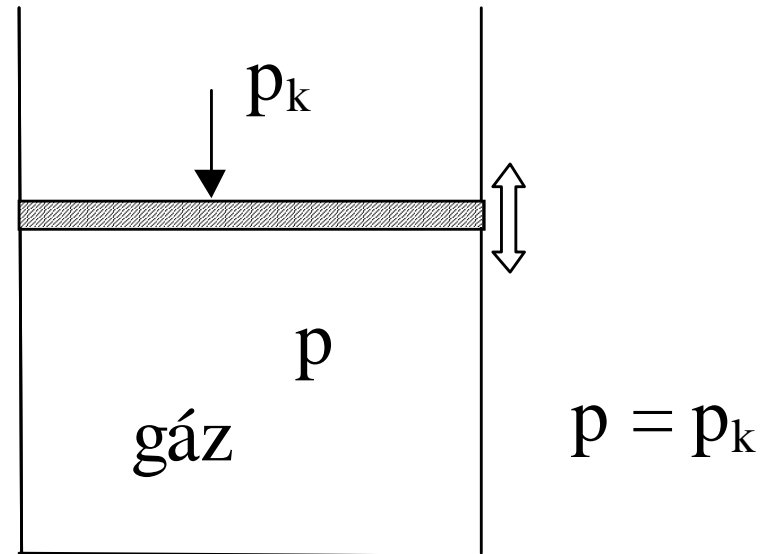
A rendszer termodinamikai egyensúlyban van, ha az állapotváltozók egyike sem változik. Egyensúlyban nem játszódnak le makroszkopikus folyamatok.

Nem egyensúlyi rendszer: állapotváltozók az időben változnak.

Reverzibilis változás: végállapotból ugyanazon közbülső egyensúlyi állapotokon keresztül jut a rendszer a kezdeti állapotba. Olyan folyamat, amelyet a változók infinitezimális módosításával meg lehet fordítani.

A valóságos folyamatok mindig irreverzibilisek.

Pl. egy gáz reverzibilis összenyomása azt jelenti, hogy a külső nyomás csak észrevétlenül nagyobb, mint a gáz nyomása, tehát a rendszer és környezete között mechanikai egyensúly van.



A valóságos folyamatok sok esetben jól megközelítik a reverzibilis határesetet.

Gyakran vizsgált folyamatok:

Izoterm ($t = \text{áll.}$)

izobár ($p = \text{áll.}$)

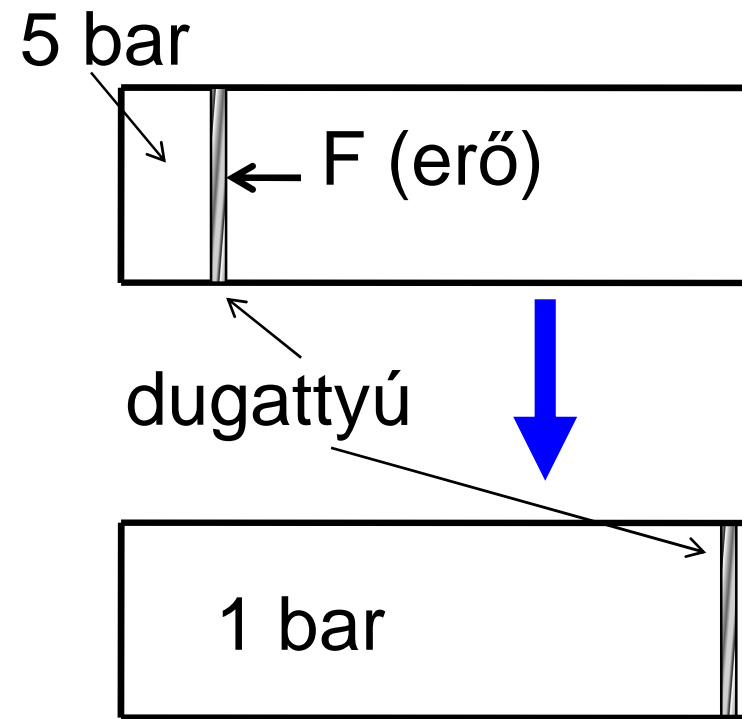
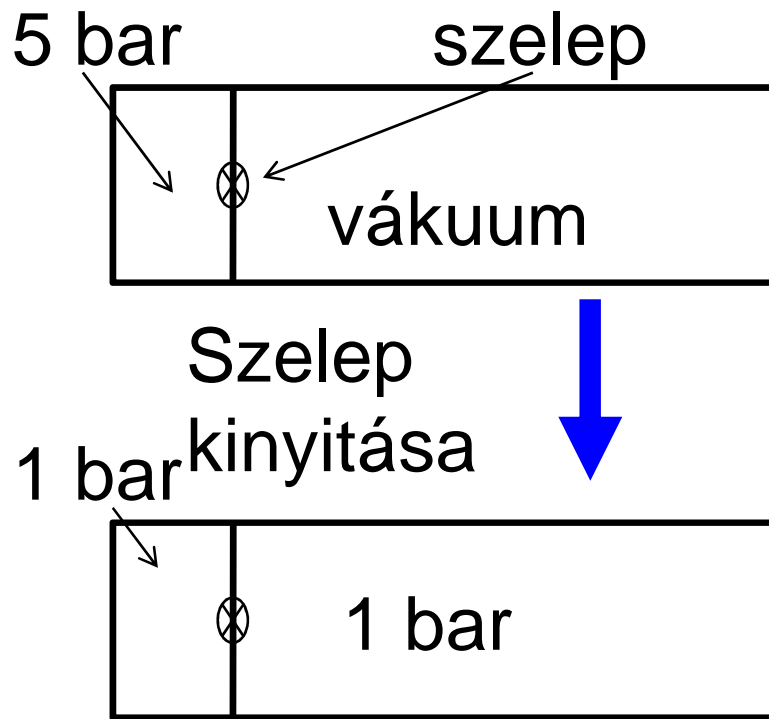
izochor, izosztér ($V = \text{áll.}$)

adiabatikus ($Q = 0$)

Példa irreverzibilis (a) és reverzibilisnek tekinthető (b) folyamatokra:

Mindkét esetben 5 bar nyomásról 1 bar nyomásra terjesztjük ki a gázt.

a) Szelepen keresztül b) Dugattyú lassú mozgásával



Az **állapotfüggvény** az állapothatározók olyan többváltozós egyértékű függvénye, amelynek változása csak a kezdeti és végállapottól függ. Független az úttól, amelyen a rendszer a kezdeti állapotból a végállapotba jutott. (pl. potenciális energia a gravitációs térben).

Legfontosabb állapotfüggvények:

U – belső energia

H – entalpia

S – entrópia

A – szabadenergia

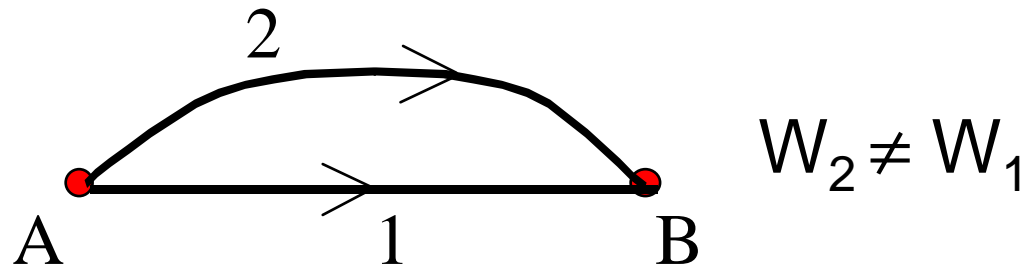
G – szabadentalpia

Változás pl. ΔU

Infinitezimális változás: dU (teljes differenciál).

Útfüggvények: értékük függ a kezdeti és végállapot között megtett úttól. Ilyen pl. a munka és a hő.

Pl. vízszintes súrlódó felületen A pontból eljuttatunk egy tárgyat a B pontba.



Változásról nem beszélünk.

Infinitezimális érték: δW , δQ nem teljes differenciál, mert az integrálásához további adatokat kell megadni.

A termodinamikában használt mennyiségeket egy más szempontból is osztályozhatjuk:

Extenzív mennyiségek: függenek a rendszer kiterjedésétől és additívak : tömeg (m)
térfogat (V)
belső energia (U), stb.

Intenzív mennyiségek: nem függenek a rendszer méretétől, és nem additívak: hőmérséklet (T)
nyomás (p)
koncentráció (c)

Extenzív mennyiségből csinálhatunk intenzív mennyiséget, ha azt egységnyi tömegre, térfogatra, stb. vonatkoztatjuk.

$$\text{Sűrűség } \rho = m/V \quad \text{Móltérfogat: } V_m = V/n$$

$$\text{Moláris belső energia: } U_m = U/n$$

Állapotegyenlet: az egyensúlyban levő rendszer állapotváltozóinak között teremt kapcsolatot.

$$\text{Pl. tökéletes gáz} \quad R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{állapotegyenlete:} \quad V [\text{m}^3] \quad T [\text{K}]$$

$$pV = nRT \quad p [\text{Pa}] \quad n [\text{mol}]$$

Valóságos anyagok állapotegyenletei empirikus függvények (hatványsor, diagram, táblázat formájában).

A termodinamikai hőmérséklet és nyomás

A hőmérséklet fogalma a hideg – melegérzetből fejlődött ki.

A ma legelterjedtebb hőmérsékletskálát 1742-ben javasolta a svéd Andres Celsius.

A Celsius-skála két alappontja:

olvadó jég: $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

forrásban lévő víz: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Milyen anyag milyen fizikai tulajdonságát használjuk a hőmérséklet mérésére?

Folyadékok (pl. higany vagy alkohol) hőtágulálása.

Nem használhatók széles hőmérséklet-tartományban.

Ugyanazt a hőmérőt más folyadékkal töltve nem ugyanazt az értéket mutatja, mert a folyadékok hőtágulása különbözik (szigorúan véve nem arányos). Pl. Hg-nyal : $28,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ot, alkohollal $28,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ot mérünk.

A tökéletes gáz pV_m szorzatát választották a hőmérséklet-mérés alapjául. (Minden valóságos gáz zérus nyomáshoz közelítve tökéletes gázként viselkedik.)

Így a Celsius-skálán kifejezett hőmérséklet:

$$t = \frac{(p \cdot V_m)_t - (p \cdot V_m)_0}{(p \cdot V_m)_{100} - (p \cdot V_m)_0} \cdot 100 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

A pontosan lemért (és 0 nyomásra extrapolált) értékeket behelyettesítve:

$$t = \frac{(p \cdot V_m)_t}{8,314} - 273,15 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

Áttérve az abszolút hőmérsékleti skálára:

$$(T = 273,15 + t)$$

$$p \cdot V_m = R \cdot T \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A víz hármaspontjához rögzítik a termodinamikai hőmérséklet-skálát (a hármaspontban mindhárom halmazállapot egyszerre jelen van): 1 Kelvin (K) egyenlő a víz hármaspontja hőmérsékletének $1/273,16$ részével. (A víz hármaspontjának hőmérséklete kb. 0,1 fokkal nagyobb, mint a légköri nyomáson mért fagyáspontja.)

A víz hármaspontja tehát pontosan 273,16 K.

Nyomás

$$p = F/A \cdot (\text{nyomóerő/felület})$$

Egysége: Pascal (N/m²)

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

1 torr = 1 Hgmm: 1 mm magas higanyoszlop hidrosztatikai nyomása.

A hidrosztatikai nyomás:

$p = \rho \cdot g \cdot h$, ahol ρ a sűrűség, g a gravitációs gyorsulás (9,81 m/s²), h a folyadékfelszíntől mért függőleges távolság.

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

Pl. Hány Pa 1 torr? (a Hg sűrűsége 13,6 kg/dm³)

$$p = \rho \cdot g \cdot h = 13600 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 0,001 \text{ m} = \\ = 133 \text{ Pa}$$

Parciális nyomás: $p_i = y_i \cdot p$

$$p = \sum p_i$$

Ez a definíció érvényes tökéletes és reális gázokra is. A következő megállapítás már reális gázokra nem érvényes.

Tökéletes gázokban p_i az a nyomás, melyet a gáz akkor fejtene ki, ha egyedül töltené ki a rendelkezésre álló teret (Dalton törvénye).

A belső energia, a termodinamika I főtétele

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + U$$

E az össz-energia, E_{kin} és E_{pot} a tömegközéppont kinetikus és potenciális energiája

Belső energia U : a rendszert felépítő részecskék kinetikus és potenciális energiájának az összege. Nem foglalja magában az egész rendszernek, mint makroszkopikus testnek a kinetikus és potenciális energiáját.

A belső energia részei:

Termikus energia: az atomok, molekulák, ionok mozgásával kapcsolatos (haladó mozgás, rezgés, forgás).

Intermolekuláris energia: a molekulák közötti erőkkel kapcsolatos (pl. folyadék elpárologtatásához energia kell, mert le kell győznünk a molekulák között ható vonzó erőket)

Kémiai energia: a kémiai kötések létesítésével és felbontásával kapcsolatos.

Magenergia: a nukleonok (protonok és neutronok) közötti kölcsönhatások energiája.

A felosztást tovább folytathatjuk.

Einstein: $E = m \cdot c^2$

Gyakorlatilag a belső energia abszolút értékét nem tudjuk pontosan megadni, csak a változását: ΔU .

Önkényes vonatkozási ponthoz viszonyítjuk (pl. 25 °C, 1 bar nyomás - lásd „Entalpia” című fejezet)

I. főtétele: Energia-megmaradás törvénye

Elszigetelt rendszer: $\Delta U = 0$

Zárt rendszer: $\Delta U = W + Q$

Infinitezimális változásra: $dU = \delta W + \delta Q$

W: munka

Q: hő

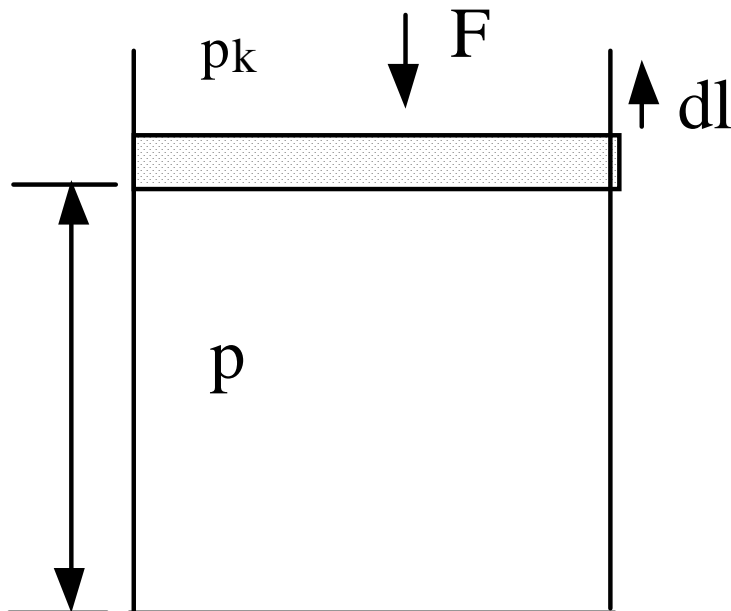
Nyitott rendszer: lásd később.

A munka

A mechanikai munka az erő és az elmozdulás skalárszorzata:

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl}$$

Termodinamikában a legtöbbit a térfogati munkával találkozunk.



$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl} = p_k \cdot A \cdot (-dl)$$

$$\delta W_{\text{térf}} = -p_k \cdot dV$$

$$W_{\text{térf}} = -\int_{V_1}^{V_2} p_k dV$$

Megjegyzések:

a) Térfogati munkában mindig a külső nyomás (p_K) szerepel.

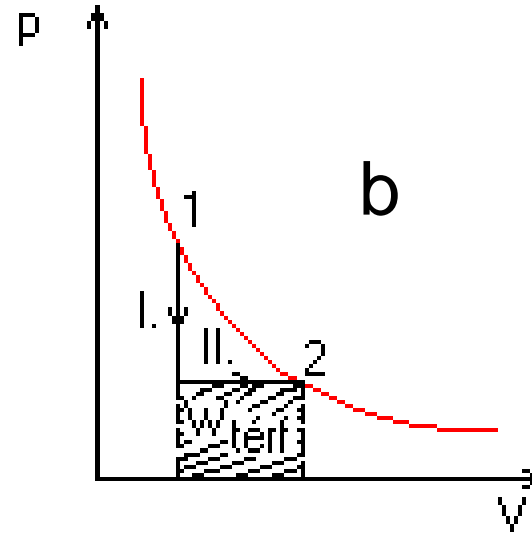
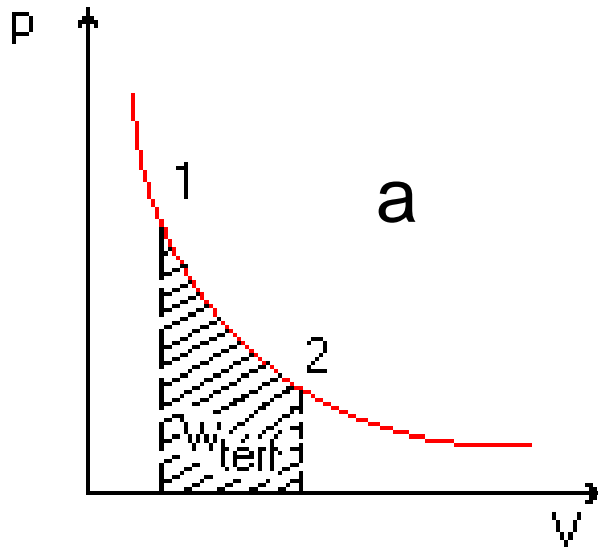
Reverzibilis változás: $p = p_K$

b) Ha a térfogat nő, a munka negatív, ha csökken, pozitív.

c) Ha a p állandó, könnyen integrálhatunk:

$$W_{\text{térf}} = - p \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = - p \cdot \Delta V$$

A térfogati munka szemléltetése: indikátordiagram



Állandó
hőmérsékleten
kiterjesztjük a gázt

I. állandó térfogaton lehűtjük a
gázt végső nyomásra
II. állandó nyomáson
felmelegítjük

$$W_a \neq W_b$$

Tehát a térfogati munka útfüggvény.

A térfogati munkán kívül sokféle más munka is előfordul a termodinamikában. Az elemi munka egy intenzív mennyiség és egy extenzív mennyiség megváltozásának szorzata.

Munka	Intenzív m.	Extenzív m.	Elemi munka
Térfogati	Nyomás (-p)	Térfogat (V)	$\delta W_{\text{tér}} = -pdV$
Határfelületi	Fel.fesz. (γ)	Felület (A)	$\delta W_{\text{fel}} = \gamma dA$
Elektromos	Potenciál (φ)	Töltés (q)	$\delta W_{\text{el}} = \varphi dq$

A munka a rendszer határfelületén fellépő energiatranszport-mennyiség, amelyet a kölcsönhatáshoz tartozó (hőmérséklettől különböző) intenzív állapotjelző inhomogenitása, a hajtóerő hoz létre. 28

A hő

A hő a rendszer határfelületén fellépő, anyagtranszport nélküli energiáttranszport-mennyiség, amelyet a hőmérséklet-eloszlás inhomogenitása hoz létre.

Hőátmenettel járó folyamatok:

- A) Melegítés, hűtés
- B) Fázisátalakulás
- C) Kémiai reakció

A) Melegítés-hűtés:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

c = fajlagos hőkapacitás
(fajhő) [J/(kg·K)]
Víz $c = 4.18$ kJ/kg·K

$$Q = C_m \cdot n \cdot \Delta T$$

C_m = moláris hőkapacitás
(mólhő) [J/(mol·K)]

A fenti egyenletek csak közelítő jellegűek. A hőkapacitás függ a hőmérséklettől:

$$Q = n \int_{T_1}^{T_2} C_m(T) dT$$
$$C_m(T) = \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q}{dT}$$

A hő, mint a munka, útfüggvény. Ki kell jelölnünk az utat is. Leggyakoribb az állandó nyomáson vagy az állandó térfogaton végzett melegítés.

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT \qquad Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$$

$C_{mp} > C_{mv}$, mert állandó nyomáson végzett melegítés során térfogati munkavégzés is van, a befektetett energiának azt is fedezni kell.

B) Fázisátalakulás

A fázisátmenetek izoterm és izobár folyamatok. Tiszta anyag esetén vagy a hőmérsékletet vagy a nyomást választhatjuk szabadon. (Pl. a víz forráspontja 1,013 bar nyomáson 100 °C). Olvadáshőt, párolgáshőt látens hőnek hívjuk (hőt közlünk, miközben nem nő a hőmérséklet).

C) Kémiai reakció

(ezzel később foglalkozunk)

Az entalpia

Az első főtétel: $\Delta U = W + Q$

Ha nincs munka ($W = 0$, $\Delta V = 0$), a belsőenergia-változás a hővel egyenlő.

$$\Delta U = Q_v$$

(állandó térfogaton,
ha egyéb munka sincs)

Az állandó térfogaton lejátszódó folyamatokat jól jellemzi a belső energia.

A kémiában nagyon gyakori az állandó nyomás. Ezért definiáltak egy olyan függvényt, amellyel az állandó nyomáson végbemenő folyamatokat jellemezhetjük.

Entalpia:

$$H = U + pV$$

Mértékegysége: Joule

A teljes differenciálja:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Ha csak térf. munka lehet
és a változás reverzibilis:

$$dU = -pdV + \delta Q$$

Ekkor $dH = \delta Q + Vdp$

Ha a nyomás állandó:

$$dH = \delta Q_p$$

$$\Delta H = Q_p$$

Véges változásra:

$$H = U + pV$$

állandó nyomáson:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta U = W + Q$$

csak térfogati munka:

$$W = -p\Delta V$$

$$\Delta H = -p\Delta V + Q + p\Delta V$$

$$\Delta H = Q_p$$

Izobár folyamatban (ha nincs egyéb munka) az entalpia-változás a hővel egyenlő.

Az entalpia-változás számítása izobár melegítés ill. hűtés esetén:

$$dH = \delta Q_p = n \cdot C_{mp} \cdot dT \quad \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$$

C_{mp} -t hatványsorok formájában szokták megadni:

$$C_{mp} = a + bT + cT^{-2} + d \cdot T^2$$

$$\Delta H = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c(T_2^{-1} - T_1^{-1}) + \frac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right]$$

$$\Delta H = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c(T_2^{-1} - T_1^{-1}) + \frac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right]$$

Ha C_{mp} -t állandónak tekintjük: $\Delta H = n \cdot C_{mp} \cdot \Delta T$

Fázisátalakulások (izoterm, izobár folyamatok):

ΔH_m (pár): - moláris párolgáshő

ΔH_m (olv): - moláris olvadáshő

ΔH_m (szubl): - moláris szublimációs hő

Ezek pozitív entalpia-változások (hőt kell közölni).
Az ellentétes folyamatok (kondenzáció, fagyás)
entalpia-csökkenéssel járnak.

A tökéletes gáz fogalma

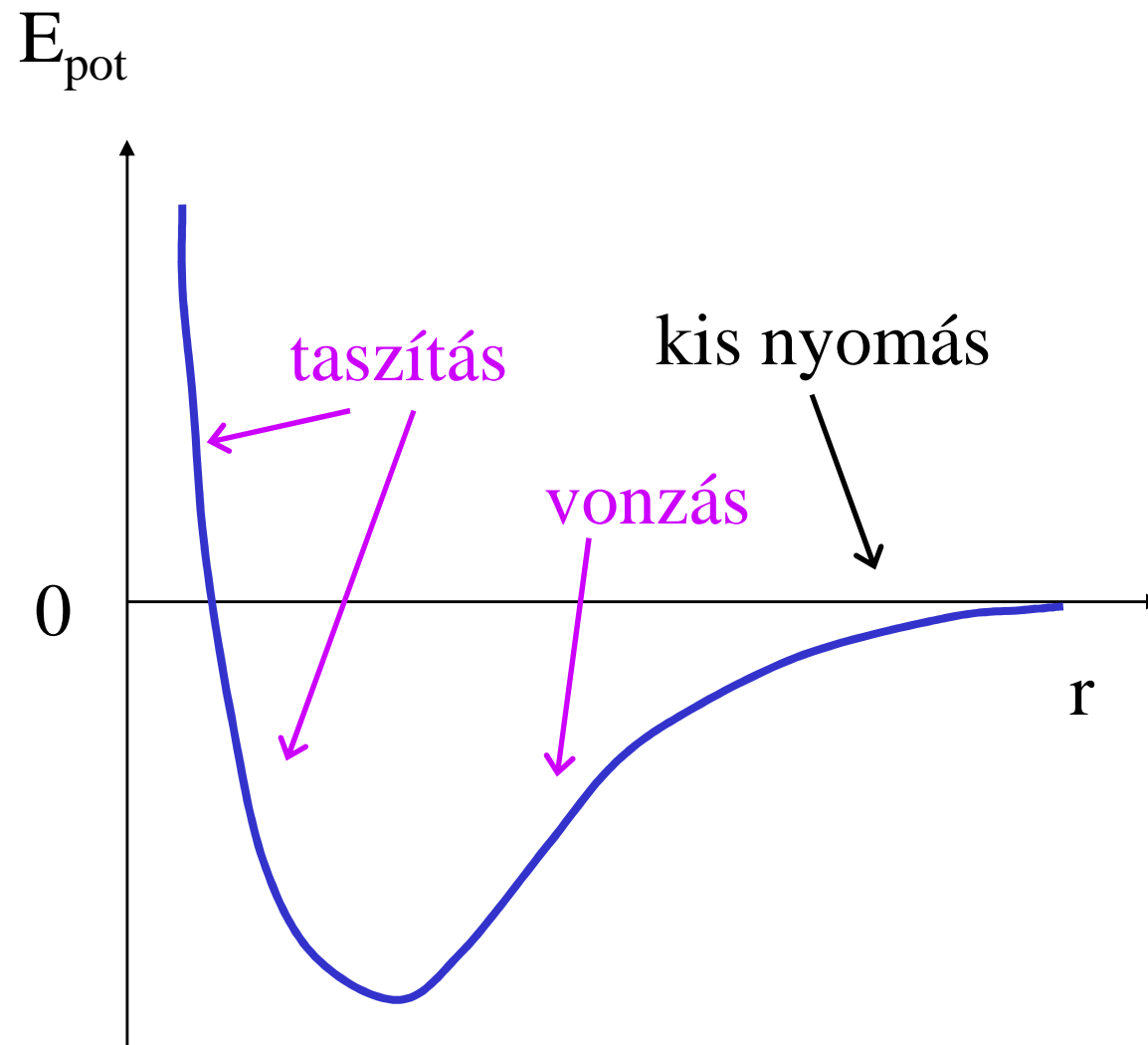
A tökéletes gáz jellemzői:

1. Nincs kölcsönhatás a molekulák között.
2. A molekula saját térfogata elhanyagolható az össz-térfogathoz viszonyítva.

A tökéletes gázokra érvényes az általános gáztörvény:

$$pV = nRT$$

Két molekula közötti potenciális energia a távolság függvényében



Kisnyomású gázok megközelítik a tökéletes gáz viselkedését.

Abból a feltételből kiindulva, hogy a molekulák között nincs pot.energia, következik, hogy a tökéletes gáz belső energiája nem változik meg, ha növeljük vagy csökkentjük a térfogatot (ill. a nyomást) állandó hőmérsékleten.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

Tökéletes gáz belső energiája csak a hőmérséklettől függ.

Összefüggés C_{mp} és C_{mv} között (tökéletes gáz)

$C_{mp} > C_{mv}$ mert állandó nyomáson végzett melegítéskor kiterjed a gáz, és térfogati munkát végez.

$$\delta Q_v = dU \qquad \delta Q_p = dH$$

$$C_{mv} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_v}{dT} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dU}{dT} \qquad C_{mp} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dH}{dT}$$

$$H = U + pV = U + nRT$$

$$C_{mp} = \frac{1}{n} \cdot \frac{d}{dT} (U + nRT) = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} + nR \right)$$

$$C_{mp} = C_{mv} + R$$

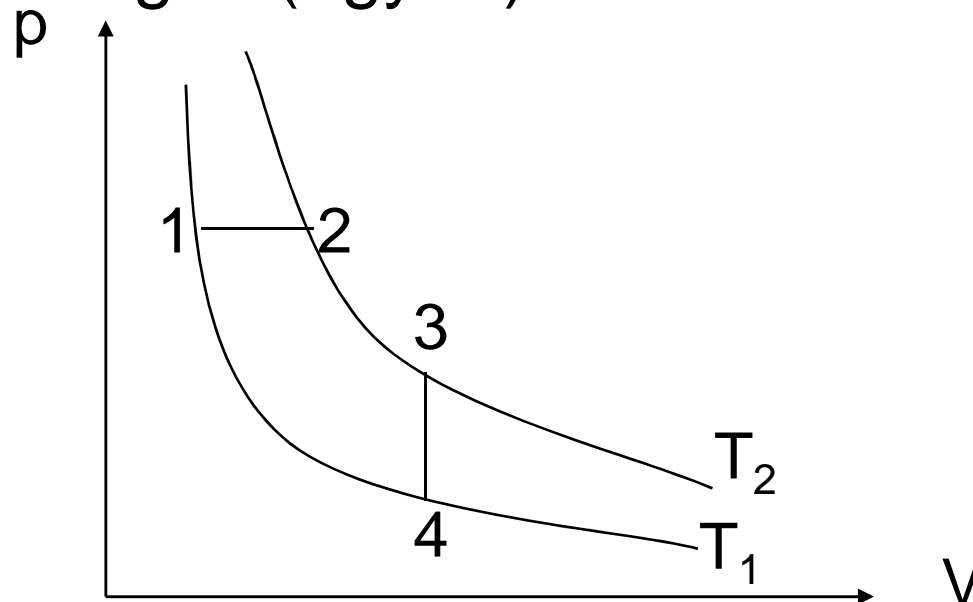
$$C_{mp} - C_{mv} = R$$

(tökéletes gáz)

Tökéletes gázok állapotváltozásai (izobár, izochor, izoterm)

A reverzibilis állapotváltozásokat tárgyaljuk. (A gázok valóságos folyamatai nagyon jól megközelítik a reverzibilis folyamatokat.)

A nem-térfogati (egyéb) munka lehetőségét kizárjuk.



1 - 2: izobár

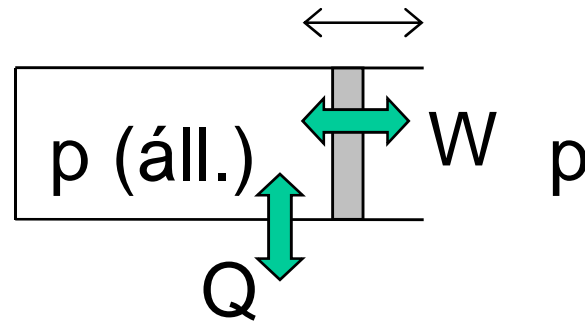
3 - 4: izochor

2 - 3: izoterm

Izobár folyamat ($p = \text{áll.}$)

Izobár melegítéskor a gáz kiterjed, munkát végez.

Izobár hűtéskor a gáz térfogata csökken, a környezet végez munkát a gázon.



Izobár

Térfogati munka:

$$W = -\int p dV = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

Hő (entalpia-változás):

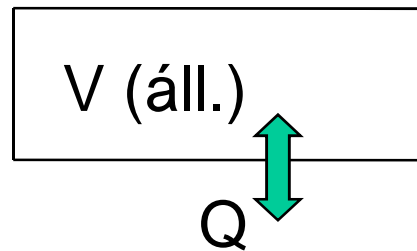
$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$$

Belsőenergia-változás:

$$\Delta U = W + Q = -nR \int_{T_1}^{T_2} dT + n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT = n \int_{T_1}^{T_2} (C_{mp} - R) dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$$

Izochor (izosztér) folyamat ($V = \text{áll.}$)

Állandó térfogaton nincs térfogati munka. A közölt hő a belső energiát növeli, a leadott hő a belső energiát csökkenti.



Izochor (izoszter)

Térfogati munka:

$$W = 0$$

Hő (belsőenergia-változás):

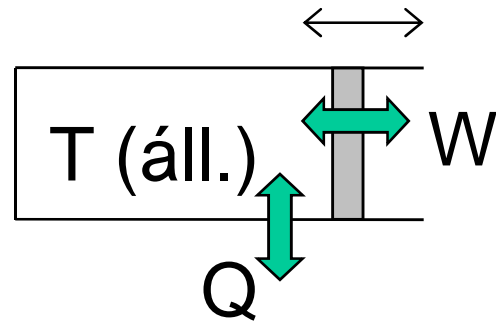
$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$$

Entalpia-változás:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR \int_{T_1}^{T_2} dT = n \int_{T_1}^{T_2} (C_{mv} + R) dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$$

Izoterm folyamat (T = áll.) $\Delta U = 0$ $Q = -W$

Ha összenyomjuk a gázt (munkát végzünk rajta), hőt kell leadnia, hogy a hőmérséklet ne változzon.
Kiterjedéskor hőt vesz fel a környezetből.



Izoterm

Térfogati munka:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -pdV \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Boyle-Mariotte törvény: $p_1 V_1 = p_2 V_2$ $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Hő $Q = -W = -nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$

Tök. gázok esetén tetszőleges folyamatban:

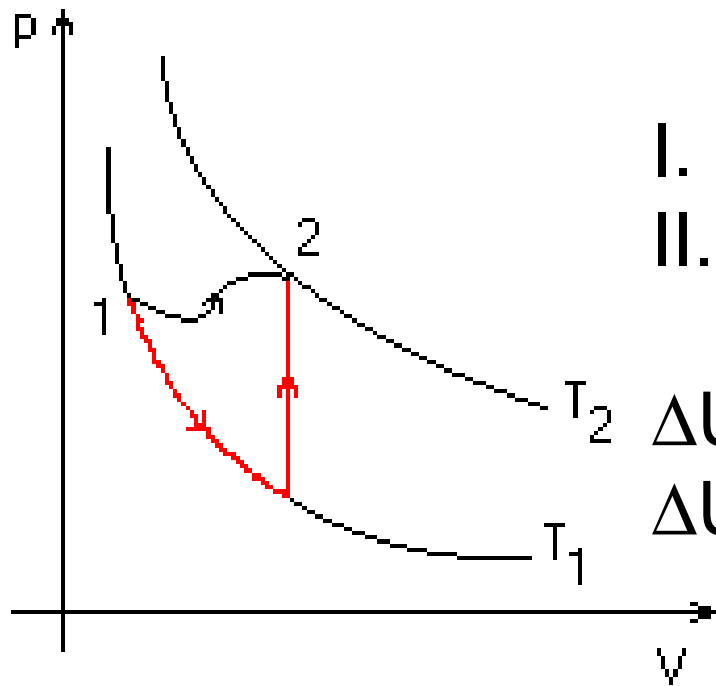
$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} \cdot dT$$

Bizonyítás:

U állapotfüggvény. A folyamatot gondolatban két lépésben hajtjuk végre

I. izoterm (kiterjesztés V_2 -re)

II. izochor (melegítés T_2 -re)



$$\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{II}$$

$$\Delta U_I = 0$$

$$\Delta U_{II.} = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} \cdot dT$$

Hasonlóan bizonyítható, hogy tök. gázban tetszőleges folyamatra:

$$\Delta H = n \int_{T_2}^{T_1} C_{mp} dT$$

Tökéletes gázok reverzibilis állapotváltozásai:

	W	Q	ΔU	ΔH
Izobár	$-nR(T_2-T_1)$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dt$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$
Izosztér	0	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$
Izoterm	$nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$	$-nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$	0	0
Ad.rev.	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	0	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$

Tökéletes gázok adiabatikus reverzibilis állapotváltozása

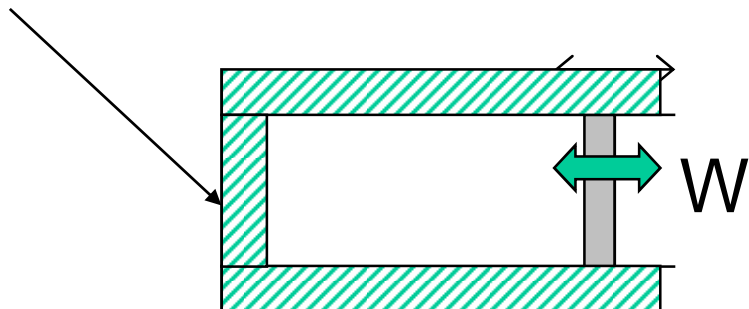
Adiabatikus: $Q = 0$, $\Delta U = W$

Kompresszió (összenyomás): a gázon végzett munka a belső energiát növeli - felmelegedés

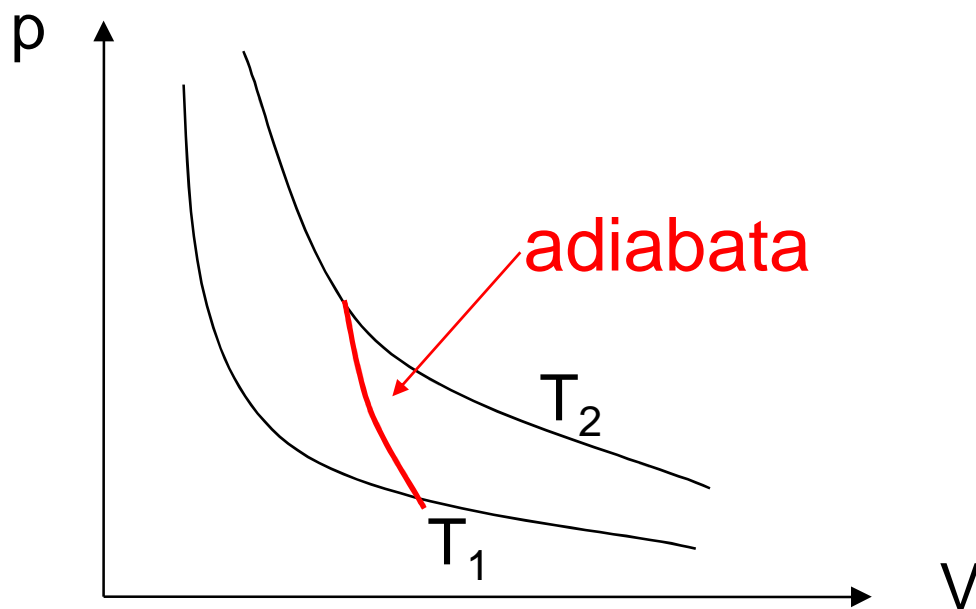
Expanzió (kiterjedés): a gáz munkát végez a belső energia rovására - lehűlés

Adiabatikus folyamatban mindhárom állapotjelző (p , T , V) változik.

hőszigetelés



A $p - V$ diagramon az adiabata meredekebb, mint az izoterma.



Az adiabata egyenletének levezetése

a) V és T kapcsolata

$$dU = \delta W$$

$$dU = nC_{mv} dT \quad dW = -pdV$$

$$nC_{mv} dT = -pdV \quad p = \frac{nRT}{V} \quad (\text{tökéletes gáz})$$

$$nC_{mv} dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$C_{mv} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

Integráljuk a kezdeti (1) és a végállapot (2) között. C_{mv} hőmérséklet-függésétől eltekintünk.

Itt vezetjük be azt a feltételt, hogy a folyamat reverzibilis

$$C_{mv} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$C_{mv} \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$R = C_{mp} - C_{mv} \qquad -R = C_{mv} - C_{mp}$$

$$C_{mv} \ln \frac{T_2}{T_1} = (C_{mv} - C_{mp}) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

C_{mv} -vel átosztunk.

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \left(1 - \frac{C_{mp}}{C_{mv}}\right) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \frac{C_{mp}}{C_{mv}} = \kappa \text{ (Poisson-állandó)}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (1 - \kappa) \ln \frac{V_2}{V_1} = (\kappa - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} \quad T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}$$

$$TV^{\kappa-1} = \text{állandó}$$

P és V, ill. p és T kapcsolatának megállapításához a tökéletes gáz állapotegyenletét használjuk fel ($pV = nRT$).

b) p és V kapcsolata

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1} \quad T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} \quad T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR}$$

$$\frac{p_1 V_1}{nR} \cdot V_1^{\kappa-1} = \frac{p_2 V_2}{nR} \cdot V_2^{\kappa-1}$$

$$p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa}$$

$$pV^{\kappa} = \text{állandó}$$

c) p és T kapcsolata

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa \quad V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} \quad V_2 = \frac{nRT_2}{p_2}$$
$$p_1 \left(\frac{nRT_1}{p_1} \right)^\kappa = p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} \right)^\kappa$$

$$p_1^{1-\kappa} \cdot T_1^\kappa = p_2^{1-\kappa} \cdot T_2^\kappa$$

$$T_1 p_1^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = T_2 p_2^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}$$

$$Tp^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = \text{állandó}$$

A standard reakcióhő

Melegítéskor és hűtéskor a belső energiának elsősorban a termikus, másodsorban az intermolekuláris energia része változik.

Kémiai reakciókban a kémiai kötésekben rejlő energiák változnak meg.

Példa: a $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ reakcióban a H-H és az O-O kötések felszakadnak, és O-H kötések jönnek létre.

Exoterm (hőtermelő) reakcióban energia szabadul fel.

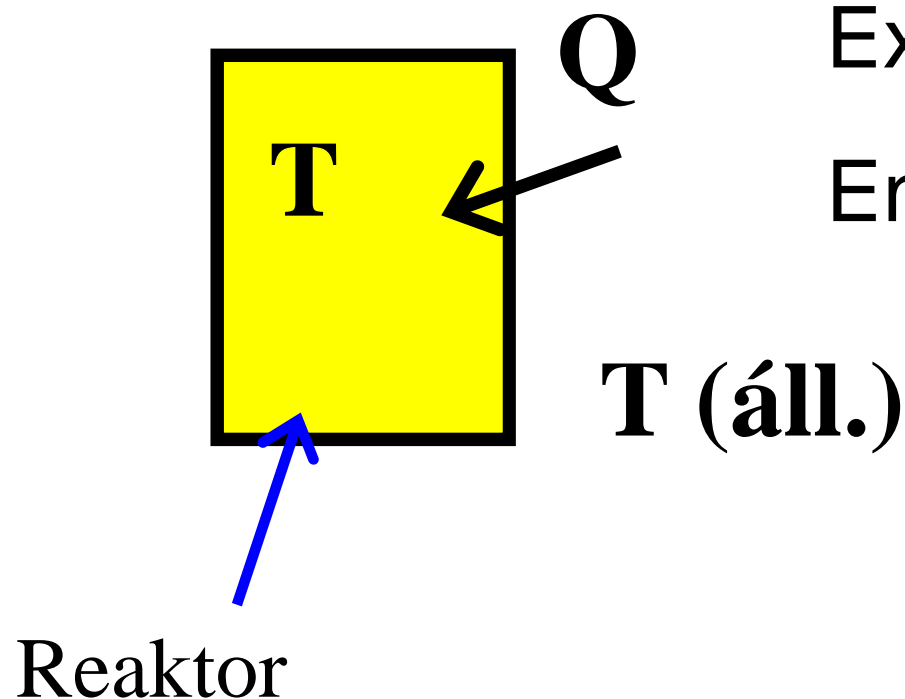
Endoterm (hőtemésztő) reakcióhoz energiára van szükség.

Exoterm (hőtermelő) és endoterm (hőemésztő) reakciók

	adiabatikus ($Q = 0$)	izoterm ($T = \text{állandó}$)
exoterm	felmelegszik	hőt ad le
endoterm	lehül	hőt vesz fel

Reakcióhő

A reaktor hőmérséklete megegyezik a környezetével.
A reakció során vagy hőt vesz fel a rendszer
(endoterm reakció), vagy hőt ad le (exoterm reakció).



Exoterm: $Q < 0$

Endoterm: $Q > 0$

Reakcióhőnek nevezzük az állandó hőmérsékleten a reakcióegyenlet által definiált mennyiségű átalakulás során elnyelt vagy felszabadult hőmennyiséget.

Állandó térfogaton: $\Delta_r U$, állandó nyomáson: $\Delta_r H$

Példa: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 2 mól (4 g) hidrogén reagál egy mól (32 g) oxigénnel és 2 mól (36 g) víz keletkezik

$$\Delta_r U = 2U_m(\text{H}_2\text{O}) - 2U_m(\text{H}_2) - U_m(\text{O}_2)$$

$$\Delta_r H = 2H_m(\text{H}_2\text{O}) - 2H_m(\text{H}_2) - H_m(\text{O}_2)$$

Az így definiált reakcióhő függ a hőmérséklettől, a nyomástól, valamint a kiindulási anyagok és a termékek koncentrációjától.

Standardizálás során rögzítjük a nyomást és a koncentrációt.

A **standard reakcióhő** reakcióegyenlet által definiált mennyiségű átalakulás során elnyelt vagy felszabadult hőmennyiség, miközben $p^{\circ} = 10^5$ Pa nyomású tiszta reagensekből ugyanilyen nyomású és azonos hőmérsékletű tiszta termékek kelekeznek.

A standardizálás tehát : 1. tiszta komponenseket
2. p° nyomást jelent

A hőmérséklet nincs rögzítve (bármely hőmérsékleten beszélhetünk standard reakcióhőről), de a legtöbb adat 298 K-en áll rendelkezésre.

A továbbiakban a standard állapot
jelölése: a felső indexbe írt **0**

Standard nyomás:

$$p^0 (=10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar})$$

Az entalpia jelentéséből ($\Delta H = Q_p$) következik, hogy a standard reakcióhő lényegében entalpia-változás.

Általános reakció: $\sum v_A M_A = \sum v_B M_B$

v : sztöchiometriai együttható,

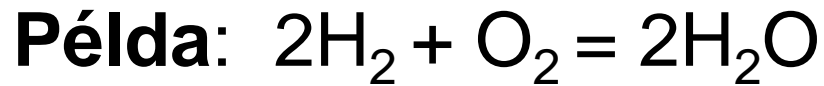
M : molekulák,

A a kiindulási anyagok, B a termékek indexe.

A standard reakcióhő (standard reakcióentalpia):

$$\Delta_r H^0 = \sum v_B H_{mB}^0 - \sum v_A H_{mA}^0$$

H_m^0 a standard moláris entalpia.



$$\Delta_r H^0 = 2H_m^0(\text{H}_2\text{O}) - 2H_m^0(\text{H}_2) - H_m^0(\text{O}_2)$$

Meg kell adni a reakcióegyenletet, valamint a résztvevő anyagok halmazállapotát.

Példák:

Standard reakcióhő
25 °C-on

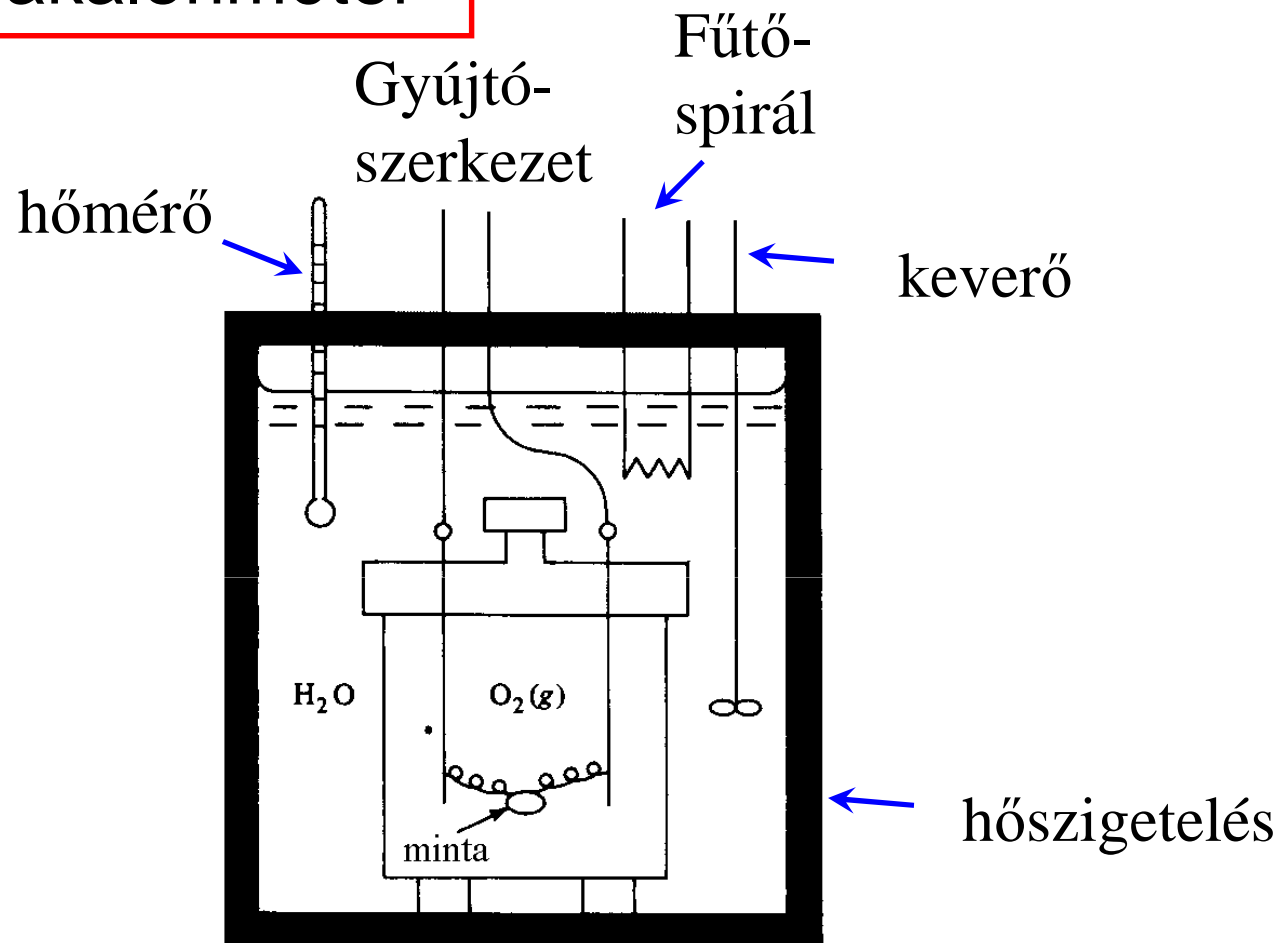


A reakcióhő mérése

A reakcióhő mérésére használt eszköz a kaloriméter.

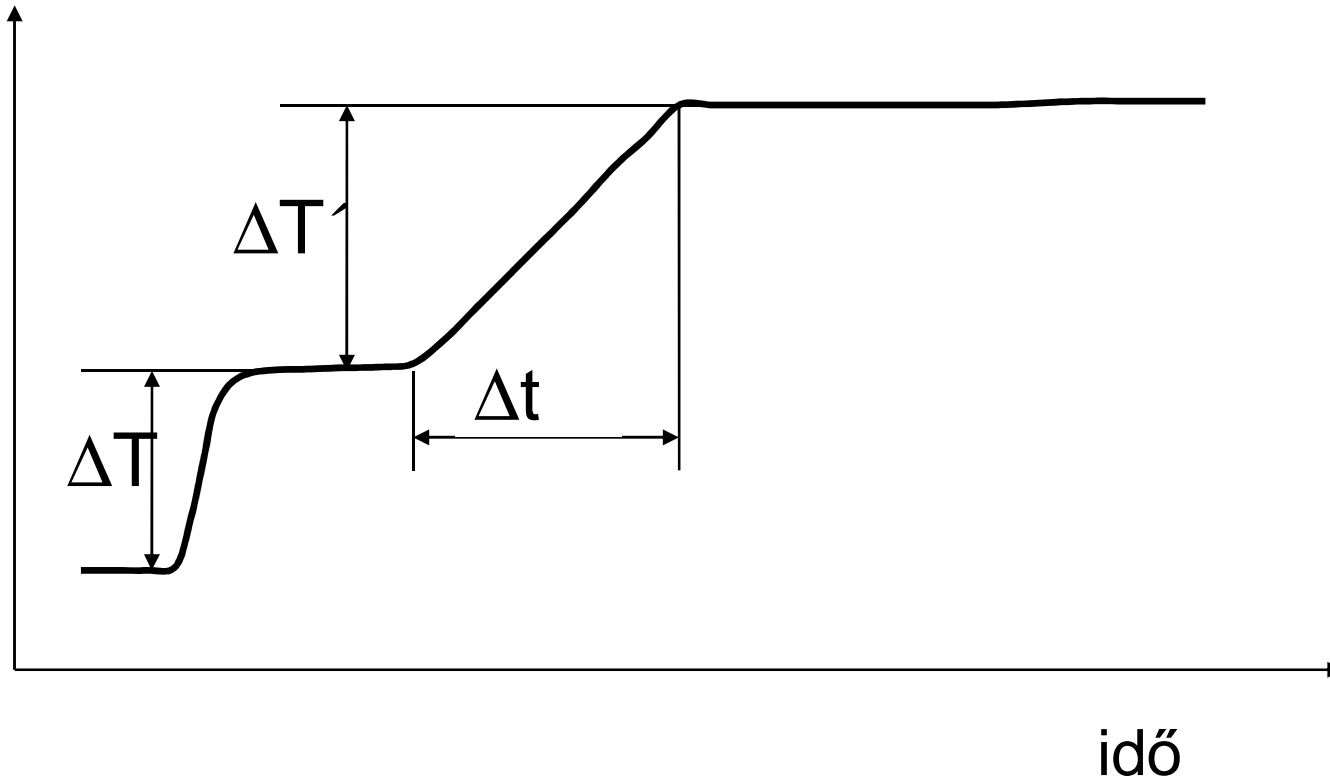
Bombakaloriméter: elsősorban égéshő mérésére alkalmas. Az anyagot nyomásálló edényben (bomba) oxigénfeleslegben elégetjük.

Bombakaloriméter



A hőmérséklet változása az idő függvényében

hőmérséklet



A reakcióhő meghatározható a hőmérséklet-emelkedésből (ΔT):

$$q = - C \cdot \Delta T,$$

C a kaloriméter hőkapacitása (minden, ami a hőszigetelésen belül van, edény fala, víz, bomba, stb).

C meghatározása: ismert mennyiségű elektromos energiával, amely $\Delta T'$ hőmérséklet-emelkedést okoz:

$$U \cdot I \cdot \Delta t = C \cdot \Delta T',$$

ahol U a feszültség, I az áramerősség, Δt a melegítés időtartama.

A bombakaloriméterben $\Delta_r \mathbf{U}$ -t mérünk, mert a térfogat állandó.

$$H = U + pV$$

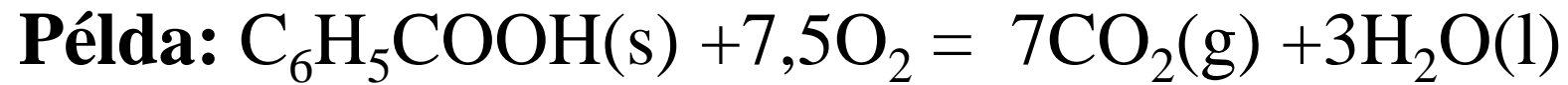
$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV)$$

A pV szorzat elsősorban a gáz halmazállapotú anyagok molekulaszám-változása miatt változik.

Tökéletes gáz közelítés: $pV = nRT$.

Eszerint $\Delta_r(pV) = \Delta_r \nu_g RT$, ahol $\Delta_r \nu_g$ a reakció során a gáz halmazállapotú komponensek sztöchiometriai koefficienseiben bekövetkező változás:

$$\Delta_r \nu_g = \sum \nu_g(\text{termékek}) - \sum \nu_g(\text{reaktánsok})$$



$$\Delta_r v_g = 7 - 7,5 = -0,5$$

Az eltérés $\Delta_r U$ és $\Delta_r H$ között általában nem jelentős.

Hess tétele

Az entalpia állapotfüggvény: változása kizárólag a kezdeti és végállapottól függ (független a közbülső állapotoktól).

A megállapítás alkalmazható a reakcióhőre:

A reakcióhő független attól, hogy a reakció milyen közbülső termékeken keresztül megy végbe.

Példa: A $\text{C}(\text{grafit}) + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ (1) reakció entalpia-változása megegyezik az alábbi két reakció entalpia-változásának az összegével:



$$\Delta_r H(1) = \Delta_r H(2) + \Delta_r H(3)$$

Így ha a három reakcióhő közül kettőt ismerünk, a harmadik kiszámítható.

Hess 1840-ben kísérleti tapasztalatok alapján állította fel tételét.

A Hess-tétel jelentősége: Nehezen vagy egyáltalán nem mérhető reakcióhőket is meghatározhatunk számítással.

Hess tétele alapján általános szabályokat fogalmazhatunk meg arról, hogyan lehet kiszámítani a reakcióhőt a résztvevő anyagok égéshőjéből, illetve képződéshőjéből.

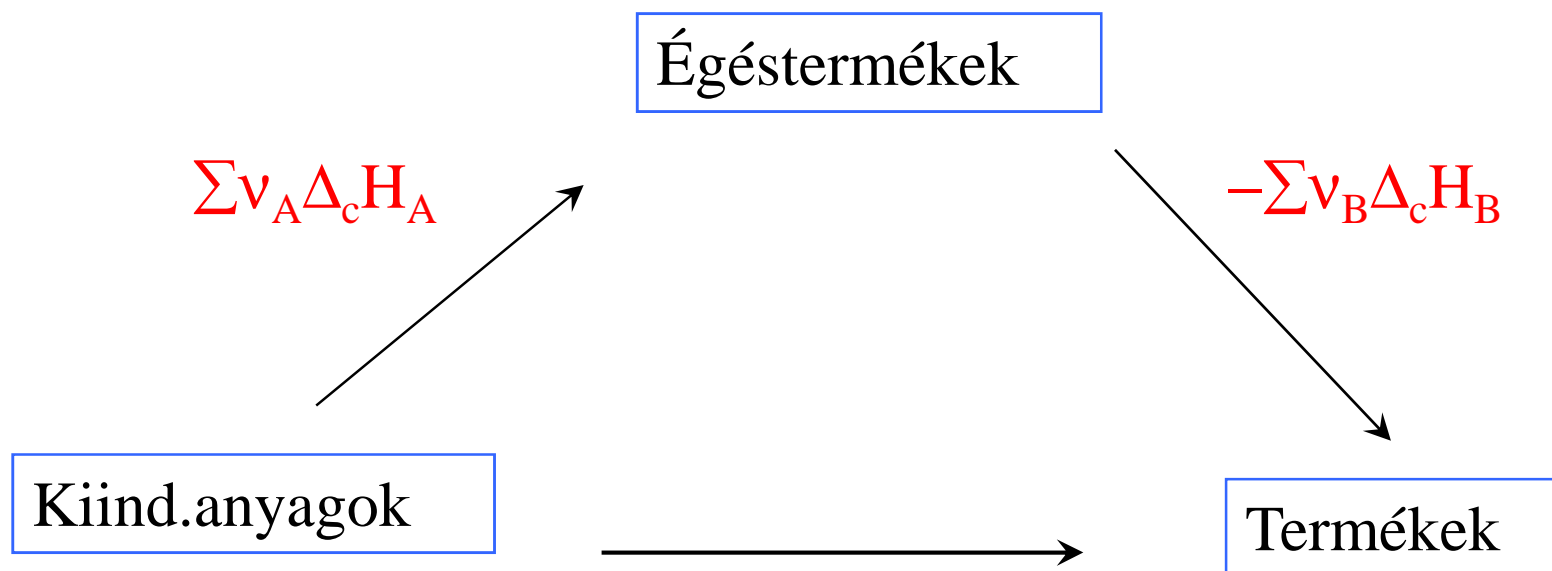
Az **égéshő** annak a reakciónak az entalpiaváltozása, amelynek során egy mól anyagot oxigénben elégetünk úgy, hogy a szerves vegyületek széntartalma szén-dioxiddá, hidrogén-tartalma vízzé, nitrogén-tartalma N_2 gázzá alakuljon.

Reakcióhő számítása égéshőkből:

Kiszámíthatjuk a reakcióhőt, ha ismerjük minden résztvevő égéshőjét.

Gondolatban a kiindulási anyagokat elégetjük, majd az égéstermékekből fordított égési folyamattal előállítjuk a termékeket.

$\Delta_c H$: égéshő (c a „combustion” = égés rövidítése)



A reakcióhőt tehát megkapjuk, ha a kiindulási anyagok égéshőinek összegéből kivonjuk a termékek égéshőinek összegét:

$$\Delta_r H = - \Delta_r (\Delta_c H)$$



$$\Delta_r H = 3\Delta_c H(\text{C}_2\text{H}_2) - \Delta_c(\text{C}_6\text{H}_6)$$

A **képződéshő** az elemekből (pontosabban az elemeknek az adott hőmérsékleten legstabilabb módosulataiból) végbemenő képződési reakció reakcióhője. Jele $\Delta_f H$ (f a „formation” = képződés rövidítése).

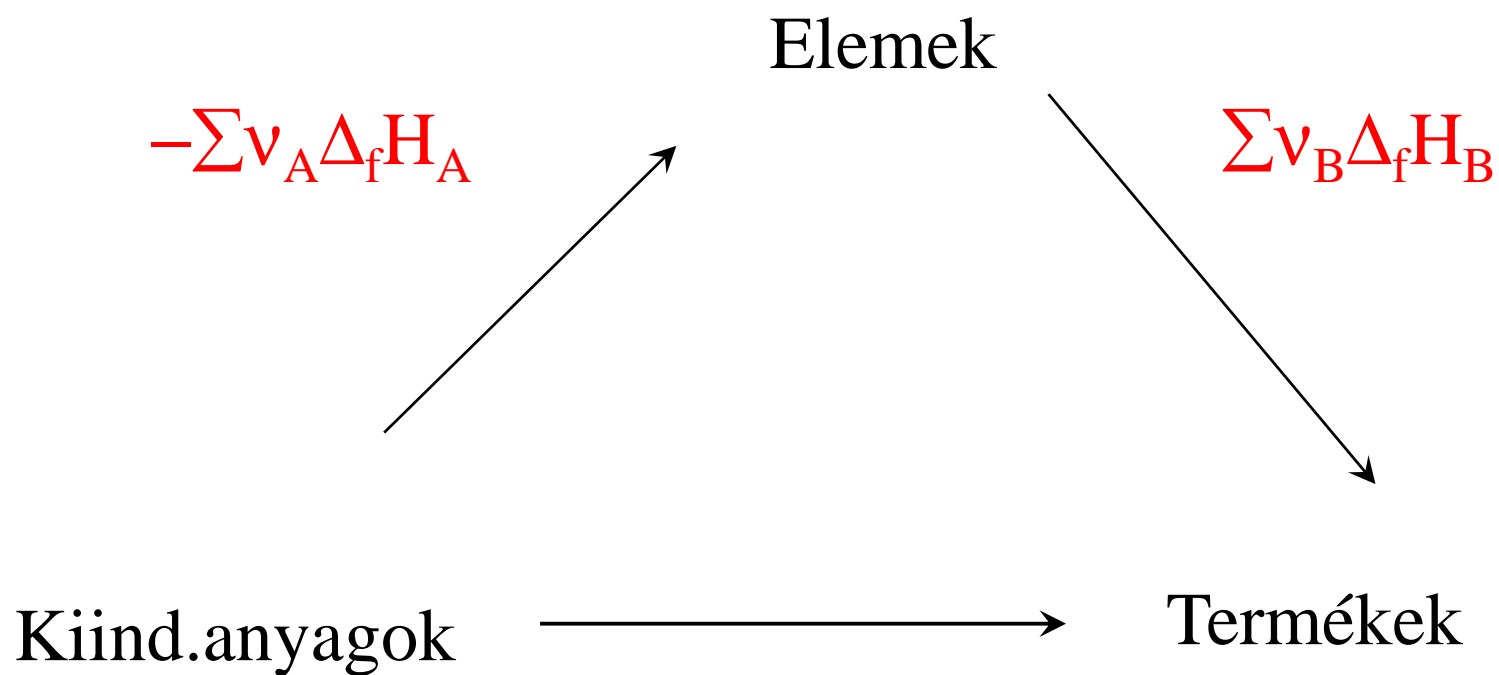
Példa: Az SO_3 standard képződéshője az $\text{S} + 3/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$ reakció standard reakcióhője.

A definícióból következik, hogy az elemek képződéshője 0

(bármely hőmérsékleten).

Reakcióhő számítása képződéshőkből:

Képzeletben a kiindulási anyagokat először elemeire bontjuk (a képződés fordítottja), majd az elemekből összerakjuk a termékeket.



A reakcióhőt tehát megkapjuk, ha a termékek képződéshőinek összegéből kivonjuk a kiindulási anyagok képződéshőinek összegét:

$$\Delta_r H = \sum (\Delta_f H)$$



$$\Delta_r H = \Delta_f H(\text{C}_6\text{H}_6) - 3\Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_2)$$

Standard entalpiák

A belső energiának és az entalpiának nem kíséreljük meg az abszolút értékét meghatározni.

Nemzetközi megállapodás rögzíti az elemek és vegyületek standard entalpiáját.

1. **298,15 K-en** (25 °C-on) és $p^\circ = 10^5$ Pa nyomáson az **elemek** stabilis módosulatának az **entalpiáját 0-**nak vesszük:

$$H_m^0(298) = 0 \quad (\text{elemek})$$

25 °C-tól eltérő hőmérsékleten már nem 0 az entalpia.
 Pl. 25 °C-on szilárd, T hőmérsékleten gáz halmaz-
 állapotú elem standard moláris entalpiája T Kelvinen:

$$H_m^0(T) = \int_{298}^{T_{olv}} C_{mp}^s dT + \Delta H_m^0(olv) + \int_{T_{olv}}^{T_{forr}} C_{mp}^l dT + \Delta H_m^0(pán) + \int_{T_{forr}}^T C_{mp}^g dT$$

olvadáspont
forráspont

T_{olv}
 T_{forr}

298
 T_{olv}
 T_{forr}
 T

C_{mp}^s
 C_{mp}^l
 C_{mp}^g

$\Delta H_m^0(olv)$
 $\Delta H_m^0(pán)$

Szilárd anyag moláris hőkapacitása
Szilárd anyag olvadáshője
Folyadék moláris hőkapacitása
Folyadék párolgáshője
Gőz moláris hőkapacitása

2. A **vegyületek** standard entalpiáját **298,15 K-en** azonosnak vesszük a standard **képződéshőjükkel**.

$$H_m^0(298) = \Delta_f H^0$$

De csak 298 K-en! (Minden más hőmérsékleten eltér az entalpia a képződéshőtől)

25 °C-on szilárd, T hőmérsékleten gáz halmazállapotú vegyület standard moláris entalpiája T Kelvinben:

$$H_m^0(T) = H_m^0(298) + \int_{298}^{T_{olv}} C_{mp}^s dT + \Delta H_m^0(olv) + \int_{T_{olv}}^{T_{forr}} C_{mp}^l dT + \Delta H_m^0(pár) + \int_{T_{forr}}^T C_{mp}^g dT$$

olvadáspont T_{olv} forráspont T_{forr}

Szilárd anyag moláris hőkapacitása 298 Szilárd anyag olvadáshője T_{olv} Folyadék moláris hőkapacitása T_{forr} Folyadék párolgáshője T_{forr} Gőz moláris hőkapacitása T

84

Táblázatokban: standard entalpiák 298 K-en és moláris hőkapacitás (C_{mp})függvények

Standard reakcióhő kiszámítása T K-en:

1. Kiszámítjuk az összes résztvevő standard entalpiáját T K-en.

2. Képezzük a $\Delta_r H^0 = \sum \nu_B H_{mB}^0 - \sum \nu_A H_{mA}^0$ különbséget.

Nyitott rendszer energiamérlege, stacionárius rendszerek

Környezettel anyag-és energiacsere is megengedett.

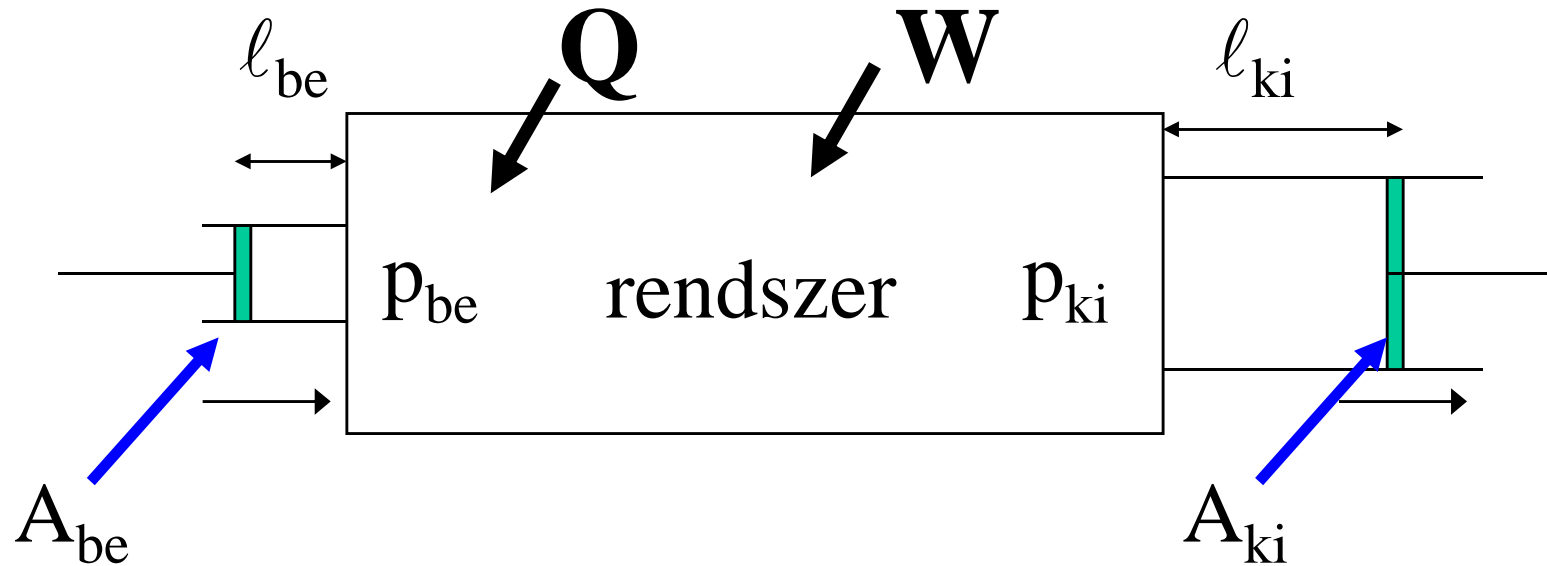
A technológiai folyamatok általában nyitott rendszerek.

Az első főtétel zárt rendszerre: $\Delta U = Q + W$

Nyílt rendszer

A belépő anyagokkal energia lép be, a kilépő anyagokkal energia távozik ($U_{be} - U_{ki}$)

A mozgásuk is energia-felhasználással jár. (a bejuttatás energiáját pozitív, a távozásét negatív előjellel vesszük figyelembe).



Az anyagok be- és kijuttatását egy-egy dugattyús hengerrel szimbolizáljuk.

$$\Delta U = Q + W + U_{be} - U_{ki} + p_{be} A_{be} l_{be} - p_{ki} A_{ki} l_{ki}$$

$$\Delta U = Q + W + H_{be} - H_{ki}$$

Ez az I főtételel nyitott rendszerre

A **stacionárius** (állandósult) rendszer olyan nyitott rendszer, amelyben az **állapotfüggvények** függenek a helytől, de **időben nem változnak**.

Állandósult állapotban a belső energia sem változik:

$$\Delta U = 0$$

$$H_{ki} - H_{be} = Q + W \quad (\text{Stacionárius reaktor entalpiamérlege})$$

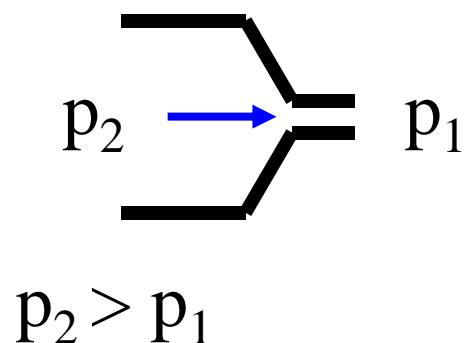
Össz kivitt entalpia Össz bevitt entalpia Hő Munka

Ha nincs reakció, $H_{ki} - H_{be}$ az áthaladó anyag entalpia-változása:

$$\Delta H = Q + W$$

Három fontos példa, amely a műszaki gyakorlatban előfordul:

1. **Fojtószeleppel** gázok nyomását csökkentjük.



Folytonos működésű, a be- és kilépő gáz állapotjelzői időben állandóak.

Adiabatikus a folyamat: **$Q = 0$**

Nincs munkavégzés: **$W = 0$** .

$$\Delta H = 0$$

2. Folytonos adiabatikus kompresszor

$Q = 0$, $\Delta H = W_k$ W_k : a kompresszor gépi munkája

3. Stacionárius reaktor

$$(H_{ki} - H_{be}) = \sum n_{ki} H_{mki} - \sum n_{be} H_{mbe} = Q + W$$

A nyitott rendszerre felírt fenti összefüggések, akkor is érvényesek, ha bennük minden mennyiséget időegységre vonatkoztatunk.

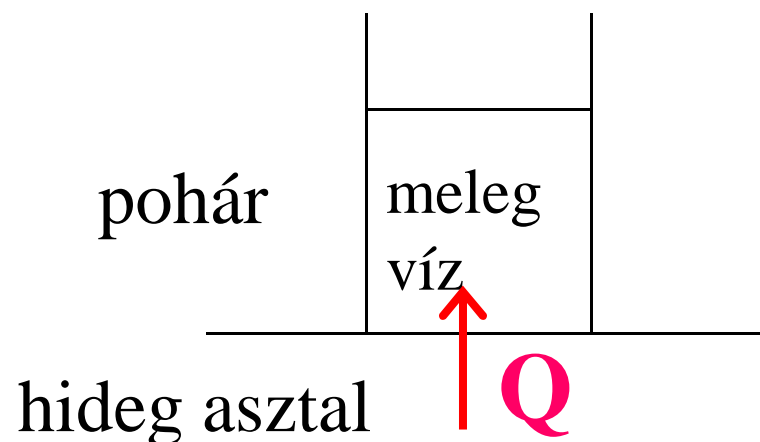
A TERMODINAMIKA II. FŐTÉTELE

Az entrópia termodinamikai
definíciója

I. főtétele: energiamegmaradás tétele. Nem mond semmit a folyamatok irányáról.

II. főtétele: természetben lejátszódó folyamatok irányára ad felvilágosítást.

Képzeljük el a következő jelenséget:



Hő megy át a hideg asztról a pohár vízbe, és a víz felforr.

Lehetséges ez?

NEM

Hő önként nem megy az alacsonyabb hőmérsékletű testről a magasabb hőmérsékletű testre.

A természeti folyamatokra jellemző az energia szétszóródása.

Rendezett \longrightarrow Rendezetlen

Definiálunk egy függvényt, amely számszerűen kifejezi a rendezetlenség mértékét.

Entrópiának fogjuk nevezni: **S**

Legfontosabb jellemzője: Önként végbemenő folyamatokban (elszigetelt rendszerben) mindig nő.

Az entrópia definíciójához induljunk ki az I főtételeből:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Érvényes reverzibilis és irreverzibilis folyamatokra is.

Reverzibilis folyamatokra: $dU = \delta W_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}}$

Térfogati munka: $\delta W_{\text{rev}} = -p \cdot dV$

intenzív extenzív



Fejezzük ki az elemi hőt is egy intenzív állapotjelző és egy extenzív állapotjelző infinitezimális változásának szorzataként.

Az intenzív állapotjelző legyen a hőmérséklet. Az extenzívet jelöljük S -sel és nevezzük entrópiának:

$$\delta Q_{rev} = T \cdot dS \quad \text{Ebből fejezzük ki } dS\text{-et.}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Ez az entrópia termodinamikai definícióegyenlete.

Az entrópia véges változása, ha “A” állapotból “B” állapotba kerül a rendszer:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Mértékegysége: J/K

Izoterm folyamatokban $1/T$ kihozható az integráljel elé.

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Az I. főtétele reverzibilis folyamatra: $dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev}$

Az elemi munkát (ha csak térf. munka van) és az elemi hőbehelyettesítve:

$$\boxed{dU = -pdV + TdS}$$

Zárt rendszer
fundamentális egyenlete

(U teljes differenciálja zárt rendszerben)

Entrópia-változás számítása zárt rendszerekben

III. 1.

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Izobár melegítés, hűtés: $\delta Q_{rev} = nC_{mp}dT$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{mp}}{T} dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} d \ln T$$

melegítéskor nő,
hűtéskor csökken

Ha a moláris hőkapacitást állandónak vesszük:

$$\Delta S = n \cdot C_{mp} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n \cdot C_{mp} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Ha a c_p [J/(kg·K)] fajlagos hőkapacitást (fajhőt) ismerjük:

$$\Delta S = m \cdot c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{ahol } m \text{ a tömeg}$$

Izochor melegítés, hűtés: $\delta Q_{rev} = n C_{mv} dT$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{mv}}{T} dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} d \ln T \quad \text{melegítéskor nő, hűtéskor csökken}$$

Ha C_{mv} állandó: $\Delta S = n \cdot C_{mv} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = m \cdot c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$

ahol c_v a fajlagos hőkapacitás állandó térfogaton

Izoterm folyamat:
$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Tökéletes gáz izoterm reverzibilis változása

$$\Delta U = 0, \quad Q = -W, \quad W = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad Q = -nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

mert
$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

kiterjedéskor nő
összenyomáskor csökken

Halmazállapot-változások (izoterm-izobár folyamatok)

$$\Delta S_{olv} = \frac{\Delta H_{olv}}{T_{olv}} \quad \Delta S_{pár} = \frac{\Delta H_{pár}}{T_{pár}}$$

olvadáskor, párolgáskor nő
fagyáskor, lecsapódáskor csökken

S változása zárt rendszerben

S nő

melegítés

olvadás

párolgás

kiterjedés

(elegyedés)

(oldódás)

RENDEZETLENSÉG

NŐ

S csökken

hűtés

fagyás

kondenzálás

összenyomás

(szételegyedés)

(kicsapódás)

RENDEZETLENSÉG

CSÖKKEN

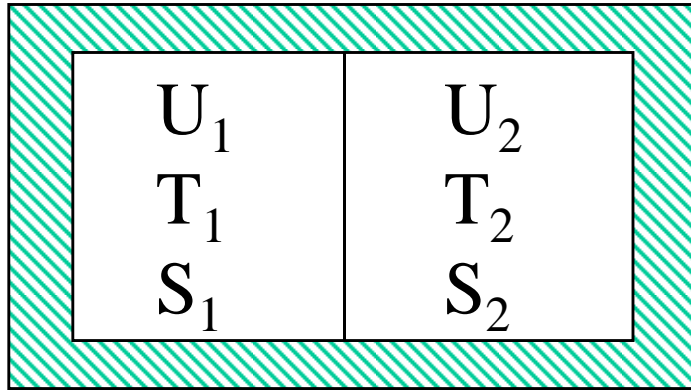
A II. főtétele megfogalmazása az entrópiával

Megvizsgáljuk két példán, hogy önként végbemenő folyamatokban hogyan változik az entrópia. Fejezzük ki a fundamentális egyenletből ($dU = -pdV + TdS$) dS -et:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

1. Két különböző hőmérsékletű test (pl. fém) érintkezik. Hő megy át a magasabb hőmérsékletű testről az alacsonyabb hőmérsékletűre.
2. Két test (tökéletes gáz) hőmérséklete azonos, de nyomása különbözik. Nyomás-kiegyenlítési folyamat indul el.

1.



szigetelés

A két test termikus kölcsönhatásban van egymással, de együtt elszigetelt rendszert alkotnak.

Hanyagoljuk el a térfogatváltozást: $dV_1 = dV_2 = 0$

I. főtétele: $dU = dU_1 + dU_2 = 0$ $dU_2 = -dU_1$

$$dU_1 = T_1 dS_1 \quad dU_2 = T_2 dS_2$$

A teljes entrópia-változás:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = \frac{dU_1}{T_1} - \frac{dU_1}{T_2} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \cdot dU_1$$

$$dS = \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \cdot dU_1$$

A tapasztalat szerint hő önként csak a melegebb testről megy a hidegebbre.

a) Ha a 2-es test melegebb:

$$T_2 - T_1 > 0$$

$$dU_1 > 0 \quad (\text{mert az 1-es test veszi fel a hőt})$$

$$dS > 0$$

b) Ha az 1-es test melegebb:

$$T_2 - T_1 < 0$$

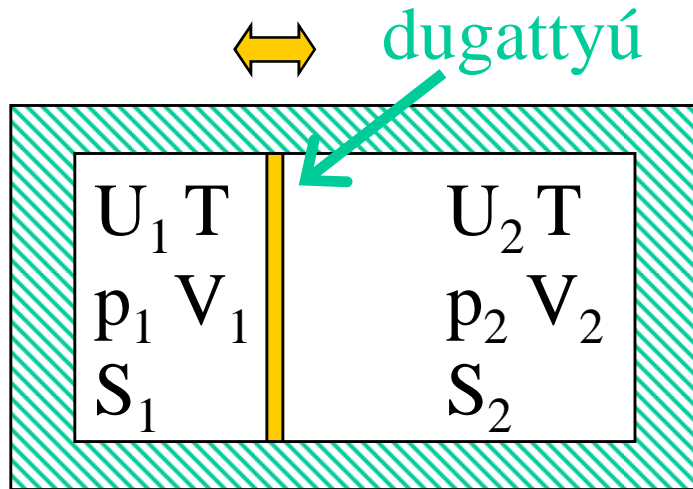
$$dU_1 < 0 \quad (\text{mert az 1-es test adja le a hőt})$$

$$dS > 0$$

Mindkét esetben:

$$dS > 0$$

2.



Kezdetben termikus egyensúly ($T_2 = T_1 = T$), de nincs mechanikai egyensúly ($p_2 \neq p_1$). Tökéletes gáz.

A dugattyú jó hővezető.

$$dU_2 = dU_1 = 0 \quad (\text{tökéletes gáz, } T \text{ nem változik})$$

$$dV_2 = -dV_1 \quad (\text{az össz-térfogat állandó})$$

$$dS_1 = \frac{p_1}{T} dV_1$$

$$dS_2 = \frac{p_2}{T} dV_2 = -\frac{p_2}{T} dV_1$$

A teljes entrópia-változás:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} \right) dV_1$$

$$dS = \frac{p_1 - p_2}{T} \cdot dV_1$$

a) Ha $p_1 > p_2$, $dV_1 > 0$ (a nagyobb nyomású gáz kitágul)

b) Ha $p_1 < p_2$, $dV_1 < 0$

Mindkét esetben:

$$dS > 0$$

Általánosítás:

Ha elszigetelt rendszerben makroszkopikus folyamat játszódik le, az entrópia nő. Az egyensúlyt az entrópia maximuma jelenti.

A II. főtétele:

$$\Delta S \geq 0$$

(elszigetelt rendszerben)

Ha a rendszer nem elszigetelt, akkor a rendszer és a környezet együttes entrópiájára érvényes:

$$\Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} \geq 0$$

Makroszkopikus folyamatok mindig az entrópia növekedésével járnak együtt.

Az entrópia statisztikus értelmezése

S a rendezetlenség mértéke

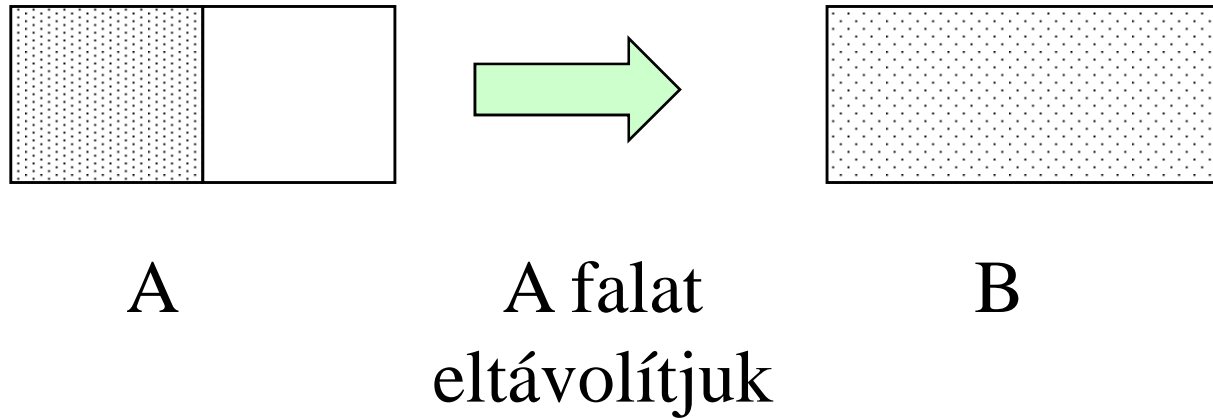
$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

S változása mindig
hőközléssel kapcsolatos ?

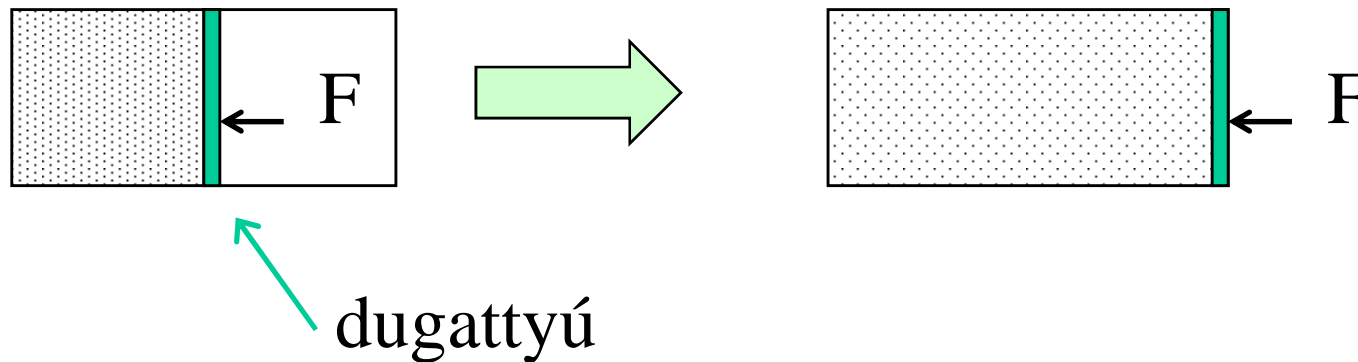
Ellenpélda: tökéletes gáz kiterjedése vákuumba.

$$Q = 0 \quad W = 0 \quad \Delta U = 0$$

Az entrópia nő. **Hogyan számíthatjuk?**



S változásának számításához reverzibilis utat választunk:



Ugyanaz a végállapot, de a változás reverzibilisen (munkavégzéssel) megy végbe. Eközben a rendszer hőt vesz fel a környezetből. (A hőmérséklet nem változik.)¹⁰⁹

Tökéletes gáz izoterm reverzibilis kiterjedése:

$$W = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \Delta U = 0, \quad Q = -W, \quad Q = -nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Az entrópia nő.}$$

Az **A** \rightarrow **B** folyamat spontán módon végbemegy.

A **B** \rightarrow **A** folyamat magától soha nem megy végbe.

MIÉRT ?

A választ a valószínűség-számítás segítségével adjuk meg.

Mi a valószínűsége annak, hogy egyetlen molekula a tartály egyik felében legyen?

Válasz: $1/2$

Annak, hogy két molekulából mindkettő a tartály egyik felében legyen?

Válasz: $(1/2)^2$

Annak, hogy N molekulából mindegyik a tartály egyik felében legyen?

Válasz: $(1/2)^N$

N	Valószínűség
10	0,001
20	10^{-6}
60	$8,7 \cdot 10^{-19}$
300	$5 \cdot 10^{-91}$
$6 \cdot 10^{23}$	~ 0

Entrópia: rendezetlenség mértéke.

Kétféle rendezetlenség: termikus (termikus entrópia)
térbeli (konfigurációs entrópia)

Entópia termodinamikai definíciója:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Nem mond semmit az abszolút értékéről.

Statisztikus mechanikai definíció:

$$S = k \cdot \ln W$$

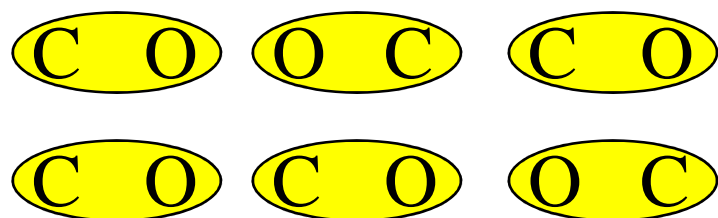
k: Boltzmann-állandó $\left(k = \frac{R}{N_A} \right)$ ← Gázállandó
← Avogadro-
állandó

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

W: Termodinamikai valószínűség: adott állapot
hányféle módon valósulhat meg.

Példa: Számítsuk ki 1 mol **CO** entrópiáját 0 K-en.

Termikus entrópia nincs, csak konfigurációs entrópia van



Nincs nagy dipólus-
momentuma

Minden egyes molekula kétféle módon helyezkedhet el a kristályban. 1 molban N_A molekula.

$$W = 2^{N_A} \rightarrow \underline{\underline{S}} = k \cdot \ln 2^{N_A} = k \cdot N_A \cdot \ln 2 = R \cdot \ln 2 = \underline{\underline{5,76 \text{ J / K}}}$$

Ellenpélda: A **HCl**-nek nagy dipólusmomentuma van.

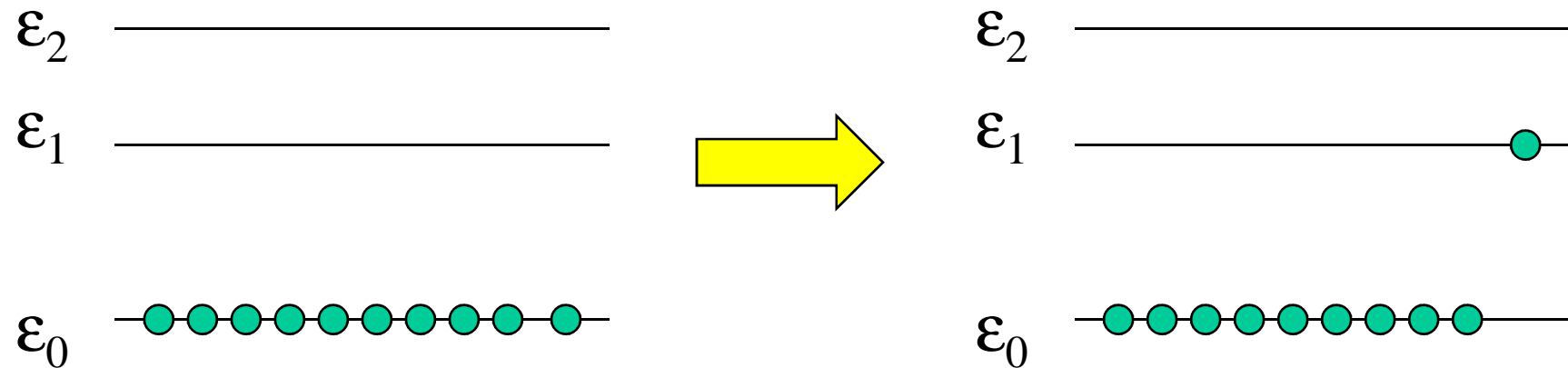
Minden molekula csak egyféleképpen helyezkedhet el a kristályrácsban. 0 K-en $W = 1$, $\ln W = 0$, $S = 0$.

A CO esetében a konfigurációs entrópiát számítottuk ki.

Termikus rendezetlenség

A kvantumelmélet szerint a részecskék energiája kvantált.

Példa: 10 részecske, három energianívó



0 K-en minden molekula az ϵ_0 nívón van: $W = 1$, a termikus entrópia 0.

Ha 1 molekula kerül az ϵ_1 nívóra, ez 10-féleképpen valósulhat meg.

N molekula esetén N-féleképpen.

Ha 2 molekula kerül az ε_1 szintre, ez $N(N-1)/2$ -féleképpen valósulhat meg.

Ha T nő, egyre több molekula kerül magasabb energiaszintre \rightarrow W nő \rightarrow S nő.

Makroeloszlás megadja, hogy hány részecske van az egyes nívókon.

Mikroeloszlás megadja, hogy mely részecskék vannak az egyes nívókon az adott makroeloszlásban.

W (termodinamikai valószínűség): adott makroeloszláshoz tartozó mikroeloszlások száma.

Legyen N_0 molekula az ε_0 szinten, N_1 molekula az ε_1 szinten, stb.

Az összes molekulák száma $N = N_0 + N_1 + \dots$

$$N = \sum_i N_i \quad \text{ahol } i \text{ az energianívók indexe}$$

A valószínűségszámítás szabályai szerint a termodinamikai valószínűség:

$$W = \frac{N!}{N_0! \cdot N_1! \cdot N_2! \cdot \dots}$$

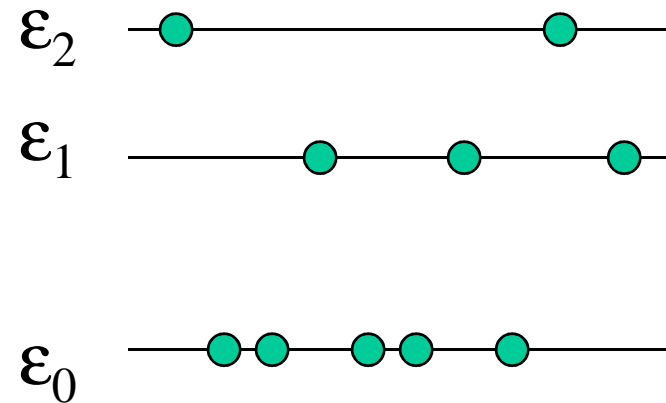
$$W = \frac{N!}{N_0! \cdot N_1! \cdot N_2! \cdot \dots}$$

Ez analóg a következő matematikai problémával:

Hányféleképpen lehet elhelyezni N golyót dobozokban úgy, hogy az első dobozba N_0 , a másodikba N_1 , stb. golyót teszünk? (Ismétléses permutáció)

Példa: $N_0 = 5, N_1 = 3, N_2 = 2,$
 $N = 10$

$$W = \frac{10!}{5! \cdot 3! \cdot 2!} = 2520$$



A termodinamika III. főtétele

Kísérletek alacsony hőmérsékletek elérésére

Joule-Thomson effektuson alapuló módszerekkel (fojtáson át kiterjedő gáz megfelelő körülmények között lehül)

Forrponok
légköri
nyomáson

A XIX. században
cseppfolyósították:

O₂-t 90 K

N₂-t 77 K

H₂-t 20 K

1908-ban

He-t 4 K

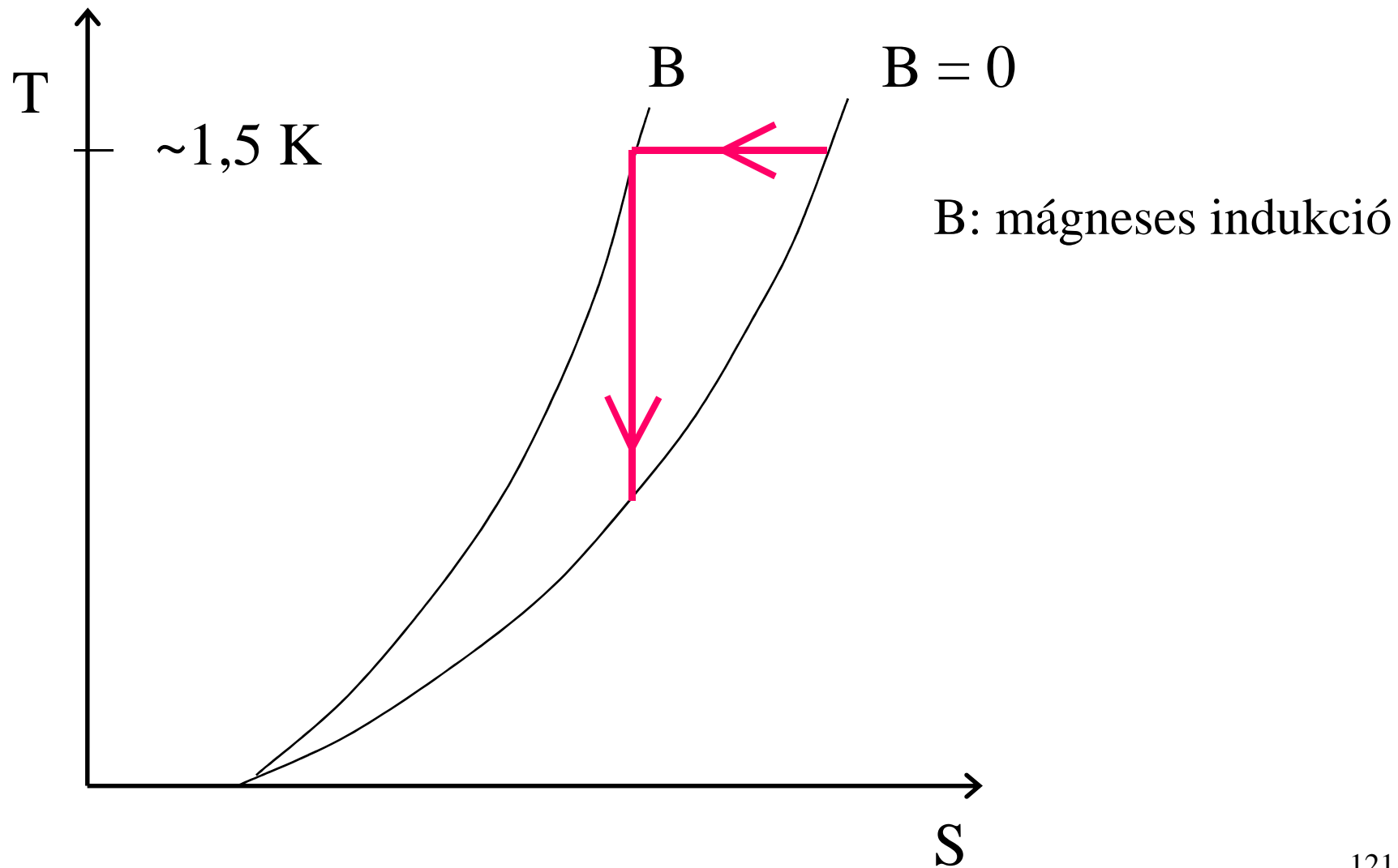
Alacsonyabb hőmérséklet elérésére:
adiabatikus demágnevezés

- 1 Paramágneses anyagok: mágneses térben az elemi mágnesek beállnak a tér irányába → rendeződés
- 2 A mágneses teret kikapcsolva az elemi mágnesek rendezettsége megszűnik → lehüléssel jár

Az 1. lépés izoterm → S csökken

A 2. lépés adiabatikus → S nem változik (reverzibilis) T csökken mert termikus energia konfigurációs entrópiává alakul.

T - S diagramon ábrázoljuk:



1. A paramágneses anyagot (pl. gadolínium-szulfátot) tartalmazó cellát lehűtik kb. 1,5 K-re. (A hűtőköpenyben kis nyomáson forrásban lévő hélium van.)

Mágneses teret kapcsolnak a rendszerre.

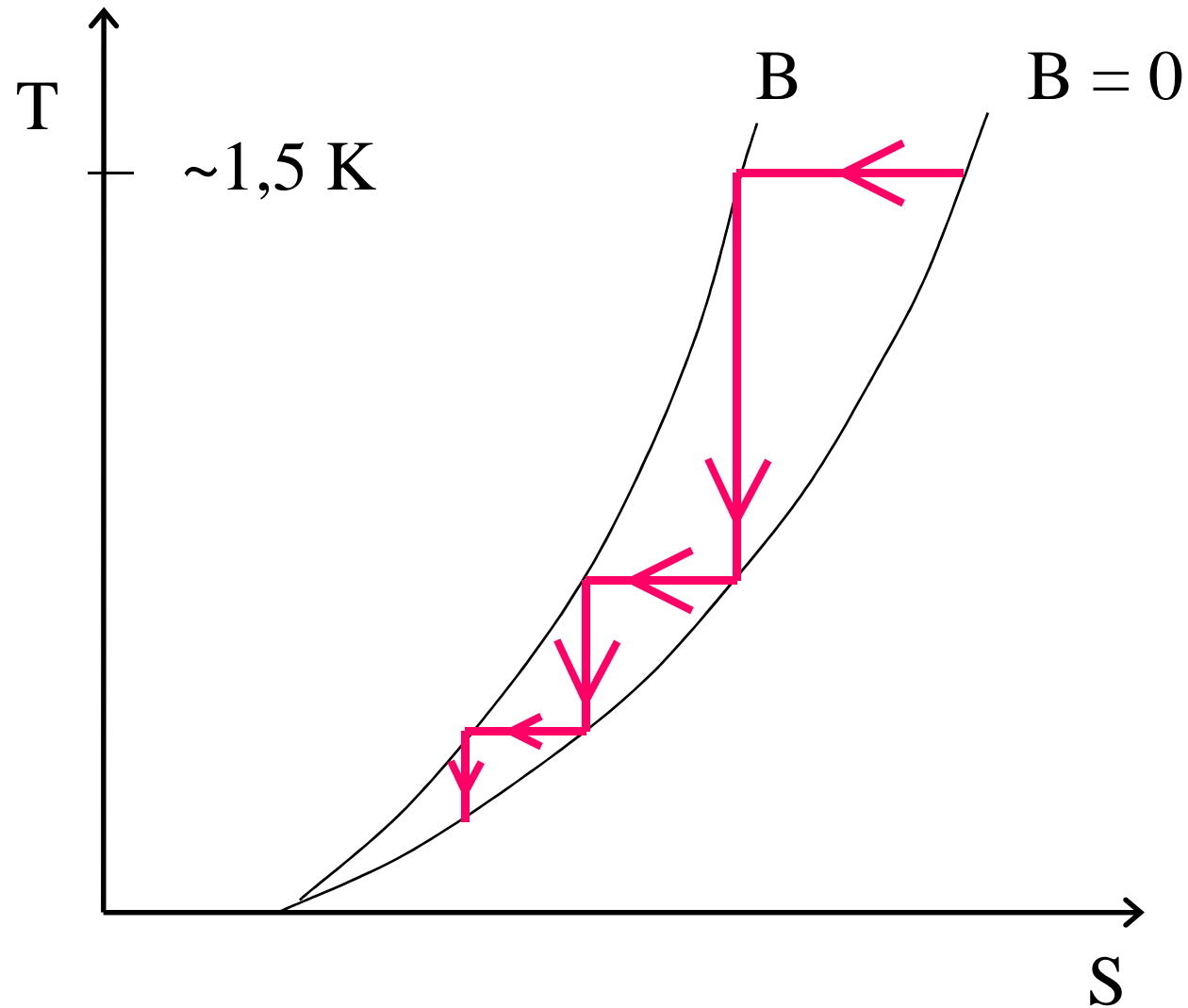
2. He-ot kiszívattyúzzák, mágneses teret lassan 0-ra csökkentik.

1933: 0,25 K

1950: 0,0014 K

2003-ban : $4,5 \cdot 10^{-10}$ K-t értek el

Ismételjük többször az izoterm és adiabatikus lépést:





Az izoterm és az
adiabatikus lépést
többször ismételve
elérhetjük-e a 0 K-t?

NEM

III. főtétele: Semmilyen eljárással nem lehet véges számú lépésben 0 K-t elérni.

0 K-hez közelítve ΔS 0-hoz tart.

Más izoterm folyamatokban is (pl. reakciókban)
 $\Delta S = 0$, ha közelítünk 0 K-hez.

0 K-en A termikus entrópia 0.

A konfigurációs entrópia lehet 0-tól eltérő.

Példák: CO

hibahelyek a kristályban

izotópok keveréke (pl. Cl_2)

III. főtétele: Tiszta hibátlan kristályos anyagok zérusponti entrópiája 0.

Az entrópiának tehát van abszolút értéke
(ellentétben U-val és H-val).

T hőmérsékleten gáz halmazállapotú anyag standard
entrópiája:

$$S_m^0(T) = S_m^0(0) + \int_0^{T_{olv}} \frac{C_{mp}^s}{T} dT + \frac{\Delta H_{m,olv}}{T_{olv}} +$$
$$+ \int_{T_{olv}}^{T_{forr}} \frac{C_{mp}^l}{T} dT + \frac{\Delta H_{m,pár}}{T_{forr}} + \int_{T_{forr}}^T \frac{C_{mp}^g}{T} dT$$

A belső energia transzformált függvényei (csak emelt szintű vizsgán kérjük számon)

A fundamentális egyenlet:

$$dU = -pdV + TdS \quad \Rightarrow \quad U = U(V, S)$$

(Zárt rendszerekre érvényes, ha nincs egyéb munka.)

Olyan transzformációkat végzünk, amelyekkel kicseréljük a független változókat (V-t p-re, S-et T-re).



1. $U \rightarrow H$ transzformáció: Képezzük a belső energia olyan transzformált függvényét, amelyben az egyik változó V helyett p . $dU = -pdV + TdS$

$$d(pV) = pdV + Vdp$$
$$-pdV = Vdp - d(pV)$$

$$dU = Vdp - d(pV) + TdS$$

$$dU + d(pV) = Vdp + TdS$$

$$d(U + pV) = Vdp + TdS \quad \boxed{U + pV \equiv H}$$

$$\boxed{dH = Vdp + TdS} \quad H = H(p, S)$$

Definiáltuk tehát az **entalpiát**, amelynek változása állandó nyomáson a hővel egyenlő.



Hasonló módon az $S \rightarrow T$ cserével a belső energiából a szabadenergiát, az entalpiából a szabadentalpiát kapjuk.

2. $U \rightarrow A$ transzformáció.

$$dU = -pdV + TdS$$

$$d(TS) = TdS + SdT$$

$$TdS = d(TS) - SdT$$

$$dU = -pdV + d(TS) - SdT$$

$$dU - d(TS) = -pdV - SdT$$

$$d(U - TS) = -pdV - SdT \quad \boxed{U - TS \equiv A}$$

$$\boxed{dA = -pdV - SdT} \quad A = A(V, T)$$

A: szabadenergia



3. H → G transzformáció.

$$dH = VdP + TdS$$

$$d(TS) = TdS + SdT$$

$$TdS = d(TS) - SdT$$

$$dH = Vdp + d(TS) - SdT$$

$$dH - d(TS) = Vdp - SdT$$

$$d(H - TS) = Vdp - SdT \quad \boxed{H - TS \equiv G}$$

$$\boxed{dG = Vdp - SdT}$$

$$G = G(p, T)$$

G: szabadentalpia



A szabadenergia

A világban végbemenő változások kizárólagos termodinamikai hajtóereje az **entrópia növekedése**.

Ha nem elszigetelt a rendszer:

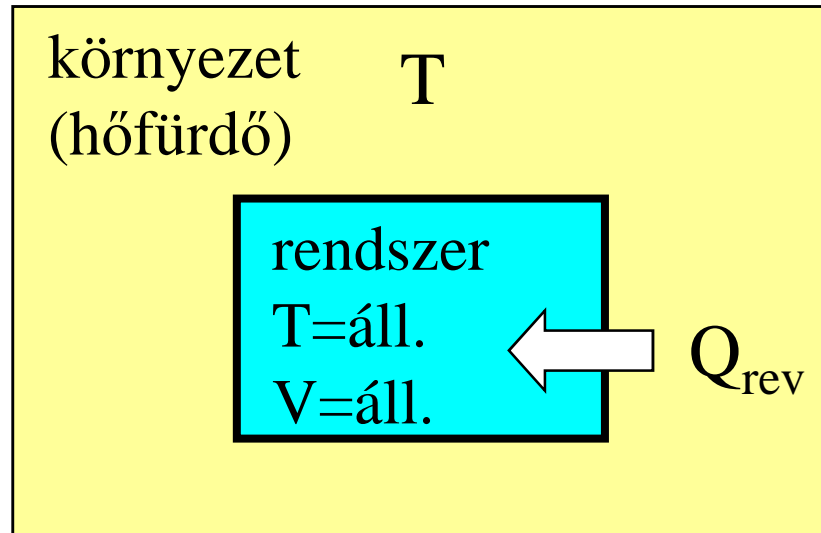
$$\Delta S_r + \Delta S_k \geq 0$$

Olyan termodinamikai állapotfüggvényeket definiálunk, amelyek alkalmasak zárt, de nem elszigetelt rendszerben az egyensúly jellemzésére és a folyamatok irányának megállapítására.

Állandó T és V: **szabadenergia** ($A = U - TS$)

Állandó T és p: **szabadentalpia** ($G = H - TS$)

Állandó T és V:



(Pl. bedugott lombik, amelyben lassú folyamat megy végbe)

Egyetlen kölcsönhatás a környezettel a Q hőcsere.

$$\Delta S_r + \Delta S_k \geq 0 \quad \Delta S_k = -\frac{Q_{rev}}{T}$$

Azért negatív, mert a rendszer szempontjából nézzük.

$$\Delta S_r - \frac{Q_{rev}}{T} \geq 0 \quad \cdot (-T)$$

$$Q_{rev} - T\Delta S_r \leq 0$$

(Az egyenlőtlenség értelme megváltozik.) Állandó térfogaton: $Q_{rev} = \Delta U_r$
Elhagyva az r indexet:

$$\Delta U - T \cdot \Delta S \leq 0$$

$$\Delta U - T \cdot \Delta S \leq 0$$

Ennek alapján definiálhatunk egy olyan függvényt, amely izoterm-izochor folyamatban csak csökkenhet, ill. egyensúlyban minimuma van:

$$A = U - TS$$

Zárt rendszerben az izoterm-izochor folyamatok irányát, ill. az egyensúlyt így fejezhetjük ki:

$$\begin{aligned} \Delta A_{T,V} &\leq 0 && \text{(nincs munka)} \\ dA_{T,V} &\leq 0 && \text{(nincs munka)} \end{aligned}$$

Állandó hőmérsékletű és térfogatú zárt rendszerben, ha egyéb munka sincs, a szabadenergia spontán folyamatban csökken, egyensúlyban minimuma van.

A szabadenergia teljes differenciálja:

$$dA = dU - TdS - SdT \quad dU = -pdV + TdS$$

$$dA = -pdV - SdT$$

A szabadenergia változása izoterm reverzibilis folyamatban egyenlő a **munkával**. Ez a következőképpen látható be:

Írjuk fel a szabadenergia teljes differenciálját,
kössük ki T állandóságát,
ne zárjuk ki az egyéb munka lehetőségét.

$$dA_T = dU - TdS - SdT$$

$$TdS = \delta Q_{\text{rev}}$$

$$dA_T = dU - \delta Q_{\text{rev}}$$

$$dU = \delta W_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}}$$

$$dA_T = \delta W_{\text{rev}}$$

$$\Delta A_T = W_{\text{rev}}$$

Emiatt A-t munkafüggvénynek is nevezik.

Arbeit = munka (németül)

Miért „szabad” energia ?

„kötött” energia (nem alakítható munkává)

$$U = A + TS$$

A szabadentalpia

A környezettel mechanikai és termikus egyensúlyban lévő rendszer jellemzésére alkalmas ($T_r = T_k$, $p_r = p_k$).

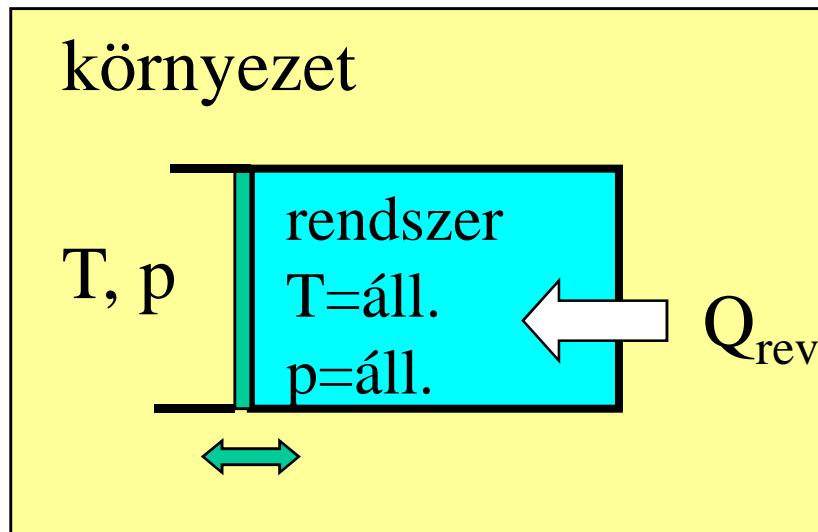
$$\Delta S_r + \Delta S_k \geq 0 \quad \Delta S_k = -\frac{Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_r - \frac{Q_{rev}}{T} \geq 0 \quad \cdot (-T)$$

$$Q_{rev} - T\Delta S_r \leq 0 \quad Q_{rev} = \Delta H_r$$

(állandó nyomáson, ha nincs egyéb munka)

$$\Delta H - T \cdot \Delta S \leq 0$$



A szabadentalpia:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G_{T,p} \leq 0 \quad (\text{nincs egyéb munka})$$

$$dG_{T,p} \leq 0 \quad (\text{nincs egyéb munka})$$

Állandó hőmérsékletű és nyomású zárt rendszerben, ha nincs egyéb munka, a szabadentalpia spontán folyamatban csökken, egyensúlyban minimuma van.

G és **A** a pV szorzatban különbözik egymástól (ahogy **H** és **U**)

$$G = H - TS = U + pV - TS = A + pV$$



A teljes differenciál: $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$

Ha csak térfogati munka van: $dU = -pdV + TdS$

$$dG = Vdp - SdT$$

Állandó hőmérsékleten és nyomáson (reverzibilis folyamatban), ha nincs egyéb munka:

$$dG_{p,T} = 0$$

Ha lehet egyéb (nemtérfogati) munka is:

$$dU = \delta W_{\text{egyéb}} - pdV + TdS$$

$$dG_{p,T} = \delta W_{\text{egyéb}}$$

$$\Delta G_{p,T} = W_{\text{egyéb}}$$

Izoterm-izobár reverzibilis folyamatban a szabadentalpia változása egyenlő az egyéb (nemtérfogati) munkával.

Tiszta anyag kémiai potenciálja:

$$G = n \cdot G_m \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} \quad \mu = G_m \quad [\text{Joule/mol}]$$

A termodinamikai állapotfüggvények első és második deriváltjai

A négy energia-dimenziójú állapotfüggvényből parciális deriválással hasznos összefüggések nyerhetők.

A második deriváltak közötti összefüggéseket Maxwell-relációknak nevezzük.

Második deriváltak: az eredmény nem függ a deriválás sorrendjétől.

$$\text{Pl. } \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$

U

$$dU = -pdV + TdS$$

Az első deriváltak:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

A második deriváltak:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

H

$$H = U + pV \quad dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = -pdV + TdS$$

$$dH = Vdp + TdS$$

Az első deriváltak:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$$

A második deriváltak:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

A

$$A = U - TS$$

$$dA = -pdV - SdT$$

Az első deriváltak:

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

A második deriváltak:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

feszülési
együttható

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

Az entrópia térfogatfüggése mérhető mennyiségekből₁₄₃

G

$$G = H - TS$$

$$dG = Vdp - SdT$$

Az első deriváltak:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

A második deriváltak:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Hőtágulási együttható: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

Az entrópia nyomásfüggése mérhető mennyiségekből.¹⁴⁴

Entalpia nyomásfüggése állandó hőmérsékleten:

$$H = G + TS$$

Deriváljuk p szerint

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Hf: Bizonyítsuk be, hogy tökéletes gáz entalpiája (állandó hőmérsékleten) nem függ a nyomástól.

Termodinamikai állapotfüggvények

(Zárt rendszer, és csak térfogati munka lehet.)

Belső energia: U $\Delta U = W + Q$ $\Delta U = Q_v$

Entalpia: $H = U + pV$ $\Delta H = Q_p$

Szabadenergia: $A = U - TS$ $\Delta A_{T,v} \leq 0$

Szabadentalpia: $G = H - TS$ $\Delta G_{T,p} \leq 0$

Termodinamikai állapotfüggvények

$$H = U + pV$$

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS$$

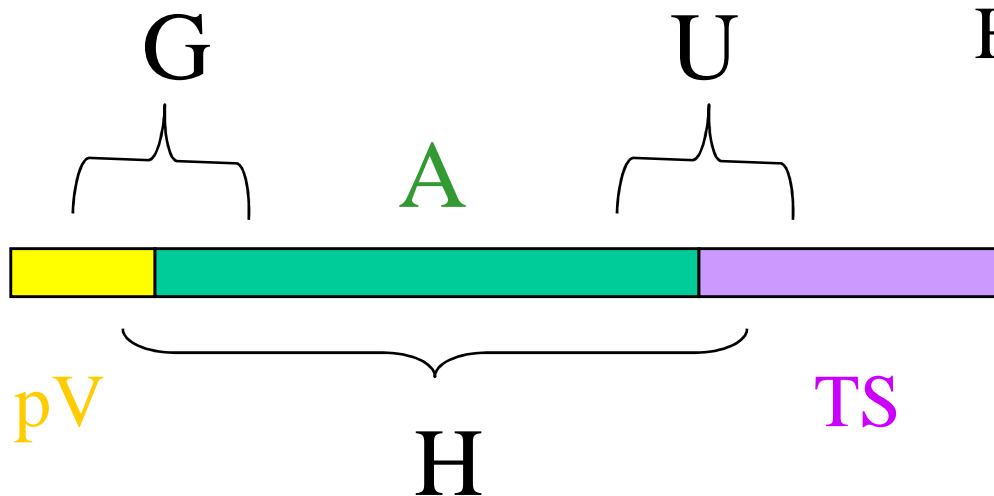
A a legkisebb

$$U = A + TS$$

$$G = A + pV$$

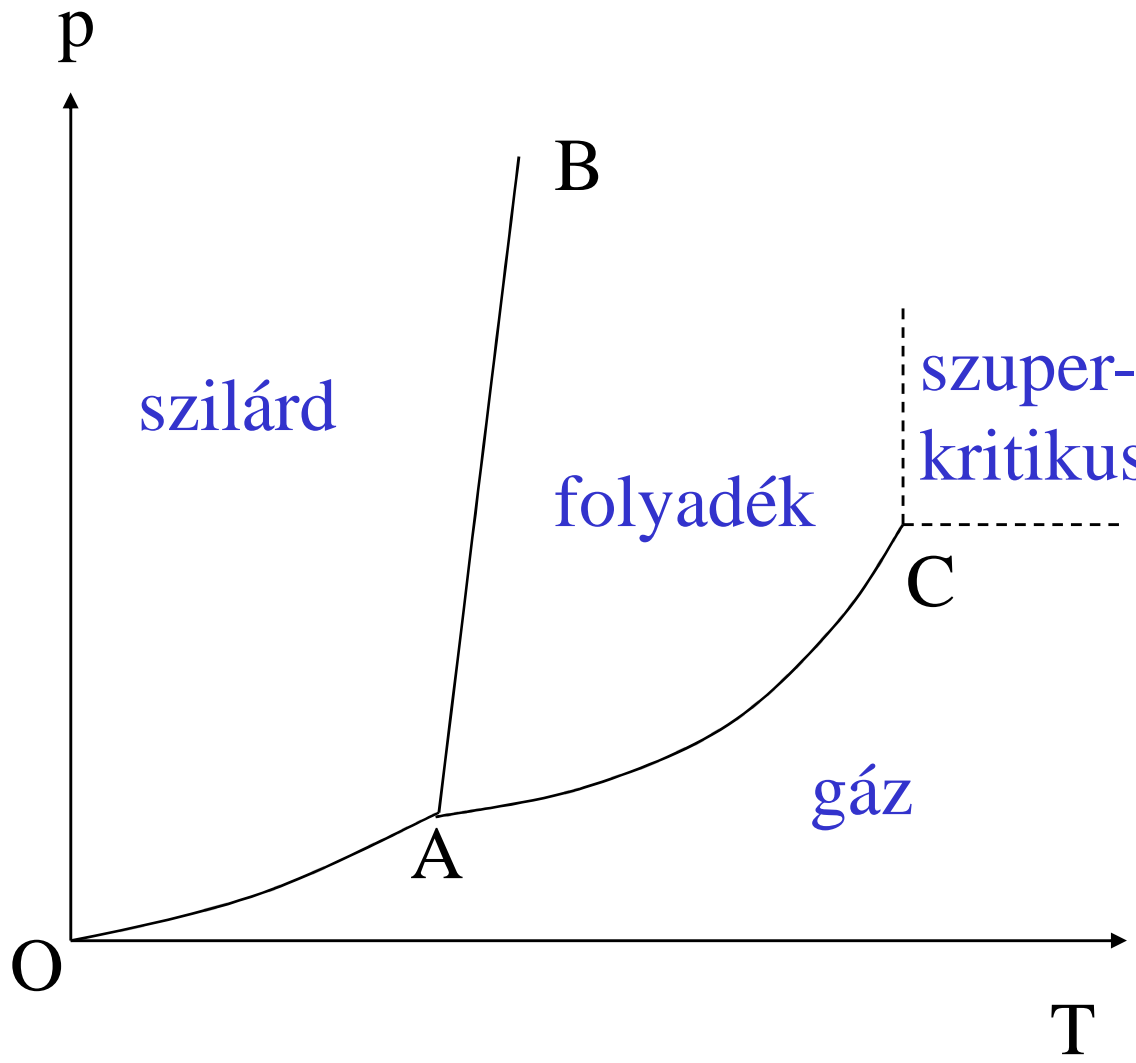
$$H = U + pV = A + TS + pV$$

H a legnagyobb



$$A < G < U < H$$

p-T fázisdiagram



OA: szubl. görbe

AB: olvadásgörbe

AC: tenziógörbe

A: hármaspont

C: kritikus pont

Szilárd \rightarrow folyadék **olvadás** jobbra dől (kivéve pl. víz)

Szilárd \rightarrow gáz **szublimáció**

Folyadék \rightarrow gáz **forrás**

Két fázis egyensúlya: p és T nem független

A: hármaspont: három fázis van egyensúlyban.

Adatai anyagi állandók.

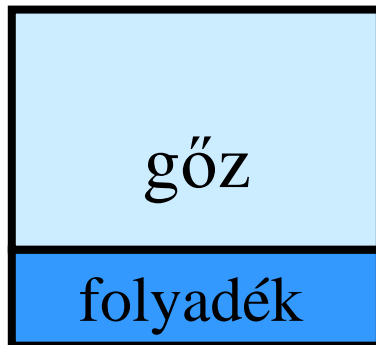
Pl. Víz: 6,11 mbar, 273,16 K

CO₂: 5,11 bar, 216,8 K

Légköri nyomáson a CO₂ nem létezik folyadékállapotban.

C: kritikus pont: Eltűnik a folyadék- és gőzfázis közötti különbség.

Ennél nagyobb hőmérsékleten és nyomáson egyetlen fázis létezik: fluid (szuperkritikus) állapot.



Megfelelően választott térfogatú edényben melegítünk folyadék-gőz rendszert. (Balról jobbra haladunk a tenziógörbén.)

Folyadék sűrűsége csökken.

Gőz sűrűsége nő.

Más fizikai tulajdonságok (pl. törésmutató) is közelednek egymáshoz. Végül elérünk egy olyan pontba, ahol a két fázis közötti különbség eltűnik → **kritikus pont.**

Kritikus hőmérséklet: amely fölött a gáz nem cseppfolyósítható

Kritikus nyomás: amely szükséges a kritikus hőmérsékleten lévő gáz cseppfolyósításához

Kritikus térfogat: amelyet 1 mol gáz a kritikus hőmérsékleten és nyomáson betölt

A kritikus pont adatai anyagi állandók

Pl. Víz: $T_K = 647,4 \text{ K}$, $p_K = 221,2 \text{ bar}$

CO_2 : $T_K = 304,2 \text{ K}$, $p_K = 73,9 \text{ bar}$

T_K szobahőmérséklet alatt: H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4

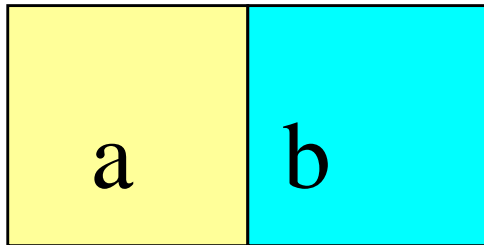
Ezek nem cseppfolyósíthatók szobahőmérsékleten.

T_K szobahőmérséklet felett: CO_2 , NH_3 , Cl_2 , C_3H_8

Ezek cseppfolyósíthatók szobahőmérsékleten.

A p-T diagram termodinamikai értelmezése (a Clapeyron-egyenlet)

Adott nyomáson és hőmérsékleten az egyensúly feltétele G minimuma.



Egy komponens, két fázis (a és b)

A komponens moláris szabadentalpiája egyensúlyban egyenlő a két fázisban. (Különben anyag menne át a nagyobb moláris szabadentalpiájú fázisból a másikba.)

Három eset:

1. $G_m^a > G_m^b$: anyag megy át a-ból b-be Makroszkopikus folyamat játszódik le.
2. $G_m^a < G_m^b$: anyag megy át b-ből a-ba
3. $G_m^a = G_m^b$: **egyensúly** Nem játszódik le makroszkopikus folyamat.

Molekuláris szinten van változás. A kétirányú folyamat sebessége azonos (pl. gőz-folyadék egyensúlyban a párolgás és kondenzálás sebessége egyenlő)

Az egyensúly **dinamikus** (nem sztatikus)

A Clapeyron-egyenlet levezetése:

$G_m^a = G_m^b$ Ha kismértékben megváltoztatjuk T-t, p is és G is változik.

Az egyensúly fennmaradásának feltétele:

$$dG_m^a = dG_m^b \quad dG = Vdp - SdT$$

$$V_m^a dp - S_m^a dT = V_m^b dp - S_m^b dT$$

$$(V_m^b - V_m^a) dp = (S_m^b - S_m^a) dT$$

$$V_m^b - V_m^a = \Delta V_m \quad S_m^b - S_m^a = \Delta S_m$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m}$$

Ez a Clapeyron-egyenlet (egykomponensű fázis-egyensúly egyenlete).

A levezetésben nem volt semmi elhanyagolás.

Érvényes: gőz-folyadék
szilárd-folyadék
szilárd-gőz
szilárd-szilárd egyensúlyra.

A Clapeyron-egyenlet integrálásával jutunk a p-T diagram görbéihez.

ΔH_m -et és ΔV_m -et kell ismerni a hőmérséklet függvényében.

Kvalitatív értelmezés: $\frac{dp}{dT}$ a görbe iránytangensét adja.

1. Olvadásgörbe a legmeredekebb

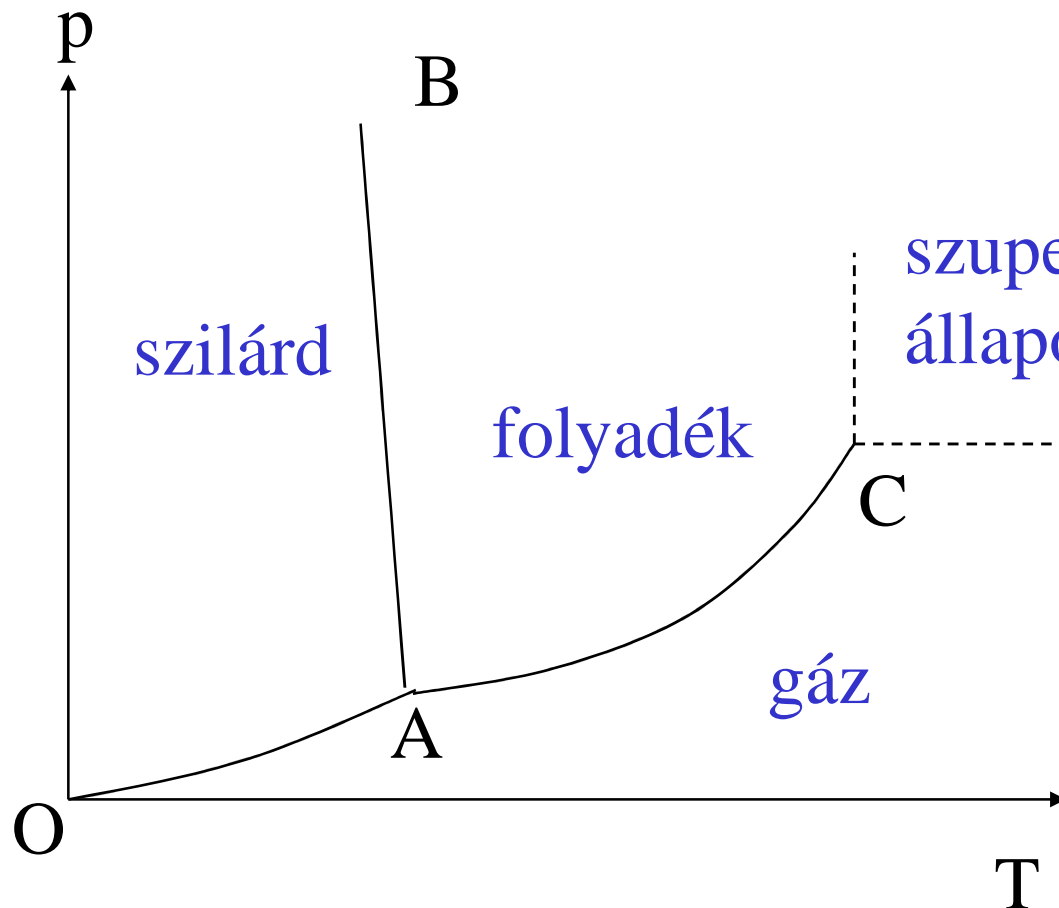
Ok: ΔV_m kicsi, és a nevezőben van

2. A hármaspont közelében a szublimációs görbe meredekebb, mint a tenziógörbe.

Ok: $\Delta H_{m,szubl} = \Delta H_{m,olv} + \Delta H_{m,pár}$
 ΔV_m nagyjából ugyanakkora ($\approx V_m(\text{gőz})$)

3. Olvadásgörbe a legtöbb anyag esetén jobbra dől,
mert ΔV_m pozitív (olvadáskor kiterjed az anyag)

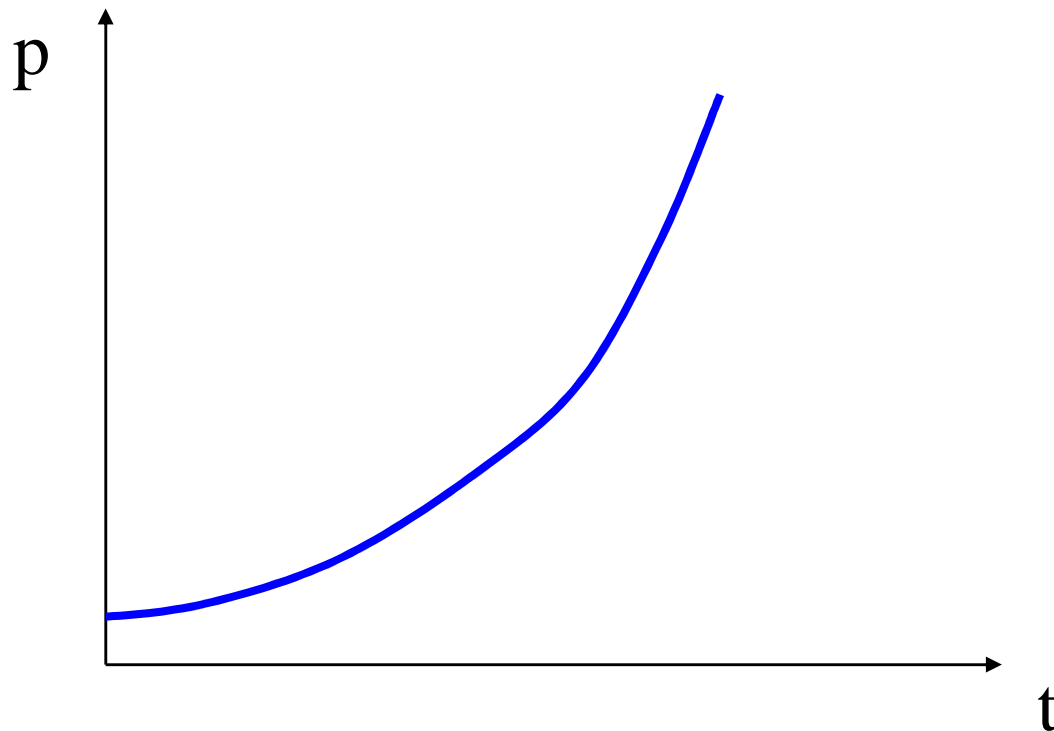
Kivétel: víz $\Delta V_m < 0$, lásd az alábbi ábrát.



AB iránytangense
negatív.
Olvadáspont csök-
ken a nyomás nö-
velésével.

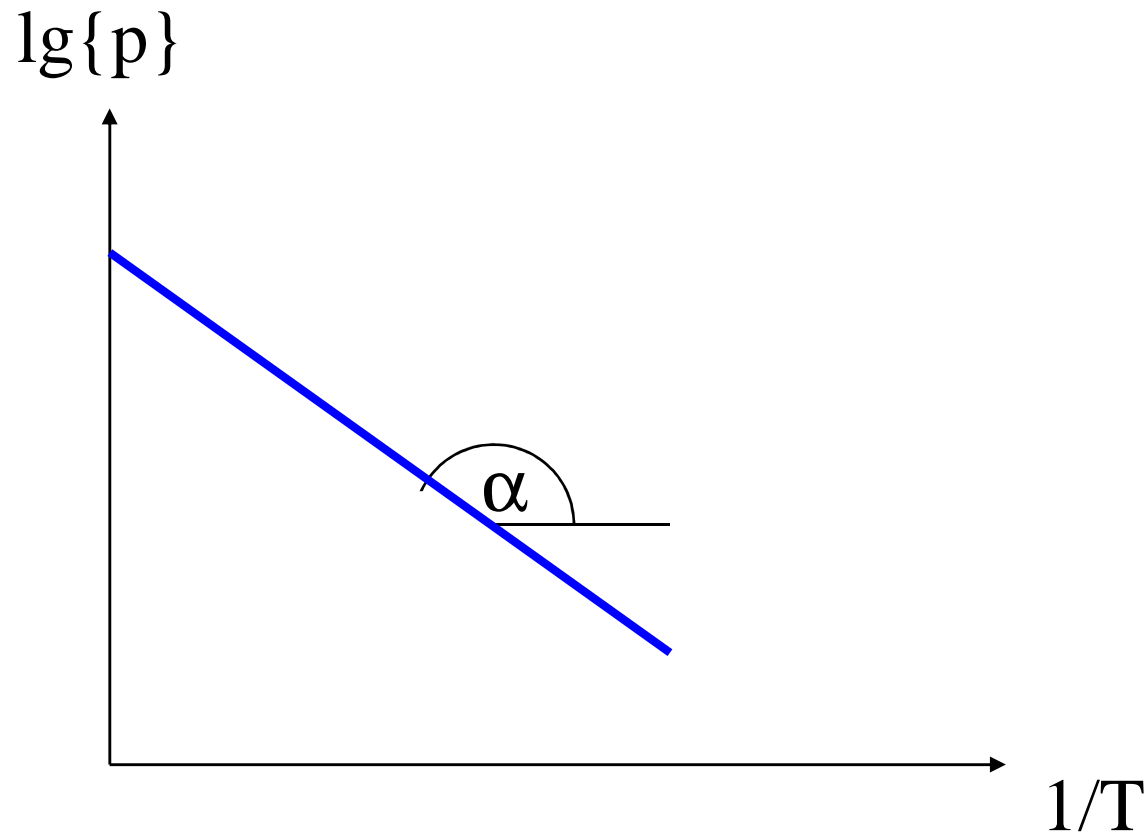
Egykomponensű gőz-folyadék egyensúlyok, a Clausius-Clapeyron egyenlet

Tiszta folyadék gőznyomása csak a hőmérséklettől függ.



Exponenciális
jellegű
összefüggés

Ha a gőznyomás logaritmusát ábrázoljuk az abszolút hőmérséklet reciprokanak a függvényében, akkor egyenest kapunk:



$$\lg\{p\} = -\frac{A}{T} + B$$

A, B: konstansok

$$\operatorname{tg}\alpha = -A$$

$$\{p\} = \frac{p(\text{Pa})}{1 \text{ Pa}}$$

A Clausius-Clapeyron egyenlet levezetése

A Clapeyron-egyenletet alkalmazzuk gőz-folyadék egyensúlyra

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m}$$

párolgáshő

a móltérfogat változása
párolgáskor

1. A folyadék móltérfogatát elhanyagoljuk a gőzéhez képest.
2. A gőzt tökéletes gáznak tekintjük.

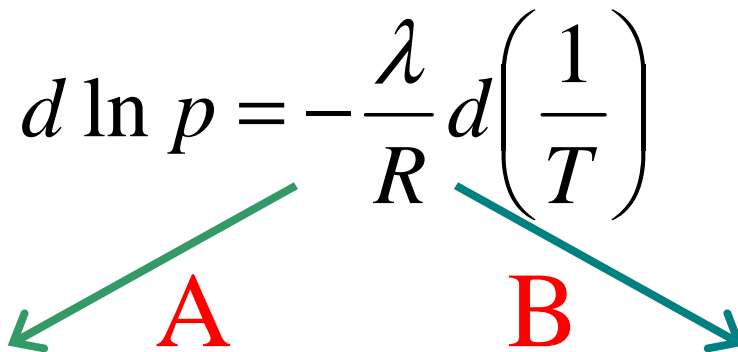
$$\Delta V_m \approx V_m(g) = \frac{RT}{p}$$

ΔH_m -et rövidítsük λ -val

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda \cdot p}{RT^2} \quad \frac{dp}{p} = \frac{\lambda \cdot dT}{R T^2}$$

$dp/p = d \ln p$, mert $d \ln p / dp = 1/p$ (ln p deriváltja)

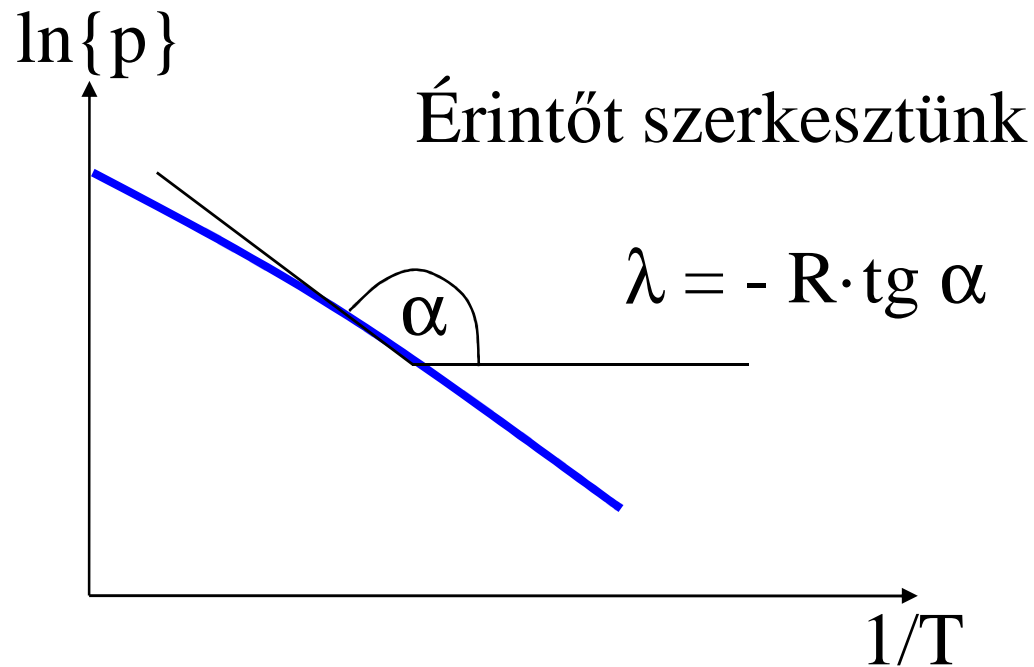
$dT/T^2 = -d(1/T)$, mert $d(1/T)/dT = -1/T^2$

$$d \ln p = -\frac{\lambda}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$


$$\lambda = -R \frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

λ -t függetlennek tekintjük T-től és integrálunk.

A) Az $\ln\{p\}$ - $1/T$ diagramból λ meghatározása



Clausius-
Clapeyron
egyenlet

B) Integrálás (3. λ -t függetlennek tekintjük a hőmérséklettől)

$$\ln\{p\} = -\frac{\lambda}{RT} + C$$

Empírikus összefüggés: $\lg\{p\} = -\frac{A}{T} + B$ $A = \frac{\lambda}{2,303R}$

Határok között integrálva:

$$\ln p_2 - \ln p_1 = -\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \rightarrow \quad \boxed{\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$T_1, p_1, T_2, p_2, \lambda$: ha egyet nem ismerünk, kiszámíthatjuk.

A Clausius-Clapeyron egyenlet két konstansot tartalmaz.

Más empírikus egyenletek

Pl. Antoine egyenlet:
$$\lg\{p\} = A - \frac{B}{T + C}$$

Három konstansot tartalmaz. 164

T-S diagram

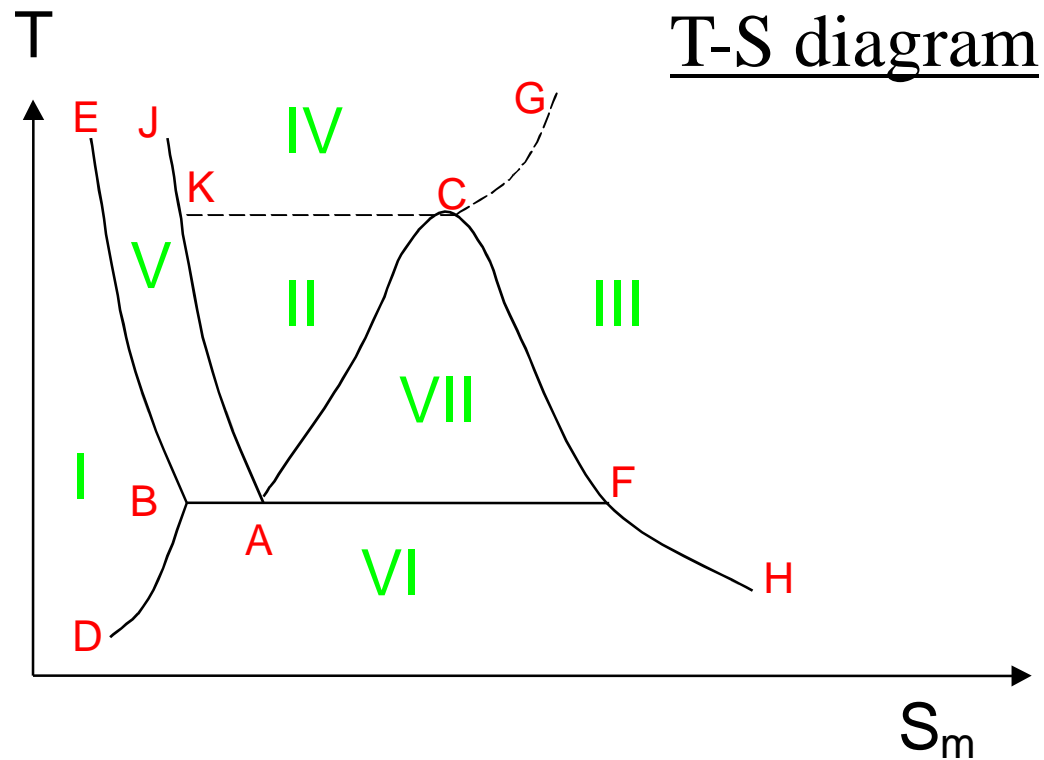
Eddig főleg **p-V** diagrammal foglalkoztunk.
Alkalmas gázok állapotváltozásainak szemléltetésére.

A **p-T** diagramról leolvashatjuk, hogy adott hőmérsékleten és nyomáson milyen fázisok vannak jelen.

A gyakorlatban szükség van H- vagy S-adatokra is.

Tiszta anyagokra táblázat vagy diagram. Állapot jellemzésére elég két (megfelelően választott) intenzív állapotjelző.

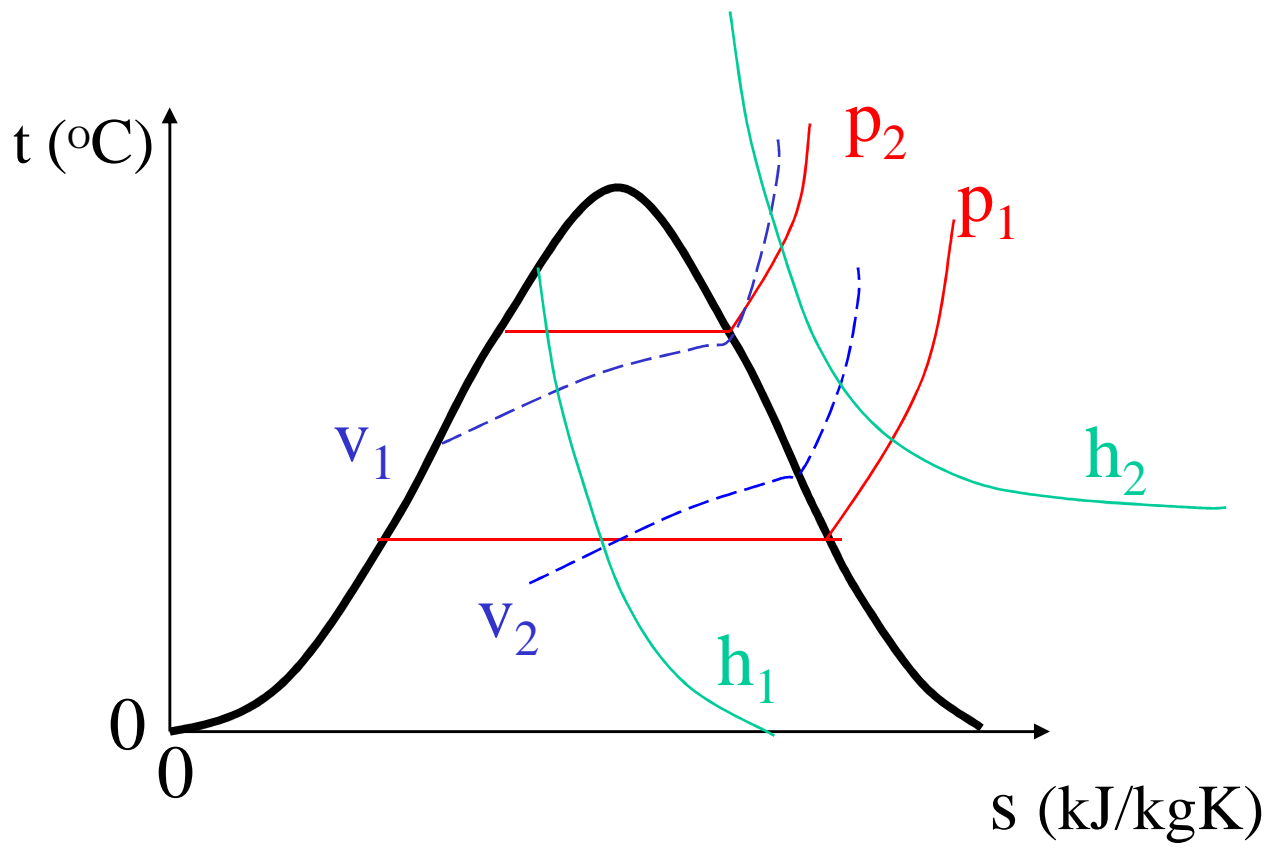
Technikai diagramokban az egyik tengely h (kJ/kg) vagy s (kJ/kgK). **T-s** **h-p** **h-s**


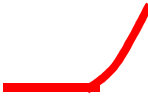



- I: szilárd fázis
- II: folyadék fázis
- III: gáz fázis
- IV: szuperkr. állapot
- V: szilárd-folyadék
- VI: szilárd-gőz
- VII: folyadék-gőz

DB: szilárd (gőzzel es-ban)
 BAF: hármaspont
 BE: szilárd (folyadékkal es-ban)
 AJ: folyadék (szilárddal es-ban)
 AC: telített folyadék

CF: telített gőz
 FH: gőz (szilárddal es-ban)
 C: kritikus pont
 KCG: fluid állapot határa

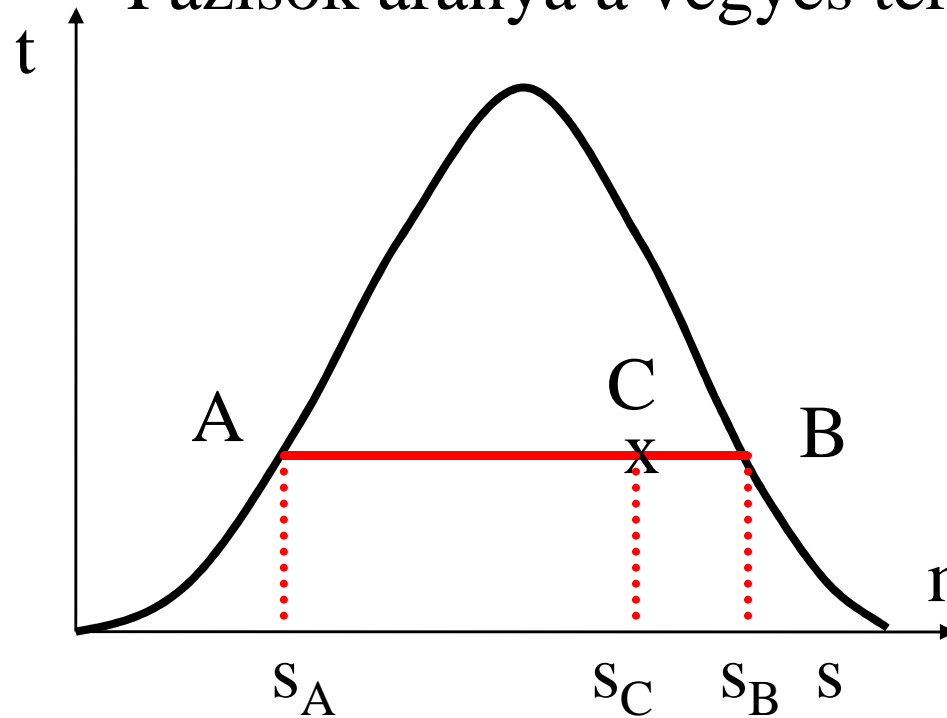


Izoterm		$Q = T \cdot \Delta S$		
Izobár		$Q = \Delta H$	Adiabatikus reverzibilis	$Q = 0$ $s = \text{áll.}$
Izosztér		$Q = \Delta U$	Adiabatikus fojtás	$Q = 0$ $h = \text{áll.}$ ¹⁶⁷

Munka számítása: $W = \Delta U - Q = \Delta H - \Delta(pV) - Q$

Stacionárius folyamatban: $W = \Delta H - Q$

Fázisok aránya a vegyes területen: emelőszabály



$$m = m_A + m_B$$

$$ms_C = m_A s_A + m_B s_B$$

$$m_A s_C + m_B s_C = m_A s_A + m_B s_B$$

s_A : folyadék fajlagos entrópiája

s_B : gőz fajlagos entrópiája

$$m_A (s_C - s_A) = m_B (s_B - s_C)$$

$$m_A \cdot \overline{AC} = m_B \cdot \overline{BC}$$

Standard szabadentalpiák

Szabadentalpiák jelentősége: kémiai egyensúlyok számításában.

A standard állapotokat (az entalpiához hasonlóan) nemzetközi konvenció rögzíti:

Gáz: tökéletes gáz p^0 (10^5 Pa) nyomáson

Folyadék: tiszta folyadék p^0 nyomáson

Szilárd: a legstabilabb kristálmódosulat p^0 nyomáson

Standard állapot jelölése: felső indexbe írt 0 jel.

A szabadentalpia definícióegyenletében szerepel az entalpia és az entrópia: $G = H - TS$

Az entrópia 0 szintjét a termodinamika III. főtétele rögzíti: tiszta kristályos anyagok entrópiája 0 K-en 0.

Az entalpia 0 szintje nem rögzíthető hasonló módon. Megállapodás szerint:

298,15 K-en (25 °C-on) és $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$ nyomáson az elemek stabilis módosulatának az entalpiáját 0-nak vesszük, a vegyületekét pedig egyenlőnek vesszük a képződéshőjükkel.

A szabadentalpiára már nem alkalmazunk az entalpiához hasonló konvenciót, hanem H-ból és S-ből számítjuk.

A standard moláris szabadentalpia: $G_m^0 = H_m^0 - T \cdot S_m^0$

Így az elemek standard szabadentalpiája még 298 K-en sem 0.

Standard képződési szabadentalpia: annak a reakciónak a szabadentalpia-változása, amelynek során egy vegyület elemeiből képződik úgy, hogy valamennyi reaktáns standard állapotban van. Jele: $\Delta_f G^0$.

Standard reakcióhő mintájára: standard reakciószabaddentalpia: $\Delta_r G^0$.

$$\Delta_r G^0 = \sum \nu_B G_{mB}^0 - \sum \nu_A G_{mA}^0$$

Vagy a standard képződési szabadentalpiákból:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r (\Delta_f G^0) = \sum \nu_B (\Delta_f G_B^0) - \sum \nu_A (\Delta_f G_A^0)$$

(bármilyen hőmérsékleten)



$$\Delta_r G^0 = 2G_m^0(\text{SO}_3) - 2G_m^0(\text{SO}_2) - G_m^0(\text{O}_2)$$

$$\text{Vagy: } \Delta_r G^0 = 2\Delta_f G^0(\text{SO}_3) - 2\Delta_f G^0(\text{SO}_2) - \Delta_f G^0(\text{O}_2)$$

0

Az elemek és vegyületek standard szabadentalpiáit táblázatos formában adják meg (a hőmérséklet függvényében).

Gyakran ilyen formában:

$$-\frac{G_{m,T}^0 - H_{m,298}^0}{T}$$

standard moláris entalpia
298 K-en

Vagy:

$$-\frac{G_{m,T}^0 - H_{m,0}^0}{T}$$

standard moláris entalpia 0 K-en (más konvenció, mint a szokásos, a vegyületek entalpiáját 0 K-en veszik azonosnak a képződéshővel)

Előny: ezek a mennyiségek kevésbé függenek a hőmérséklettől, mint G_m^0 . Könnyebb interpolálni.

Tökéletes gáz szabadentalpiája

A moláris szabadentalpia nyomásfüggését vizsgáljuk (állandó hőmérsékleten).

A szabadentalpia teljes differenciálja (1 mol anyagra):

$$dG_m = V_m dp - S_m dT$$

Állandó hőmérsékleten a második tag elhagyható.

V_m a tökéletes gáztörvényből:

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

$$dG_m = RT \frac{dp}{p} \quad \text{Integráljuk } p^0 \text{ standard nyomástól } p \text{ nyomásig.}$$

$$G_m - G_m^0 = RT (\ln p - \ln p^0) = RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$G_m = G_m^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad \longrightarrow \quad \mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

A szabadentalpia (kémiai potenciál) tehát a nyomás növelésével nő (az entrópia csökken).

A kémiai potenciál

Gibbs vezette be 1875-ben. Jele: μ [Joule/mol]

A „potenciál” szó fizikai analógiákra utal:

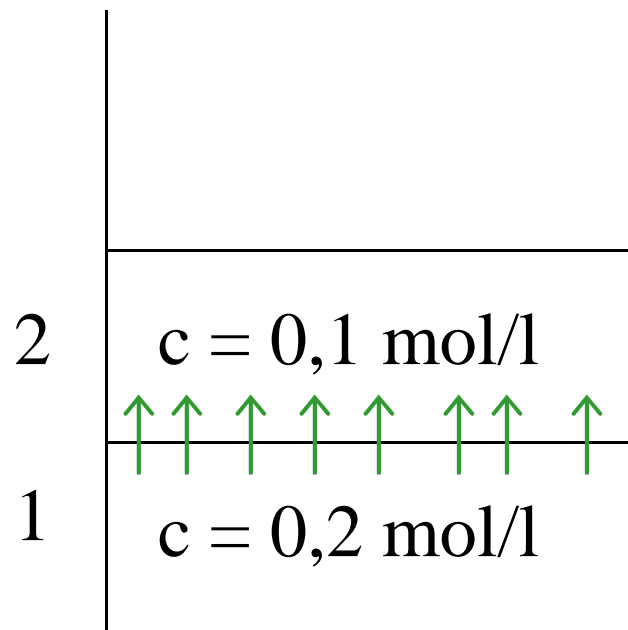
Tömeg a nagyobb gravitációs potenciálú helyről a kisebb felé mozog.

Töltés a nagyobb elektromos potenciálú helyről a kisebb felé mozog.

Kémiai anyag a nagyobb kémiai potenciálú helyről a kisebb felé mozog. (Pl. diffúzió útján)

Miért van szükség kémiai potenciálra? Nem elég a koncentráció? Példák:

1. Két különböző koncentrációjú vizes NaCl oldatot rétegezzük egymásra.



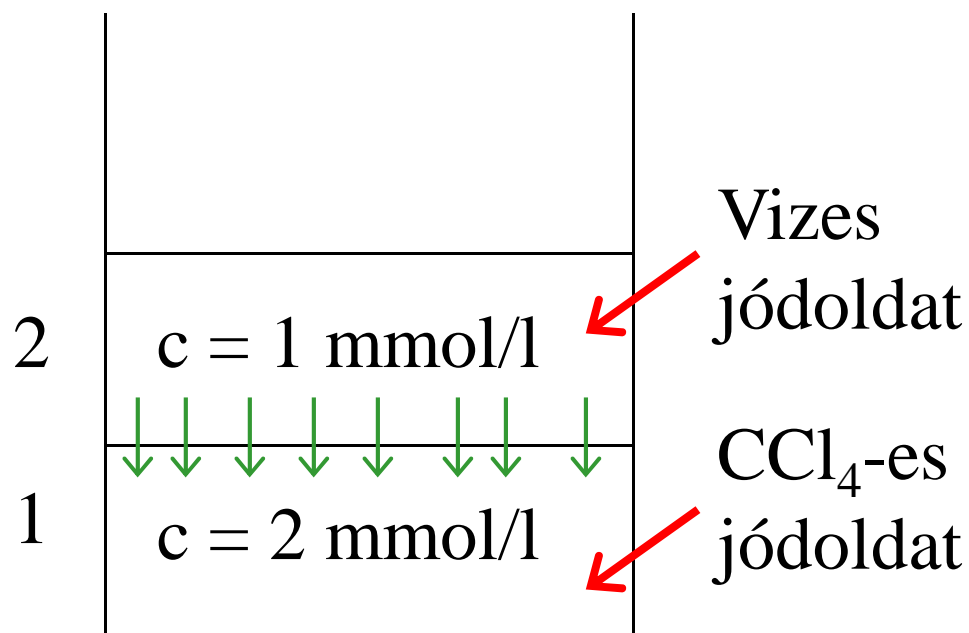
$$c_{\text{NaCl}}(1) > c_{\text{NaCl}}(2)$$

$$\mu_{\text{NaCl}}(1) > \mu_{\text{NaCl}}(2)$$

Diffúzió indul el a nagyobb koncentrációjú (kémiai potenciálú) helyről a kisebb koncentrációjú (kémiai potenciálú) hely felé.

Ennek értelmezéséhez nincs szükség μ -re.

2. Két különböző oldószer, víz és CCl_4 . Oldott anyag: jód.
A jód koncentrációja nagyobb a CCl_4 -ben, mint a vízben.



A jód a vízből megy át a CCl_4 -be, mert a CCl_4 -ben kisebb a kémiai potenciálja (bár a koncentrációja nagyobb).

$$c_{\text{jód}}(1) > c_{\text{jód}}(2)$$

$$\mu_{\text{jód}}(1) < \mu_{\text{jód}}(2)$$

Itt már szükség van μ -re.

A kémiai potenciálnak nagyon fontos szerepe lesz az elegyek tárgyalásában.

Eddig főleg **zárt rendszerekkel** foglalkoztunk - az anyagmennyiség nem változik.

Ekkor a négy termodinamikai állapotfüggvény teljes differenciálja (ha nincs egyéb munka):

$$dG = Vdp - SdT \quad G = G(T,p)$$

$$dA = -pdV - SdT \quad A = A(T,V)$$

$$dH = Vdp + TdS \quad H = H(p,S)$$

$$dU = -pdV + TdS \quad U = U(V,S)$$

Ha az anyagmennyiség is változhat (**nyitott rendszer**), az állapotfüggvények az n_i -ktől is függenek:

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots)$$

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots)$$

$$H = H(p, S, n_1, n_2, \dots)$$

$$U = U(V, S, n_1, n_2, \dots)$$

Ilyenkor a teljes differenciálok tartalmazzák az anyagmennyiségeket is. Pl.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

$$n_i = n_1, n_2, n_3, \text{ stb.} \quad j \neq i$$

A Σ -nak annyi tagja van, ahány komponensű a rendszer.

Pl. kétkomponensű rendszerben:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} dn_2$$

Az anyagmennyiségek szerinti deriváltakat kémiai potenciáloknak nevezzük.

Az i -ik komponens kémiai potenciálja:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad j \neq i$$

Valamely komponens kémiai potenciálja megegyezik a rendszer szabadentalpiájának a megváltozásával, ha végtelen mennyiségű elegyhez a komponens egy mólját adjuk állandó nyomáson és hőmérsékleten.

(Azért végtelen, hogy közben ne változzon az összetétel.)

G teljes differenciálja nyitott rendszerben:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

Rövidebben:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Állandó nyomáson és hőmérsékleten:

több komponens

$$dG_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i$$

két komponens

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

Integráljuk (állandó összetétel mellett):

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$



$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Az elegy szabadentalpiája additíve tevődik össze a komponensek kémiai potenciáljából.

Vigyázat!

Tiszta komponensek
moláris szabadentalpiája

(Ezentúl *-gal jelöljük a
tiszta komponensek adatait.)

$$G \neq \sum G_{mi}^* \cdot n_i$$

Elegyekben az entrópia,
szabadenergia, szabadentalpia
nem additív.

A kémiai potenciál és a szabadenergia kapcsolata:

$$A = G - pV \quad dA = dG - pdV - Vdp$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dA = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Áll. térfogaton és hőmérsékleten:

$$dA_{V,T} = \sum_i \mu_i dn_i$$

Hasonlóképpen bizonyítható:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j}$$

$$H = G + TS \quad dH = dG + TdS + SdT$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$
$$dH = Vdp + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

Áll. S és p mellett:

$$dH_{S,p} = \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j}$$

$$U = H - pV \quad dU = dH - pdV - Vdp$$

$$dH = Vdp + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$
$$dU = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

Áll. S és V mellett:

$$dU_{S,V} = \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j}$$

Egykomponensű (tiszta) anyagok kémiai potenciálja:

$$G = n \cdot G_m \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = G_m$$

Tiszta anyag kémiai potenciálja egyenlő a moláris szabadentalpiával.

Tökéletes gáz kémiai potenciálja:

$$G_m = G_m^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad \mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$
$$\mu = G_m \quad \mu^0 = G_m^0$$

Standard kémiai potenciál = standard moláris szabadentalpia (1 mol tökéletes gáz szabadentalpiája p^0 nyomáson és az adott hőmérsékleten).

Tökéletes gázok elegye:

A komponens úgy viselkedik, mintha egyedül lenne jelen. (Nincs kölcsönhatás a molekulák között.)

A nyomás helyébe a parciális nyomást írjuk.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

$$\mu_i^0 = G_{mi}^0$$

A fázisegyensúlyok feltétele

Vegyünk egy többfázisú, többkomponensű rendszert.

F: fázisok száma

K: komponensek száma.

Példa: butanol-víz rendszer

$$K = 2$$

$$F = 3$$

gőz

Bu+ víz

folyadék

Bu+ víz

folyadék

víz+Bu

A termodinamikai egyensúly feltétele G minimuma.
(Egyensúlyban a hőmérséklet is és a nyomás is azonos minden fázisban.)

$$dG_{p,T} = \sum \mu_i dn_i = 0$$

Részletezve K komponensre és F fázisra:

$$dG_{p,T} = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^K \mu_i^j dn_i^j = 0$$

Tegyük fel, hogy állandó nyomáson és hőmérsékleten az i -ik komponensből dn_i mol megy át a j -ik fázisból a k -ik fázisba. (A többi komponens mennyisége változatlan marad.)

$$dn_i^k = dn_i \quad dn_i^j = -dn_i$$

$$dG = dn_i^k \mu_i^k + dn_i^j \mu_i^j$$

$$dG = dn_i \mu_i^k - dn_i \mu_i^j$$

$$dG = dn_i (\mu_i^k - \mu_i^j)$$

$$dG = dn_i (\mu_i^k - \mu_i^j)$$

1. Egyensúlyban $dG = 0$, $dn_i \neq 0$, tehát:

$$\mu_i^k = \mu_i^j$$

Az i -ik komponens kémiai potenciálja a két kiválasztott fázisban egyenlő.

Nem tettünk kikötést arra, hogy melyik két fázist válasszuk. Sorban bármelyik kettőt párosíthatjuk, anélkül, hogy érvényét veszítené a fenti egyenlet.

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^j = \dots \mu_i^F = \mu_i$$

Egyensúlyban valamely szabadon megoszló komponens kémiai potenciálja az összes egymással érintkező fázisokban azonos.

2. Ha nincs egyensúly. Önként végbemenő folyamat:

$$dG_{p,T} < 0$$

$$dn_i (\mu_i^k - \mu_i^j) < 0 \quad dn_i > 0 \quad \mu_i^j > \mu_i^k$$

Önként végbemenő folyamatban minden komponens abból a fázisból, amelyben a kémiai potenciálja nagyobb, abba a fázisba megy át, amelyben a kémiai potenciálja kisebb.

A j-ik fázisból megy át a k-ik fázisba

A Gibbs féle fázisszabály

Fázisok száma: **F** (A fázis a rendszer homogén kémiai összetételű és homogén vagy inhomogén fizikai szerkezetű része.)

Komponensek száma: **K** (A komponens a rendszernek a kémiai tulajdonság alapján megkülönböztethető része.)

Szabadsági fokok száma: **SZ**: azon intenzív állapotjelzők száma, amelyek bizonyos határon belül szabadon változtathatók, anélkül, hogy a fázisok száma megváltozna.

SZ = állapotjelzők száma mínusz egyenletek száma

Minden egyes fázisban $K-1$ adattal jellemezhetjük a koncentrációkat. Pl. metán-etán-propán elegy. Ha tudjuk az első kettő móltörtjét, a harmadik kiszámítható: $y_{pr} = 1 - (y_m + y_e)$. F számú fázisban $\mathbf{F(K-1)}$ koncentráció adat + nyomás + hőmérséklet.

Az állapotjelzők száma tehát $\mathbf{F(K-1) + 2}$

Egyenletek száma: minden komponensre $F-1$ egyenlet

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^j = \dots \mu_i^F$$

Összesen $\mathbf{K(F-1)}$ egyenlet

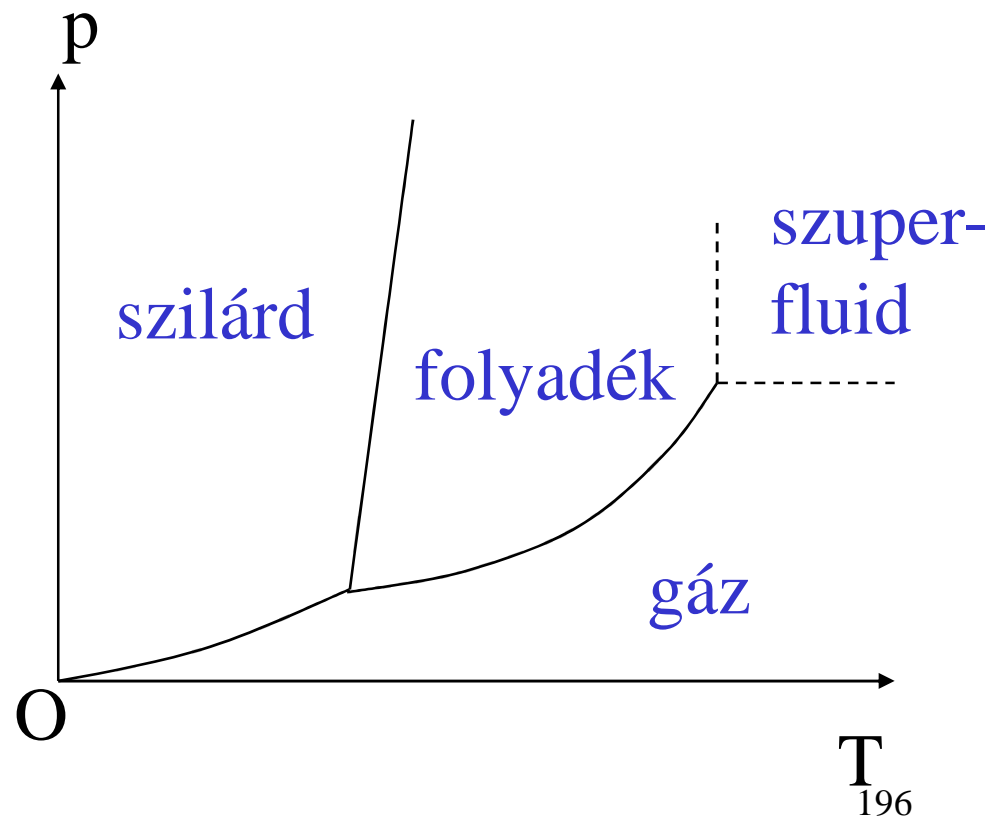
$$\mathbf{Sz = F(K-1) + 2 - K(F-1) = K-F+2}$$

$$S_z = K - F + 2$$

(Gibbs-féle fáziszabály)

Egykomponensű rendszerek

F	S_z
1	2 (T, p)
2	1
3	0 (hármaspont)



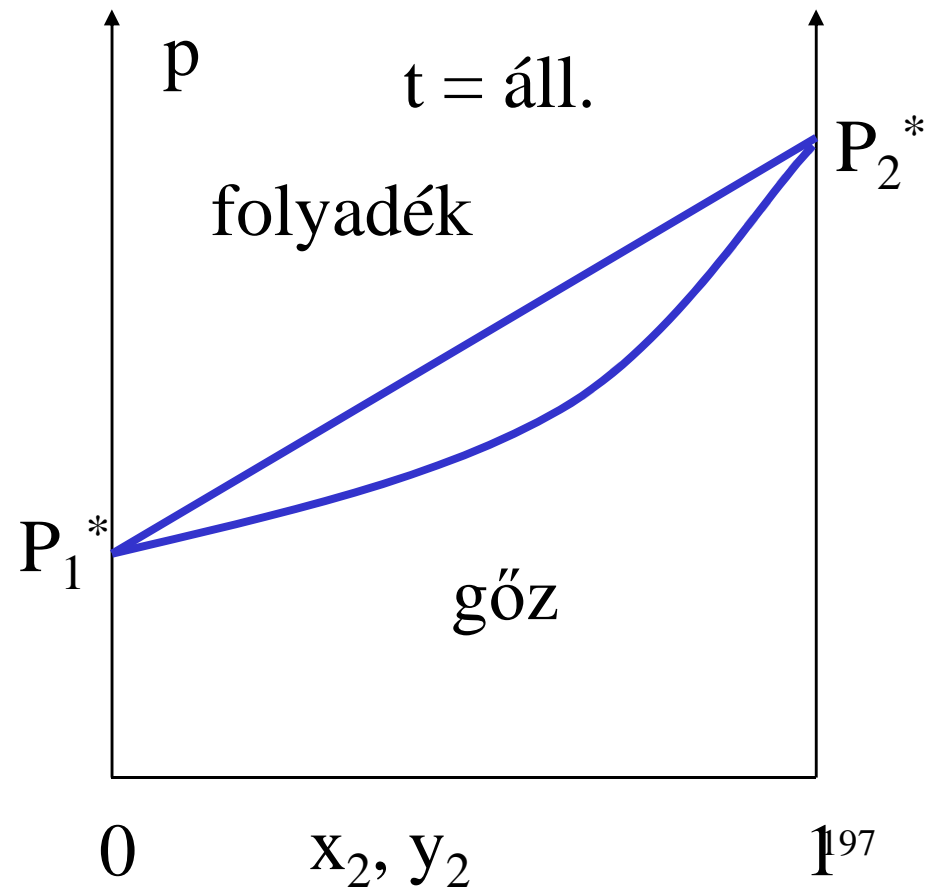
$$S_z = K - F + 2$$

(Gibbs-féle fázisszabály)

Kétkomponensű rendszerek

F	S_z
1	3 (T, p, x)
2	2
3	1

Síkban csak úgy
ábrázolhatjuk, ha az
egyik állapotjelzőt
rögzítjük.



ELEGYEK ÉS OLDATOK

Az elegyképződésre jellemző
mennyiségek

Elegyek: olyan homogén egyfázisú rendszerek, amelyek két vagy több komponensből állnak (gáz, foly., szilárd).

Oldat: az egyik komponensből több van (oldószer). Általában folyadék, de van szilárd oldat is.

Keverék: a komponensek fázistulajdonságaikat megtartva makroszkopikusan diszpergált fázisokként oszlanak szét egymás között.

Kolloid rendszer: átmenet a keverék és az elegy között.

Elegyedéskor az extenzív mennyiségek additivitása csak ritkán teljesül.

Pl. ha 1 liter kénsavat 1 l vízzel elegyítünk (és az eredeti hőmérsékletre visszahűtünk), kb. 1,8 l lesz az elegy térfogata.

Az elegyedési mennyiségeket állandó hőmérsékleten és nyomáson definiáljuk.

Tömeg: mindig additív.

V, H, U: ideális elegyben additív.

S, A, G: sohasem additív (elegyedéskor nő az entrópia).

Az elegyedést úgy jellemezzük, hogy megadjuk az additivástól való eltérés mértékét. (Kétkomponensű elegyekre írjuk fel, de könnyen általánosíthatjuk többkomponensű elegyekre.)

Pl. az elegyedési térfogat (a térf. változása elegyítés során):

$$\Delta_e V = V - (n_1 V_{m1}^* + n_2 V_{m2}^*) \quad (T \text{ és } p \text{ állandó})$$

az elegy térfogata

a tiszta komponensek móltérfogata

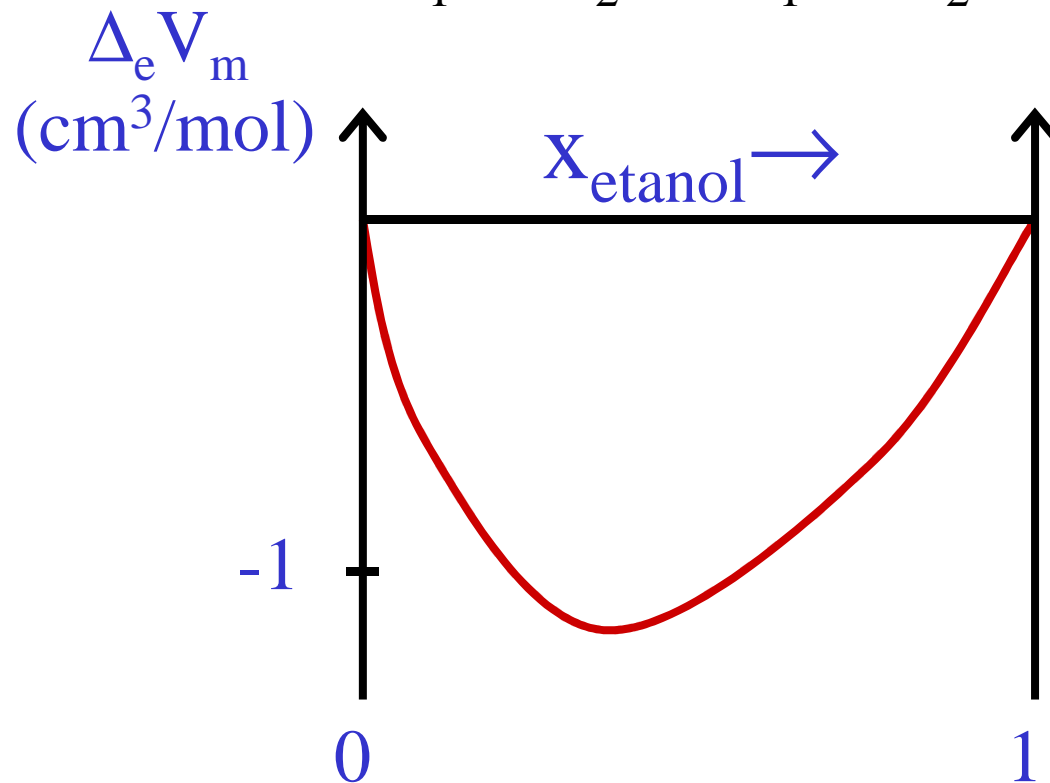
Tetszőleges E extenzív mennyiségre (U, H, S, G, A, stb):

$$\Delta_e E = E - (n_1 E_{m1}^* + n_2 E_{m2}^*)$$

A definíciók izoterm-izobár elegyedésre vonatkoznak (elegyedés után ugyanakkora T és p, mint előtte).

Az elegy egy móljára moláris elegyítési térfogat:

$$\Delta_e V_m = \frac{\Delta_e V}{n_1 + n_2} = \frac{V}{n_1 + n_2} - (x_1 V_{m1}^* + x_2 V_{m2}^*)$$



Víz-etanol rendszer
moláris elegyedési
térfogata az összetétel
függvényében 20 °C-on,
légköri nyomáson

Elegyítési entalpia (elegyítési hő):

$$\Delta_e H_m = \frac{H}{n_1 + n_2} - (x_1 H_{m1}^* + x_2 H_{m2}^*)$$

elegy moláris entalpiája

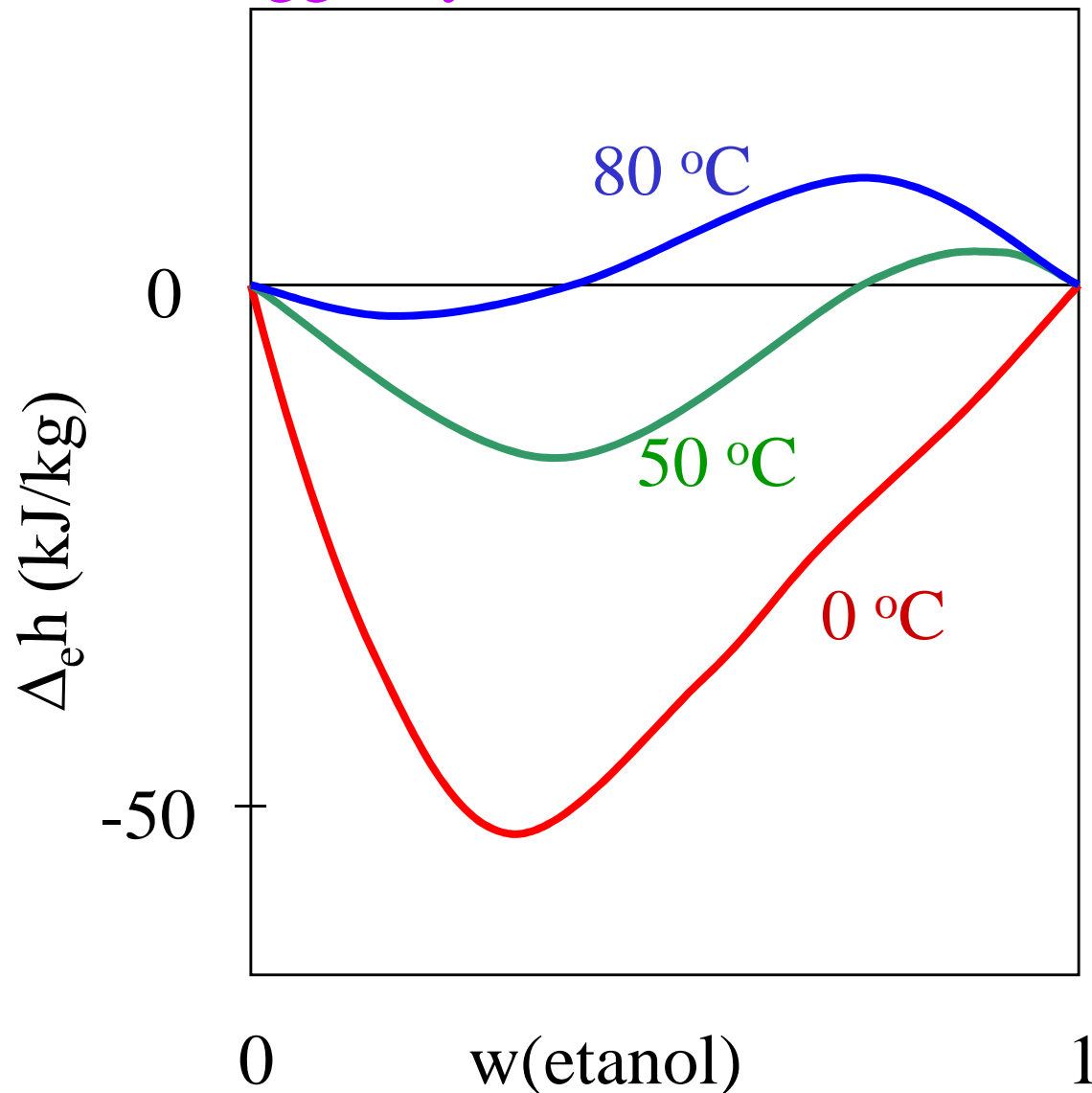
tiszta komponensek moláris entalpiája

Ha $\Delta_e H_m$ pozitív: endoterm elegyedés - hőt kell közölnünk, hogy a hőmérséklet ne változzon.

Ha $\Delta_e H_m$ negatív: exoterm elegyedés - hő szabadul fel.

A diagramokban gyakran tömegtörteket használnak.

Víz-etanol rendszer fajlagos elegyedési entalpiája a tömegtört függvényében három hőmérsékleten



Alacsony hőmérsékleten alkohol-víz komplexek képződnek

Elegyítési szabadentalpia: $\Delta_e G$

Állandó hőmérsékleten és nyomáson spontán folyamatban a szabadentalpia csökken.

Tehát csak akkor elegyedhet két komponens, ha a moláris elegyedési szabadentalpia negatív.

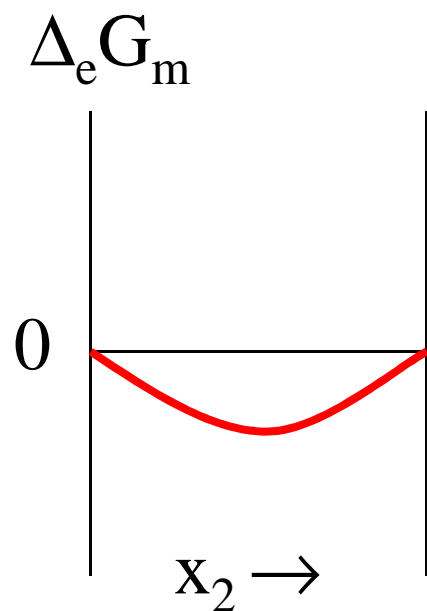
$$\Delta_e G_m = \Delta_e H_m - T \Delta_e S_m$$

lehet negatív
és pozitív

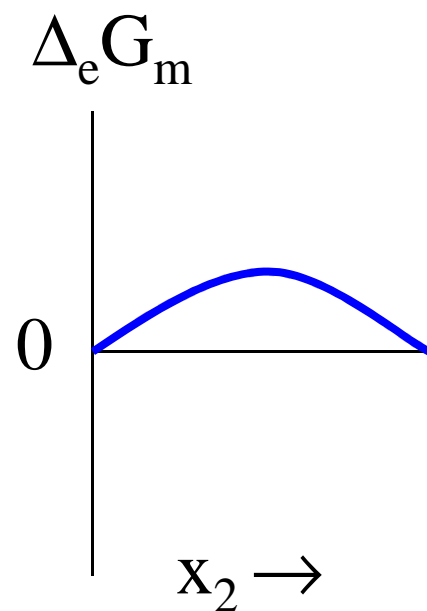
mindig pozitív

(A hőmérséklettől is függnnek.)

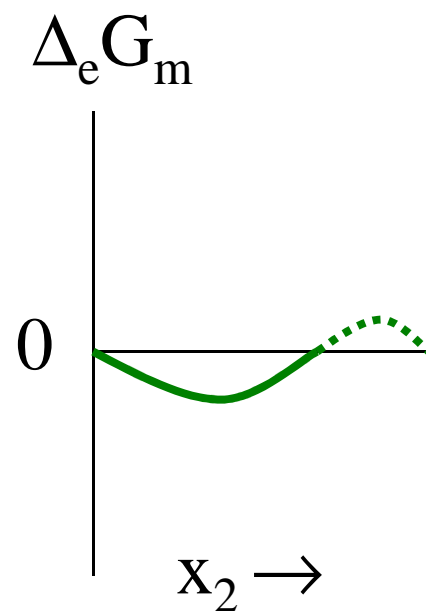
A moláris elegyedési szabadentalpia függése az összetételtől



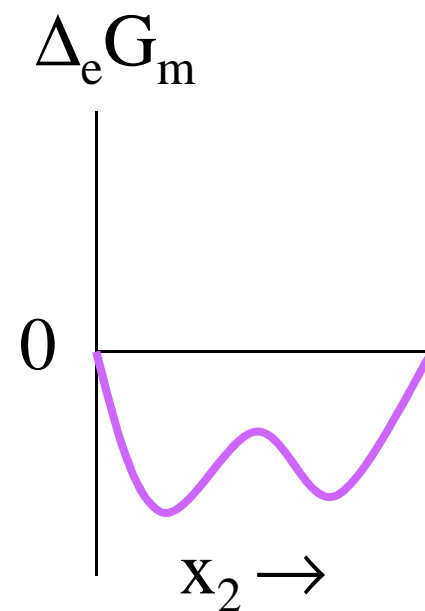
korlátlan
elegyedés



nincs
elegyedés



korlátozott
elegyedés



Szételegyedés
(lásd később)

Parciális moláris mennyiségek

Extenzív sajátosságoknak vannak parciális moláris mennyiségei.

Először a parciális moláris térfogattal (parciális móltérfogat) foglalkozunk.

Ha nagyon sok vízhez 1 mólnyi (18 cm^3 -nyi) vizet adunk, akkor a térfogat 18 cm^3 -rel nő.

Ha nagyon sok etanolhoz adunk 1 mólnyi (18 cm^3 -nyi) vizet, akkor a térfogat csak 14 cm^3 -rel nő.

Ok: más térfogatot töltenek be a vízmolekulák, ha etanol molekulák veszik körül őket, mint amikor vízmolekulák.

Azt mondjuk, hogy a víz parciális móltérfogata
tiszta vízben $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$
tiszta etanolban $14 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

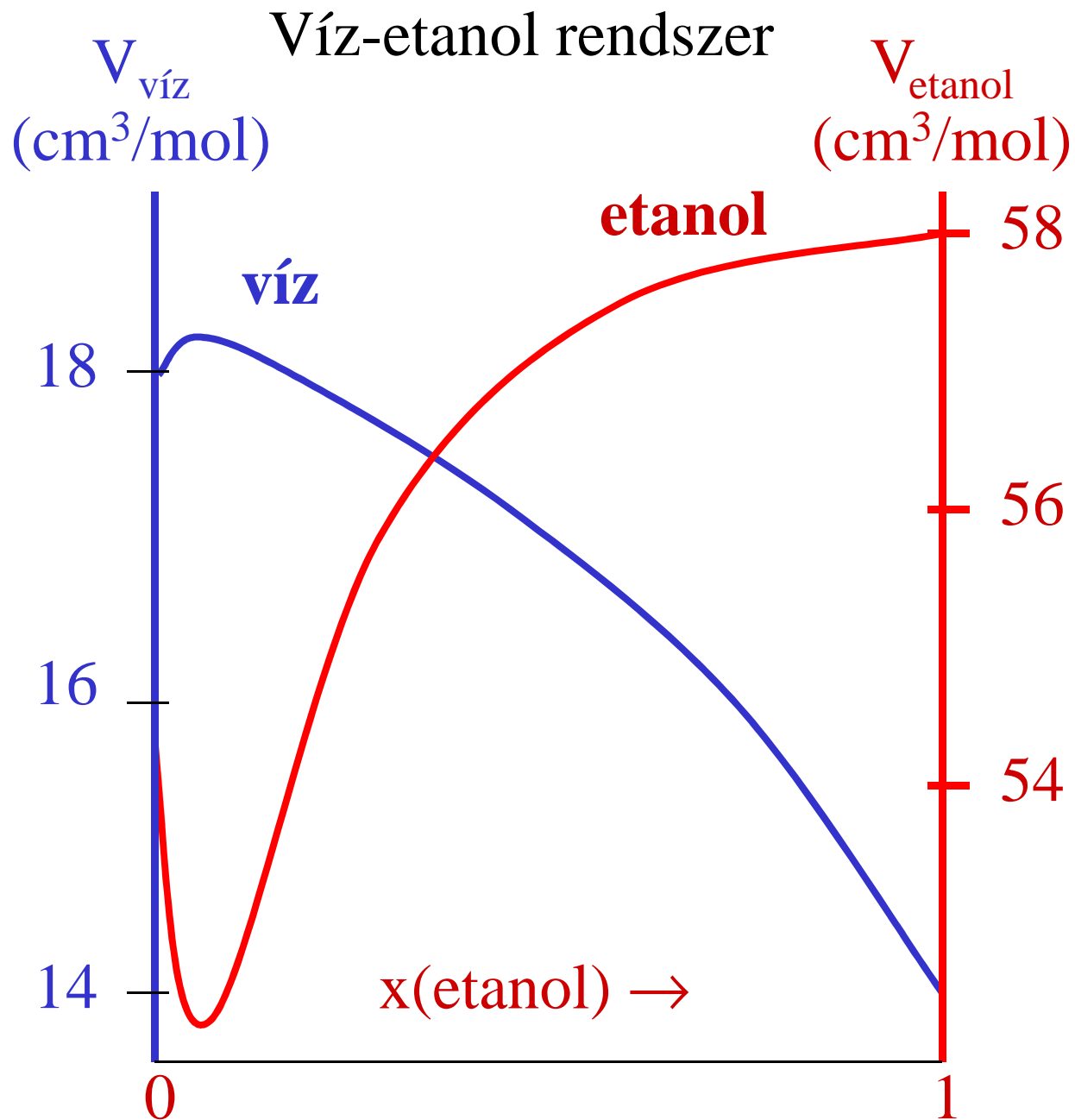
A parciális móltérfogat nyilván változik a
koncentrációval.

Definíciója (kétkomponensű elegyben):

$$V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \quad V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}$$

Egy komponens parciális móltérfogata az elegy térfogatának a megváltozása, ha az illető komponensből 1 mólt adunk az elegy végtelen mennyiségéhez állandó nyomáson és hőmérsékleten.

(Azért végtelen, hogy közben az összetétel ne változzon.)



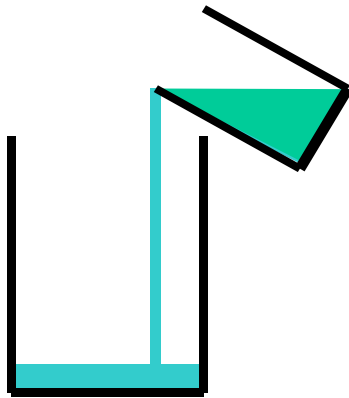
Állandó hőmérsékleten és nyomáson egy kétkomponensű elegy térfogata csak a komponensek mennyiségétől függ:

$V = V(n_1, n_2)$ Teljes differenciálja:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2$$

$$dV = V_1 dn_1 + V_2 dn_2$$

Integráljuk (Fizikailag ez azt jelenti, hogy növeljük az elegy térfogatát az összetétel változtatása nélkül.)



$$V = V_1 n_1 + V_2 n_2$$

Az elegy térfogata additíve tevődik össze a parciális móltérfogatokból (ez érvényes ideális és reális elegyekre is)

Ideális elegyben:

$$V = V_{m1}^* \cdot n_1 + V_{m2}^* \cdot n_2 \quad V_{m1}^* = V_1 \quad V_{m2}^* = V_2$$

(Ideális elegyben a parciális móltérfogat egyenlő a tiszta komponens móltérfogatával.)

Nemcsak a térfogatnak van parciális moláris mennyisége, hanem bármilyen extenzív mennyiségnek (pl. G, H).

Általánosan E-vel jelölve az extenzív mennyiséget:

$$E_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad j \neq i$$

Egy komponens parciális moláris mennyisége az adott extenzív mennyiség növekedésével egyenlő, ha a komponens 1 mólját adjuk az elegy végtelen mennyiségéhez állandó nyomáson és hőmérsékleten.

Kétkomponensű elegyben:

$$dE = E_1 dn_1 + E_2 dn_2$$

$$E = E_1 n_1 + E_2 n_2$$

Többkomponensű elegyben:

$$dE = \sum E_i dn_i$$

$$E = \sum E_i n_i$$

Az elegyek extenzív sajátsága additíve tevődik össze e sajátság parciális moláris mennyiségeiből.

Parciális moláris szabadentalpia: kémiai potenciál

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad j \neq i$$

Kétkomponensű rendszerben állandó hőmérsékleten és nyomáson:

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Az elegy szabadentalpiája a kémiai potenciálokból additíve tevődik össze.

A Gibbs-Duhem egyenlet

A kémiai potenciállal vezetjük le, de érvényes a többi parciális moláris mennyiségre is.

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad \text{Írjuk fel ennek alapján is a teljes differenciált (áll. p és T mellett)}$$

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2$$

Kivonjuk a harmadik egyenletből az elsőt:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Ez a Gibbs-Duhem egyenlet.
(akkor érvényes, ha T és p nem változik, csak az összetétel.)

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Eszerint a két komponens kémiai potenciálja nem független egymástól. (Ha ismerjük az egyiknek a változását az összetétel függvényében, kiszámíthatjuk a másikat.)

Mivel n_1 és n_2 mindig pozitív, ha μ_1 nő, μ_2 csökken, és fordítva.

Ahol az egyiknek maximuma van ($d\mu_1 = 0$), ott a másiknak minimuma ($d\mu_2$ is 0).

A Gibbs-Duham egyenlet térfogatra felírva:

$$n_1 dV_1 + n_2 dV_2 = 0$$

Ennek alapján értelmezzük a víz-alkohol rendszer parciális móltérfogat-összetétel diagramját.

A parciális moláris mennyiségek meghatározása

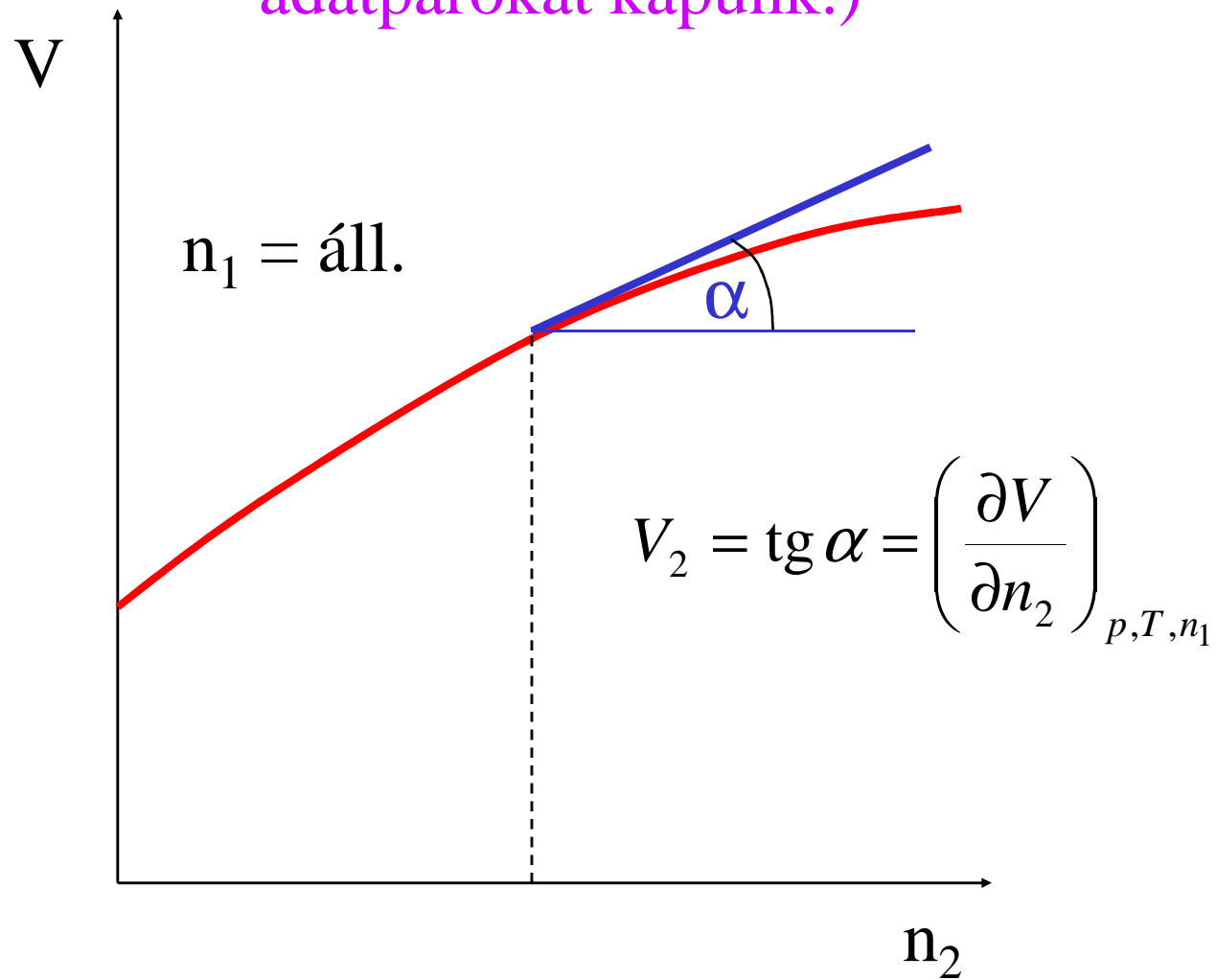
Két módszerrel ismerkedünk meg.
A térfogat példáján tárgyaljuk.

1. Az érintők módszere

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}$$

Bemérünk az 1-es komponensből ismert mennyiséget, majd kis részletekben adjuk hozzá a 2-es komponenst, közben mérjük a térfogat változását.

A görbe több pontján kiszámítjuk a móltörtet, és leolvassuk az érintő iránytangensét. (V_2 - x_2 adatpárokat kapunk.)



2. A tengelymetszetek módszere

$$V = V_1 n_1 + V_2 n_2$$

$$dV = V_1 dn_1 + V_2 dn_2$$

Elosztjuk (n_1+n_2) -vel

$$V_m = V_1 x_1 + V_2 x_2$$

$$dV_m = V_1 dx_1 + V_2 dx_2$$

$$x_1 = 1 - x_2$$

$$dx_1 = -dx_2$$

$$V_m = V_1(1 - x_2) + V_2 x_2$$

$$dV_m = (V_2 - V_1) dx_2$$

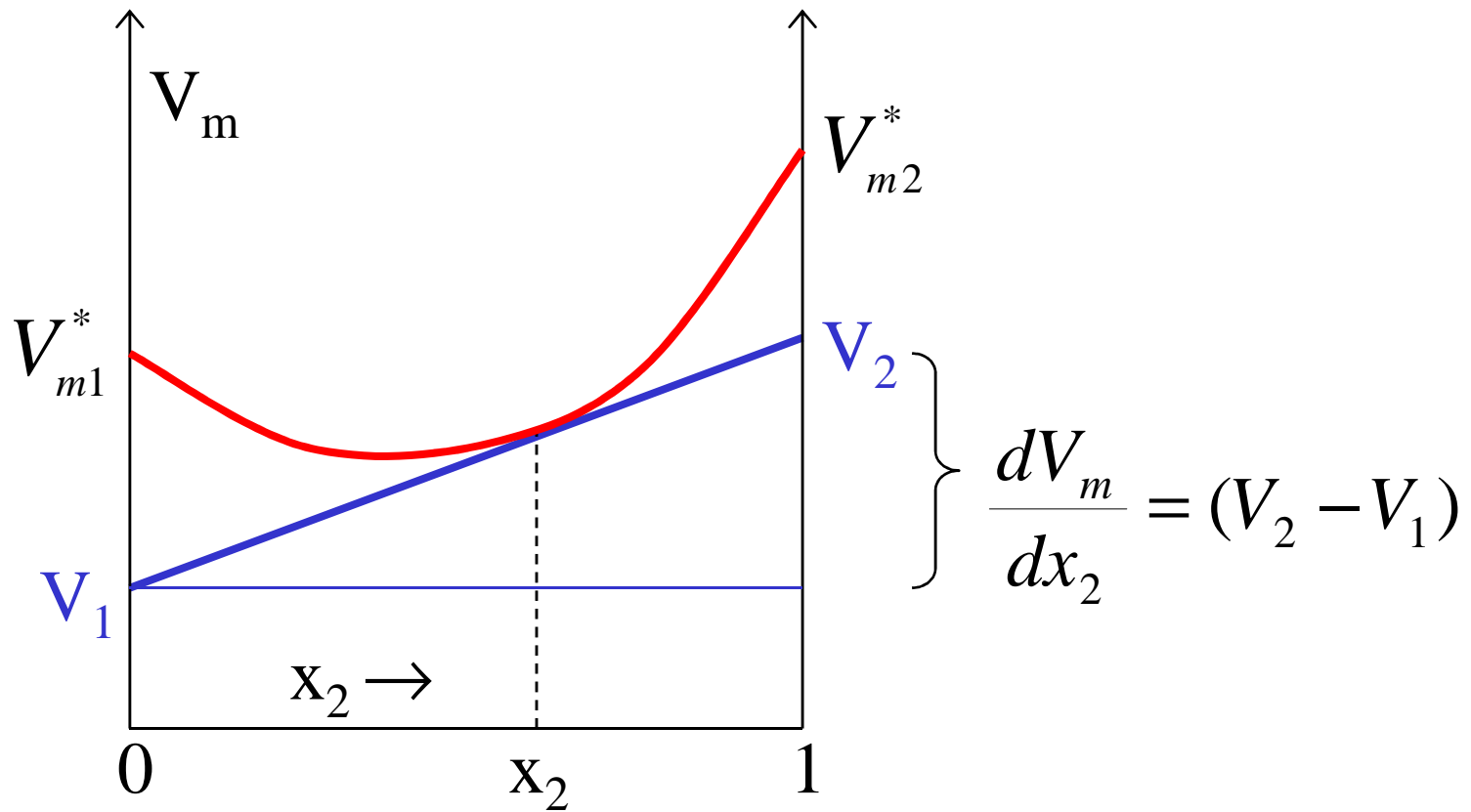
$$V_m = V_1 + (V_2 - V_1)x_2$$

$$\frac{dV_m}{dx_2} = (V_2 - V_1)$$

$$V_m = V_1 + \frac{dV_m}{dx_2} x_2$$

$$V_m = V_1 + \frac{dV_m}{dx_2} x_2$$

Ez a V_m - x_2 görbe érintőjének az egyenlete.



A V_m - x_2 görbéhez húzott érintők tengelymetszetei tehát megadják a parciális moláris mennyiségeket.

Ez a módszer pontosabb, mint az érintők módszere.


Raoult törvénye

A tökéletes gáztörvény támpontot ad a gázok és gőzök termodinamikai viselkedésének vizsgálatához (még akkor is, ha nagy eltérés van a tökéletes viselkedéstől).

Hasonló segítséget jelent, ha oldatokban is sikerül definiálnunk az ideális viselkedést, és a reális rendszereket az ehhez viszonyított eltéréssel jellemezzük.

Tökéletes gáz: nincsenek kohéziós erők

Ideális elegy (gáz, folyadék, szilárd): egyforma kohéziós erők a különböző molekulák között.

 $\Delta_e V = 0, \quad \Delta_e H = 0$

A komponens parciális gőznyomása annak a mértéke, mennyire „érezik jól magukat” a molekulák az oldatban.

Nagy gőznyomás nagy menekülési hajlamot, nagy kémiai potenciált jelent.

Megfordítva: minél kisebb a komponens kémiai potenciálja az oldatban, annál kisebb a parciális nyomása a gőztérben.

Raoult törvénye szerint ideális oldatban a komponens parciális nyomása a gőztérben egyenesen arányos a móltörtjével a folyadékfázisban.

$$p_i = x_i \cdot p_i^*$$

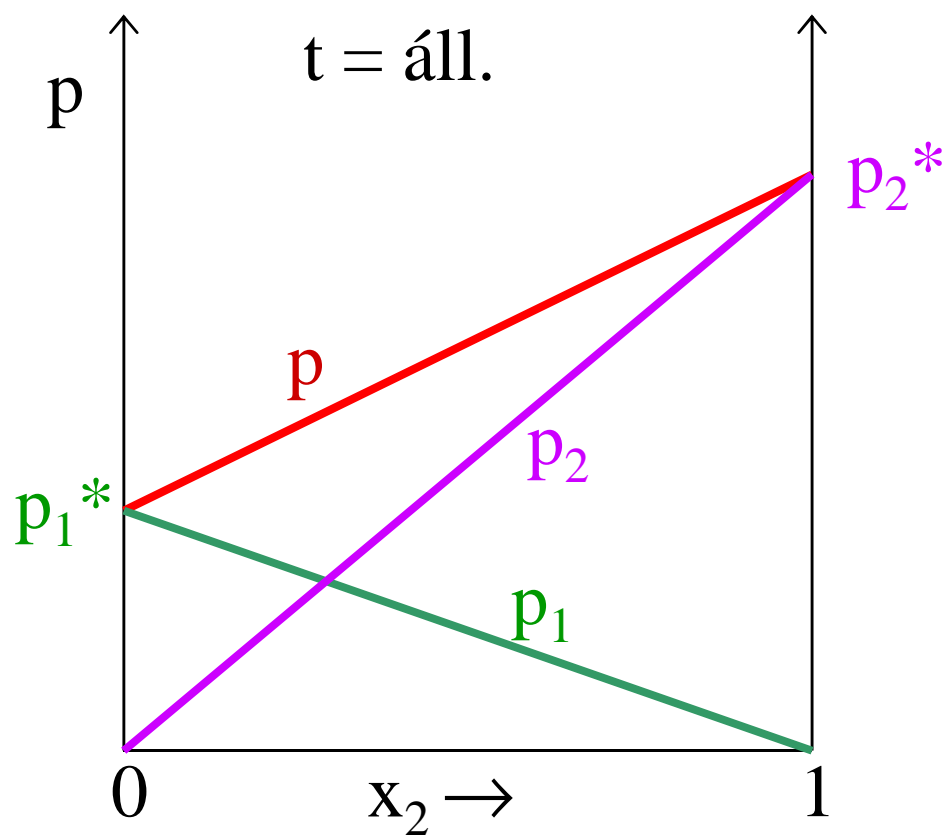
Ha $x_i = 1$, $p_i = p_i^*$

p_i^* : a tiszta komponens gőznyomása (tenziója) az adott hőmérsékleten.

Hogyan változik egy kétkomponensű rendszer gőznyomása az összetétel függvényében?

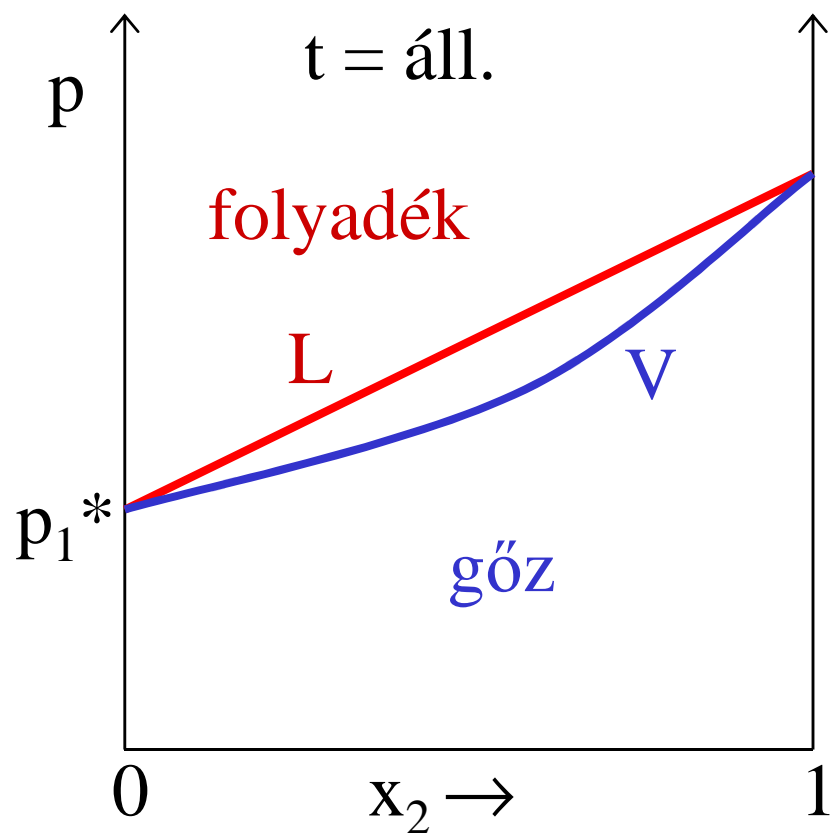
$$p_1 = x_1 \cdot p_1^* \quad p_2 = x_2 \cdot p_2^* \quad p = p_1 + p_2 \quad 224$$

1. Két illékony komponens



A folyadék gőznyomását az összetétel függvényében a p_1^* és p_2^* között húzott egyenes adja meg (likvidusz görbe).

A folyadékkal egyensúlyban lévő gőz adatai (vapor görbe):



$$y_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{x_2 \cdot p_2^*}{p}$$

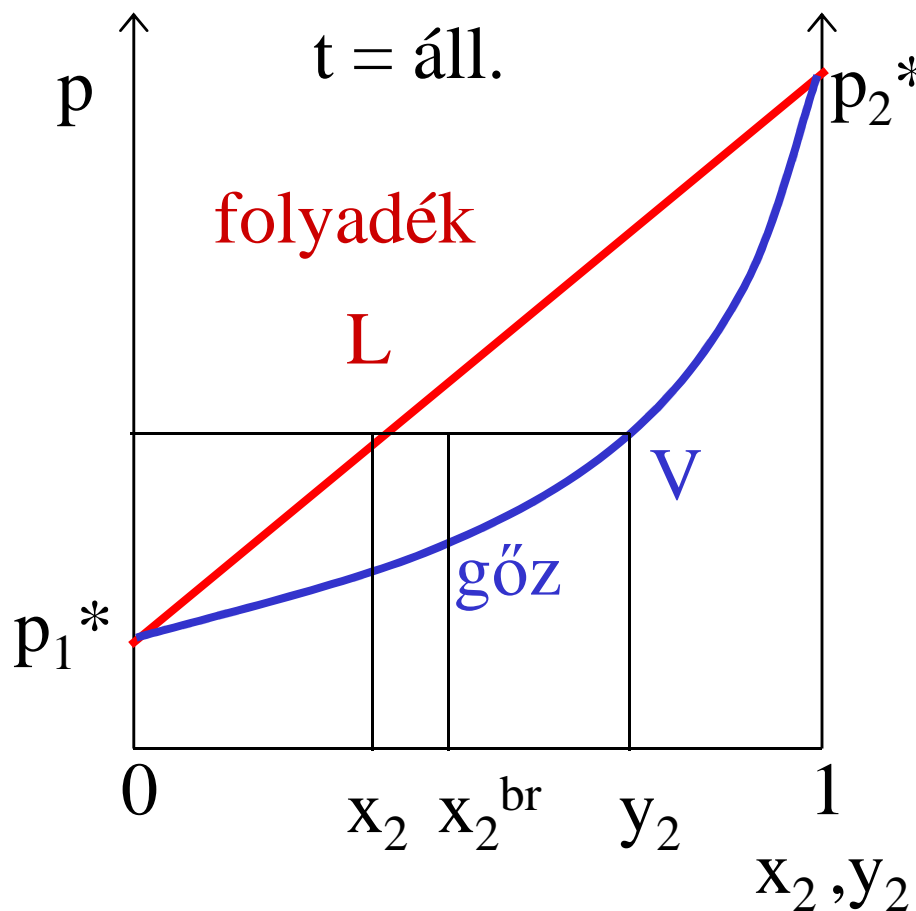
Mivel $p < p_2^*$, a V görbe az L görbe (egyenes) alatt fut. Az illékonyabb komponens móltörtje nagyobb a gőzben, mint a folyadékban.)

A vaporgörbe megszerkesztése (ideális folyadékelegy esetén):

$$y_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{x_2 \cdot p_2^*}{x_1 \cdot p_1^* + x_2 \cdot p_2^*}$$

Felvesszünk különböző x_2 értékeket, majd mindegyikhez kiszámítjuk az össznyomást és y_2 -t.

A likvidusz- és vaporgörbe által közbezárt területen két fázis van egyensúlyban. A bruttó összetétel és az össznyomás meghatároz egy pontot a diagramon.



Vízszintes vonalat húzunk (egyensúlyban azonos a folyadék és a gőz nyomása). Ahol ez metszi a két görbét, ott olvashatjuk le az összetételeket.

Anyagmérleg:

$$n \cdot x_2^{br} = n^l \cdot x_2 + n^v \cdot y_2$$

$$n = n^l + n^v$$

A betűk jelentése:

n [mol]: a két komponens együttes mennyisége

n_1 [mol]: a kevésbé illékony komponens mennyisége

n_2 [mol]: az illékonyabb komponens mennyisége

x_2^{br} : bruttó móltört ($n_2/(n_1+n_2)$)

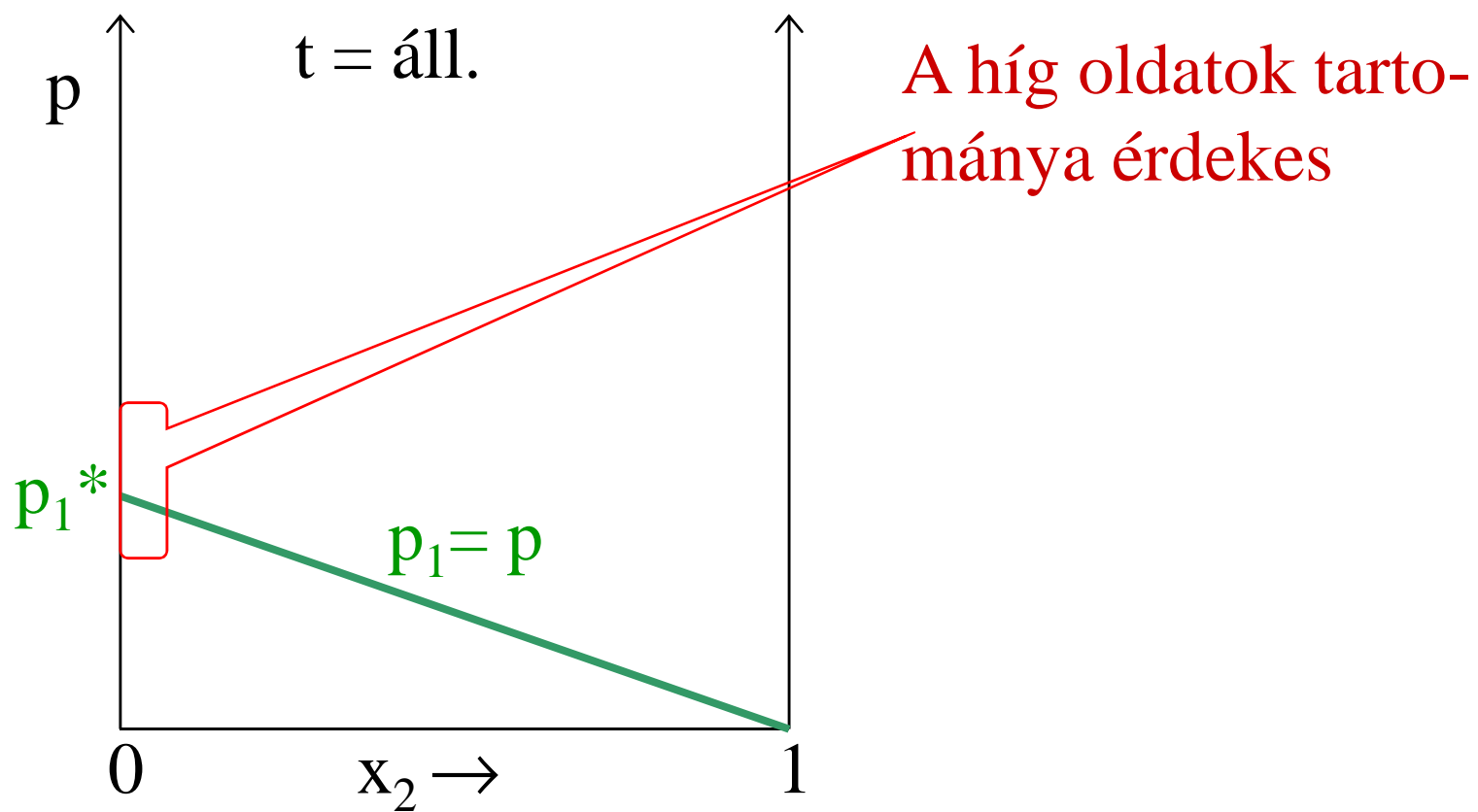
x_2 : a 2-es komponens móltörtje a folyadékfázisban

y_2 : a 2-es komponens móltörtje a gőzfázisban

n^{l} [mol]: a folyadékfázis mennyisége

n^{v} [mol]: a gőzfázis mennyisége

2. Ha csak az 1. komponens illékony (pl. szilárd anyagok oldata)



Tenziócsökkenés:

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^* = (1 - x_2) \cdot p_1^* = p_1^* - x_2 \cdot p_1^*$$

$$x_2 = \frac{p_1^* - p_1}{p_1^*}$$

Az oldott anyag (2-es komp.) móltörtje megegyezik a relatív tenziócsökkenéssel.

Móltömeg meghatározására használható.

Eltérések az ideális viselkedéstől

1. Negatív eltérés: A különböző molekulák között nagyobb vonzás van, mint az azonos molekulák között.

Így a „menekülési hajlam” kisebb, mint ideális esetben lenne.

$$\Delta_e V < 0 \quad (\text{kontrakció})$$

$$\Delta_e H < 0 \quad (\text{exoterm elegyedés})$$

$$p_i < x_i \cdot p_i^*$$

$$p_i = a_i \cdot p_i^*$$

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

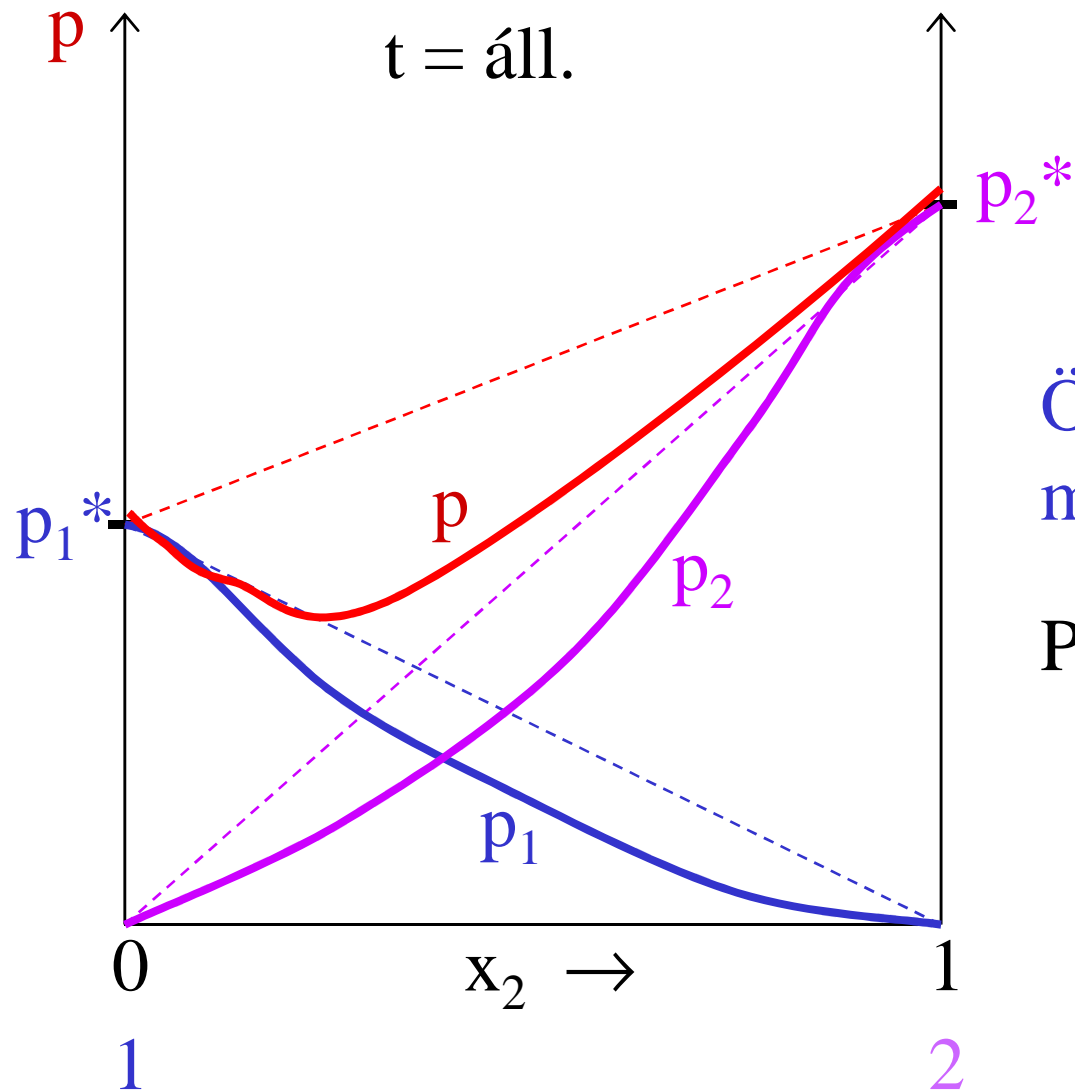
$$a_i < x_i$$

↑
aktivitás

↑
aktivitási koefficiens

$$\gamma_i < 1$$

Tenziódiagram - negatív eltérés



Össztenzióinak minimuma lehet.

Pl. 1: kloroform
2: aceton

2. Pozitív eltérés: A különböző molekulák között kisebb vonzás van, mint az azonos molekulák között.

Így a „menekülési hajlam” nagyobb, mint ideális esetben lenne.

$$\Delta_e V > 0 \quad (\text{dilatáció})$$

$$\Delta_e H > 0 \quad (\text{endoterm elegyedés})$$

$$p_i > x_i \cdot p_i^*$$

$$p_i = a_i \cdot p_i^*$$

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

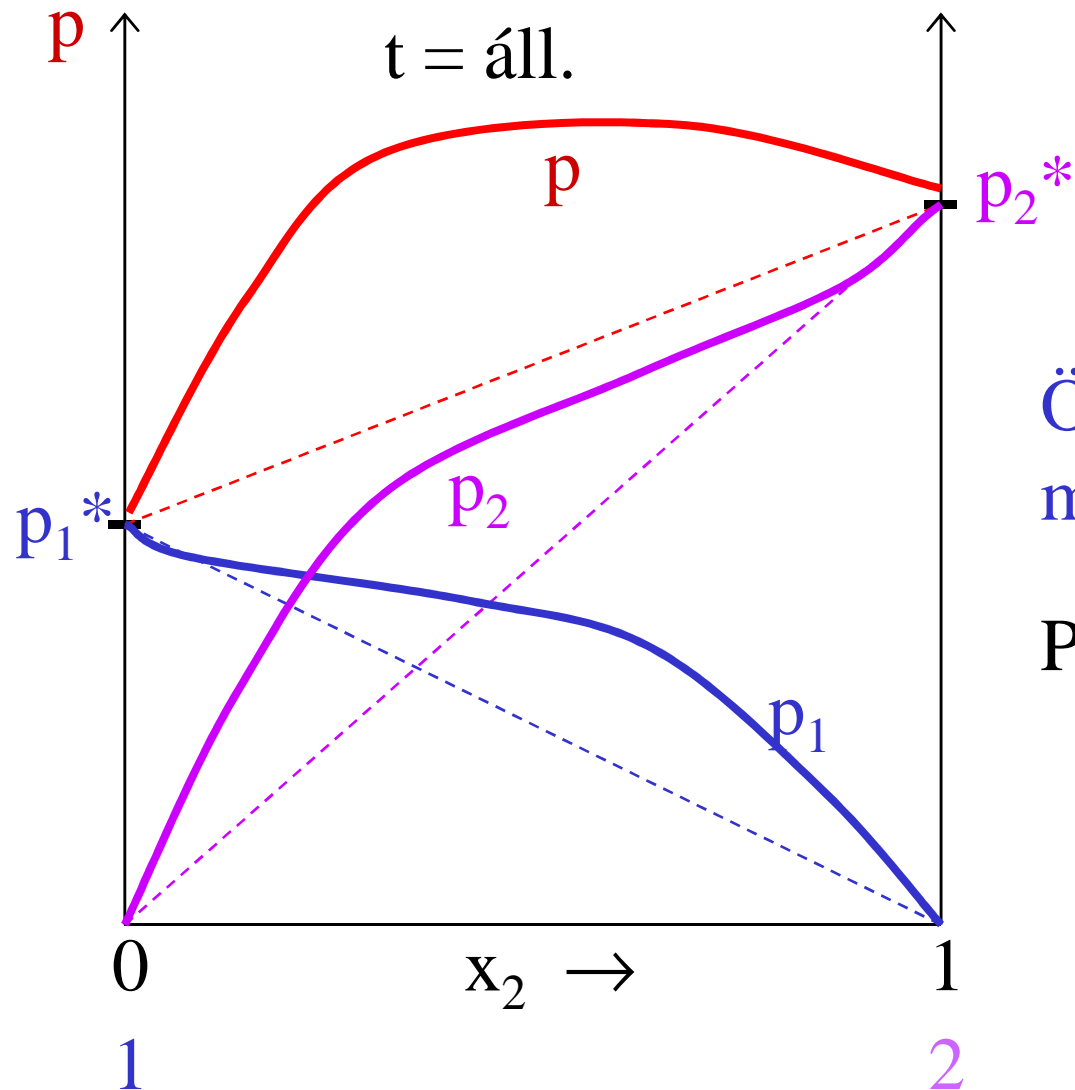
$$a_i > x_i$$

↑
aktivitás

↑
aktivitási koefficiens

$$\gamma_i > 1$$

Tenziódiagram - pozitív eltérés



Össztenzióinak maximuma lehet.

Pl. 1: víz
2: dioxán

Kémiai potenciál folyadékelegyekben

Kifejezést vezetünk le kémiai potenciál számítására.

Felhasználjuk a Raoult-törvényt.

Egyensúlyban a komponens kémiai potenciálja egyenlő a folyadék- és gőzfázisban

Gőzt tökéletes gáznak tekintjük.

gőz	μ_i^g
foly.	μ_i

$$\mu_i = \mu_i^g = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

1. Ideális folyadékelegy

$$p_i = x_i \cdot p_i^* \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{x_i \cdot p_i^*}{p^0}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i^*}{p^0} + RT \ln x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

Csak T-től függ: μ_i^*

gőz	μ_i^g
foly	μ_i

$$\mu_i = \mu_i^g = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

2. Reális folyadékelegy

$$p_i = a_i \cdot p_i^* \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{a_i \cdot p_i^*}{p^0}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i^*}{p^0} + RT \ln a_i$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

Csak T-től függ: μ_i^*

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

$$a_i = \gamma_i x_i$$

Ha $x_i \rightarrow 1$, $\gamma_i \rightarrow 1$, $a_i \rightarrow 1$ (tisztá anyag)

μ_i^* : tiszta folyadék kémiai potenciálja az adott hőmérsékleten és p^0 nyomáson \rightarrow standard kémiai potenciál

$$\mu_i^* = G_{mi}^* \text{ (mert tiszta anyag).}$$

Az aktivitás (racionális aktivitás) egy olyan mennyiség, amelyet a móltört helyébe írva a reális elegyben a kémiai potenciált ugyanazzal az összefüggéssel számíthatjuk ki, mint ideális elegyben.

fugacitás: “effektív” nyomás (lásd reális gázok)

aktivitás: “effektív” móltört

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i x_i) = \mu_i^* + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

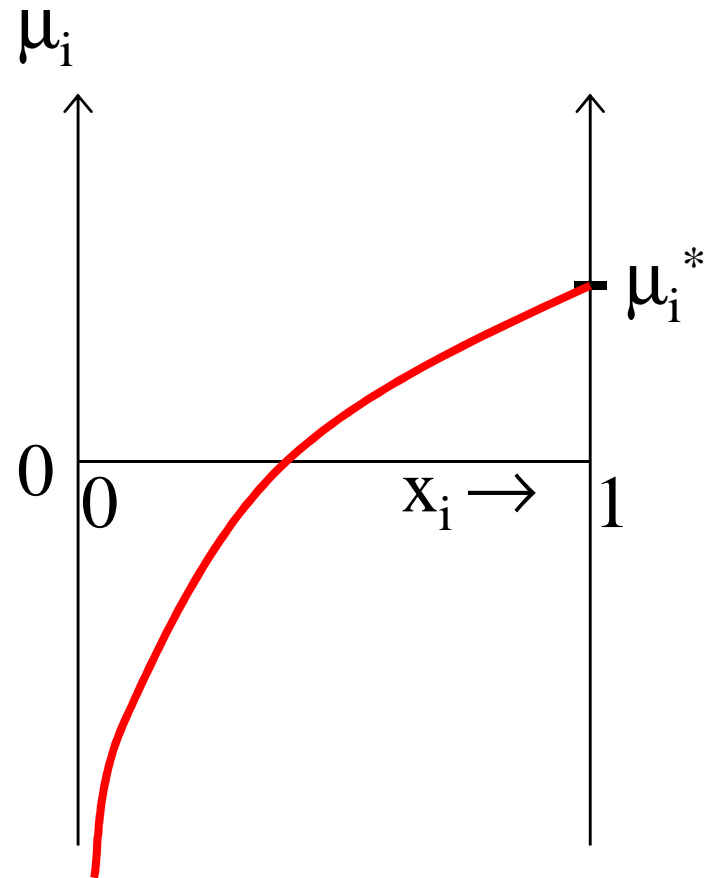
$\mu_i(\text{id})$

eltérés az ideális
viselkedéstől

A kémiai potenciál függése a móltörtől (ideális elegyben)

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

Ha a móltört 0-hoz tart, a kémiai potenciál mínusz végtelenhez.

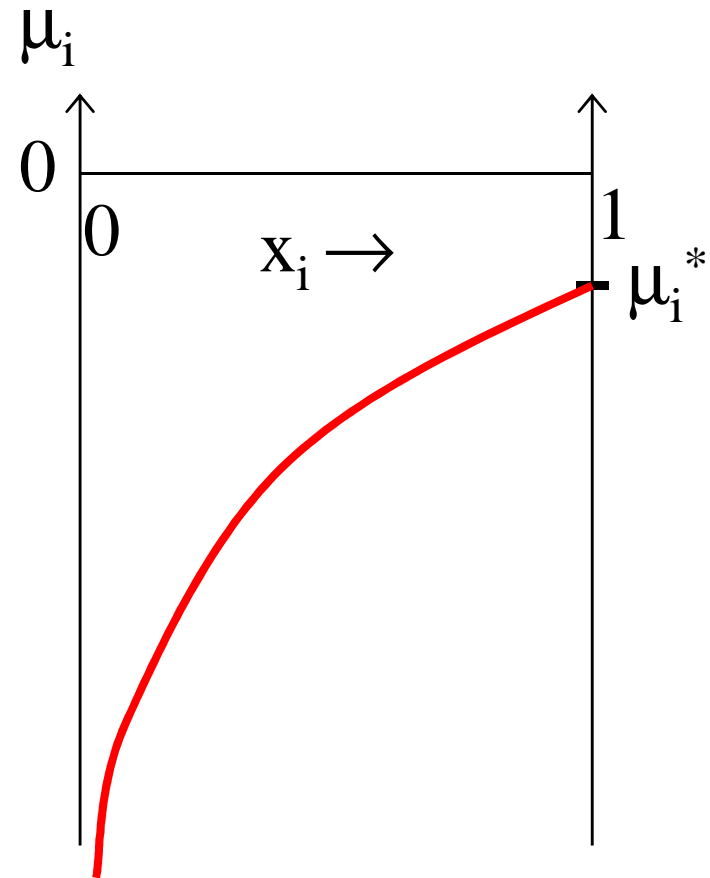


A legtöbb anyag standard kémiai potenciálja negatív.

$$\mu_i^* = G_{mi}^* = H_{mi}^* - TS_{mi}^*$$

lehet negatív
vagy pozitív

mindig
pozitív



Az aktivitási koefficiens meghatározása gőz-folyadék egyensúlyi adatokból.

Kétkomponensű rendszer (gőz tökéletes gáz)

gőz y_1, y_2 $p_1 + p_2 = p$
foly x_1, x_2

Raoult



$$p_1 = \gamma_1 x_1 p_1^* = y_1 p$$

$$p_2 = \gamma_2 x_2 p_2^* = y_2 p$$

$$\gamma_1 = \frac{y_1 p}{x_1 p_1^*}$$

Dalton



$$\gamma_2 = \frac{y_2 p}{x_2 p_2^*}$$

Mérjük az össz-nyomást, az egyensúlyi móltörteket a gőz- és folyadék-fázisban. Ha tudjuk a tiszta komponensek tenzióját, kiszámíthatjuk az aktivitási koefficienseket.

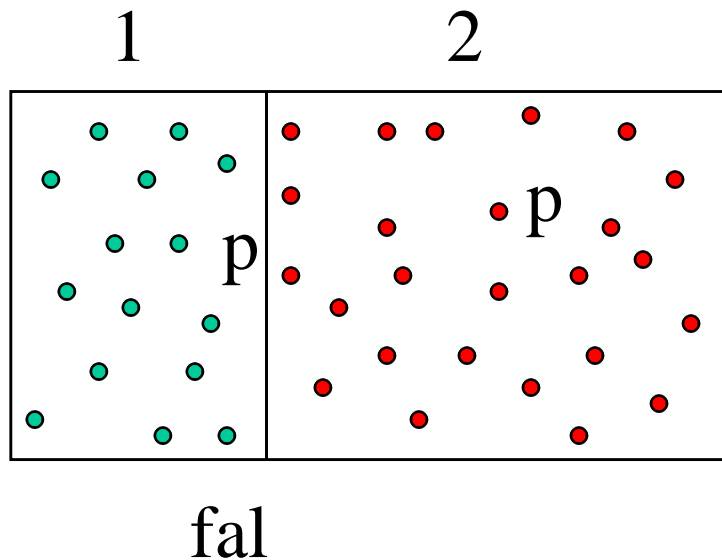
Elegyedési entrópia és elegyedési szabadentalpia

Az elegyedési mennyiségeket ($\Delta_e V$, $\Delta_e H$, $\Delta_e S$, stb.) állandó hőmérsékleten és nyomáson definiáltuk.

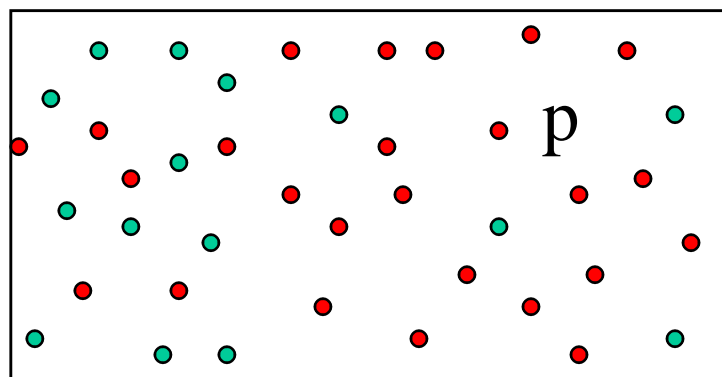
Két esetet vizsgálunk:

1. Tökéletes gázok elegyedése
2. Folyadékok ideális elegyedése

1. Tökéletes gázok elegyedése



Eltávolítjuk a falat. A két gáz külön-külön kitölti a teret. Nincs kölcsönhatás ($\Delta_e H = 0$)



A komponensek nyomása p_1 -re, ill. p_2 -re csökken (parciális nyomások).

$$p_1 = y_1 p \quad p_2 = y_2 p$$

Entrópia változása a nyomással (áll. hőmérsékleten):

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_{\text{végső}}}{p_{\text{kezdeti}}}$$

Az elegyedési entrópia a két gáz entrópiaváltozásának az összege.

$$\Delta_e S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -n_1 R \ln \frac{y_1 p}{p} - n_2 R \ln \frac{y_2 p}{p}$$

$$n_1 = n \cdot y_1 \quad n_2 = n \cdot y_2$$

$$\Delta_e S = -nR(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2)$$

Egy móltra: $\Delta_e S_m = -R(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2)$

Több komponens elegyítése:

$$\Delta_e S(tök) = -nR \sum y_i \ln y_i$$

A móltörtek kisebbek 1-nél, ezért a szumma minden tagja negatív.

Az elegyedési entrópia mindig pozitív.

Elegyedési szabadentalpia: $\Delta_e G = \Delta_e H - T \Delta_e S$
0

$$\Delta_e G(tök) = nRT \sum y_i \ln y_i$$

Mindig negatív!

2. Folyadékok ideális elegyedése

Először az elegyítési szabadentalpiát számítjuk ki.

n_1 μ_1^*	n_2 μ_2^*
--------------------	--------------------

Elegyítés előtt:

$$G(\text{kiind}) = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^*$$

Elegyítés után:

n_1	n_2
μ_1	μ_2

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2$$

$$G(\text{elegy}) = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

$$G(\text{elegy}) = n_1 \mu_1^* + n_1 RT \ln x_1 + n_2 \mu_2^* + n_2 RT \ln x_2$$

$$\Delta_e G = G(\text{elegy}) - G(\text{kiind}) = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2$$

$$n_1 = n \cdot x_1 \qquad n_2 = n \cdot x_2$$

$$\Delta_e G(\text{id}) = nRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Több komponens esetén:

$$\Delta_e G(\text{id}) = nRT \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta_e G = \Delta_e H - T \Delta_e S \quad \Delta_e S = -\frac{\Delta_e G}{T}$$

Note: A red box highlights $\Delta_e H$ in the first equation, with a red arrow pointing to a '0' below it.

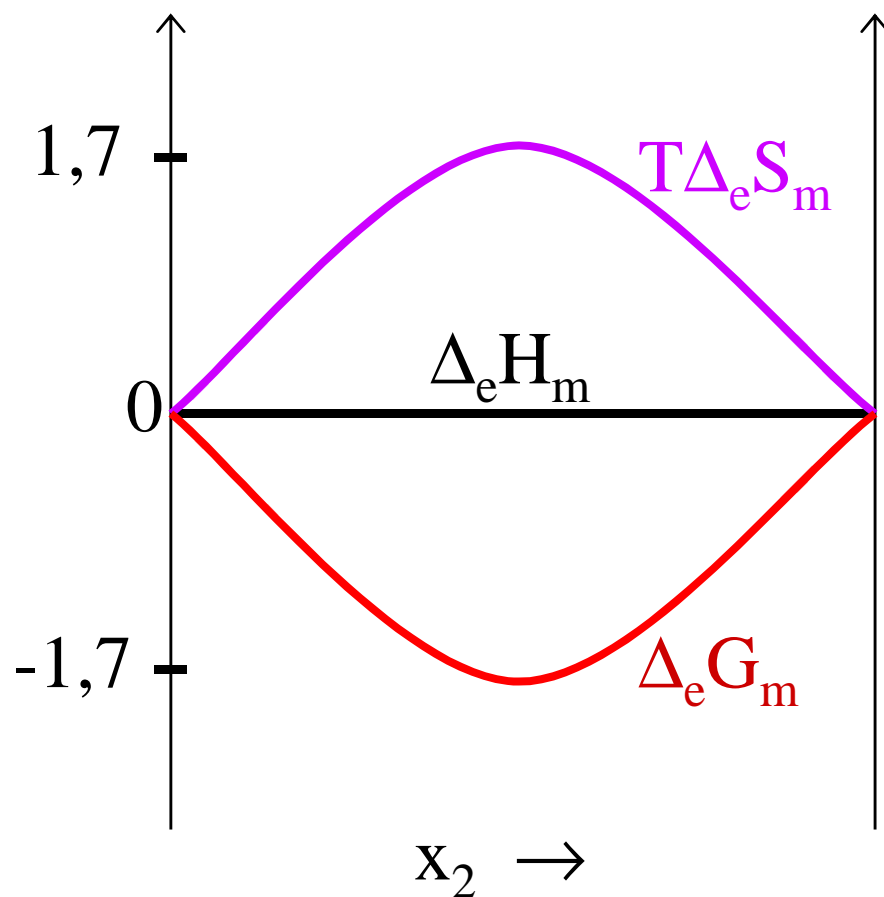
$$\Delta_e S(id) = -nR \sum x_i \ln x_i$$

Mindig pozitív (elegyítés során a rendezetlenség nő).

Ugyanazokat a kifejezéseket kaptuk tökéletesgáz-elegyek és ideális folyadékelegyek esetére.

Ideális elegy

$$\Delta_e G_m = \Delta_e H_m - T \Delta_e S_m$$

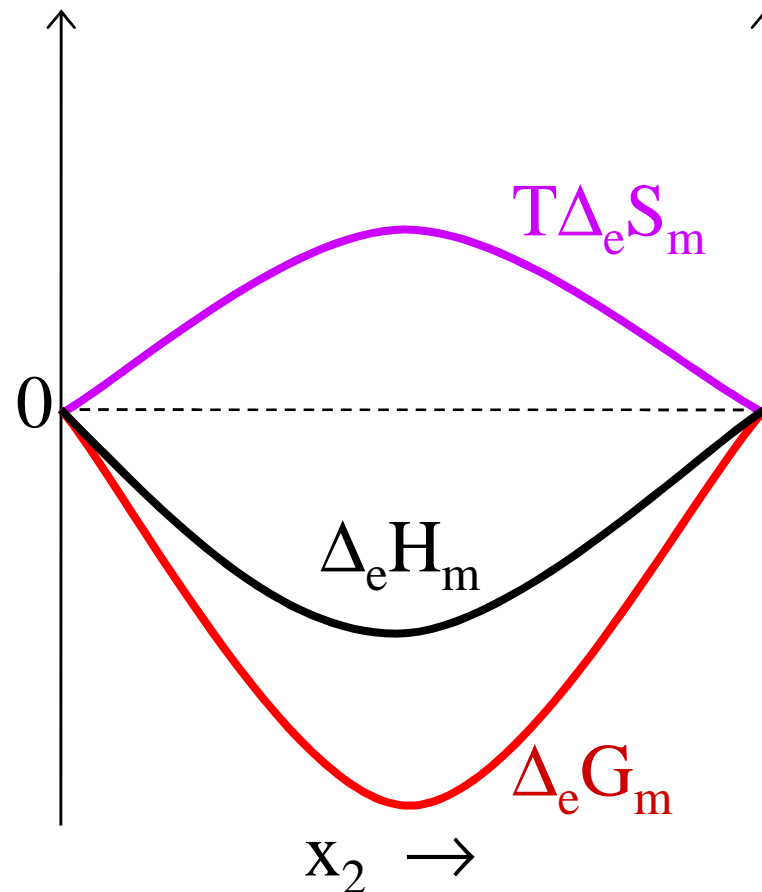


(A függőleges tengely skálája szobahőmérsékleten érvényes.)

Reális elegy, negatív eltérés

kJ/mol

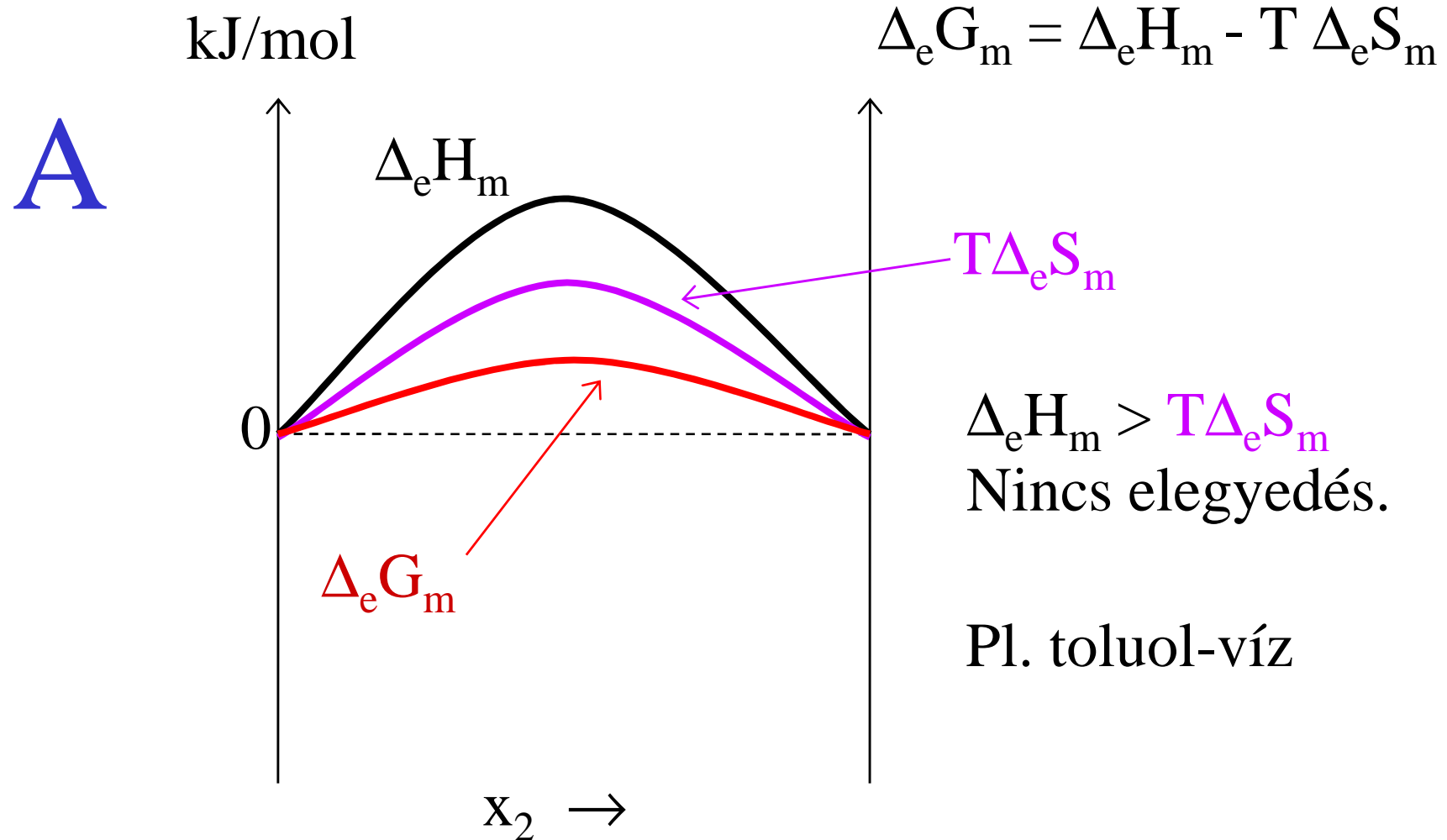
$$\Delta_e G_m = \Delta_e H_m - T \Delta_e S_m$$



Reális elegyekben általában kisebb az elegyedési entrópia, mert részleges rendeződés van.

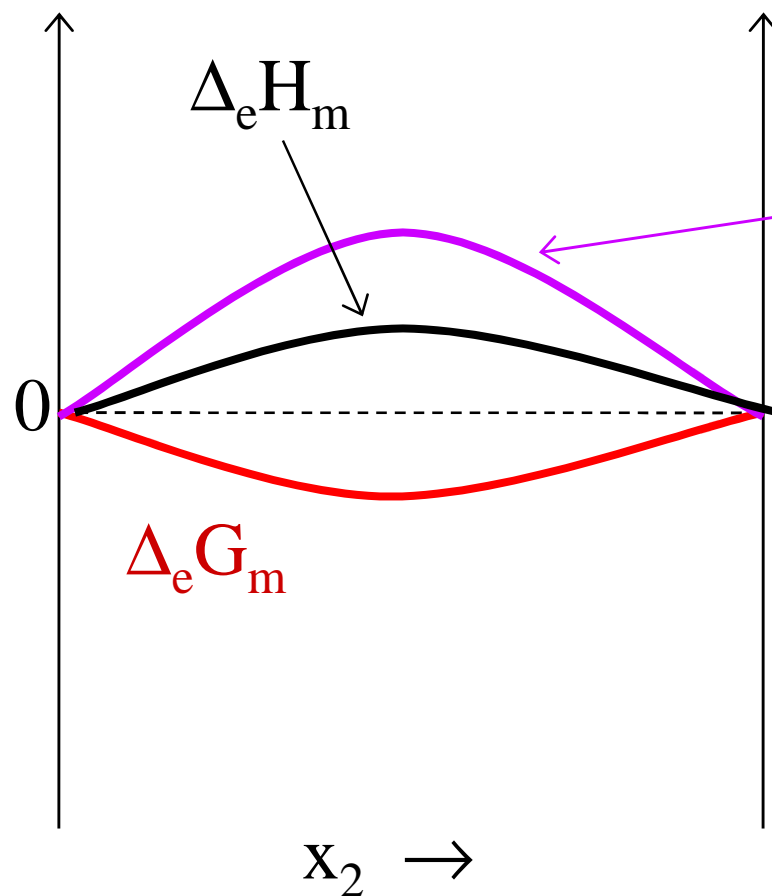
Ilyenkor jól elegyedik a két komponens.
(Pl. aceton-kloroform)

Reális elegy, pozitív eltérés - Két eset



B

kJ/mol



$T\Delta_e S_m$

$\Delta_e H_m < T\Delta_e S_m$
Van elegyedés.

Pl. dioxán-víz

Korlátlanul elegyedő folyadékok tenzió- és forráspontdiagramjai – (Konovalov törvényei)

Gibbs-féle fázisszabály: $Sz = K - F + 2$

Kétkomponennsű rendszer: $Sz = 4 - F$.

Egy fázis esetén 3 szabadsági fok van.

Kétdimenziós ábrázolásban egy paramétert állandónak tartunk: vagy $t = \text{áll.}$ (tenziódiagram)
vagy $p = \text{áll.}$ (forráspontdiagram).

Ideális folyadékkezeleg $p_1 = x_1 \cdot p_1^*$ $p_2 = x_2 \cdot p_2^*$

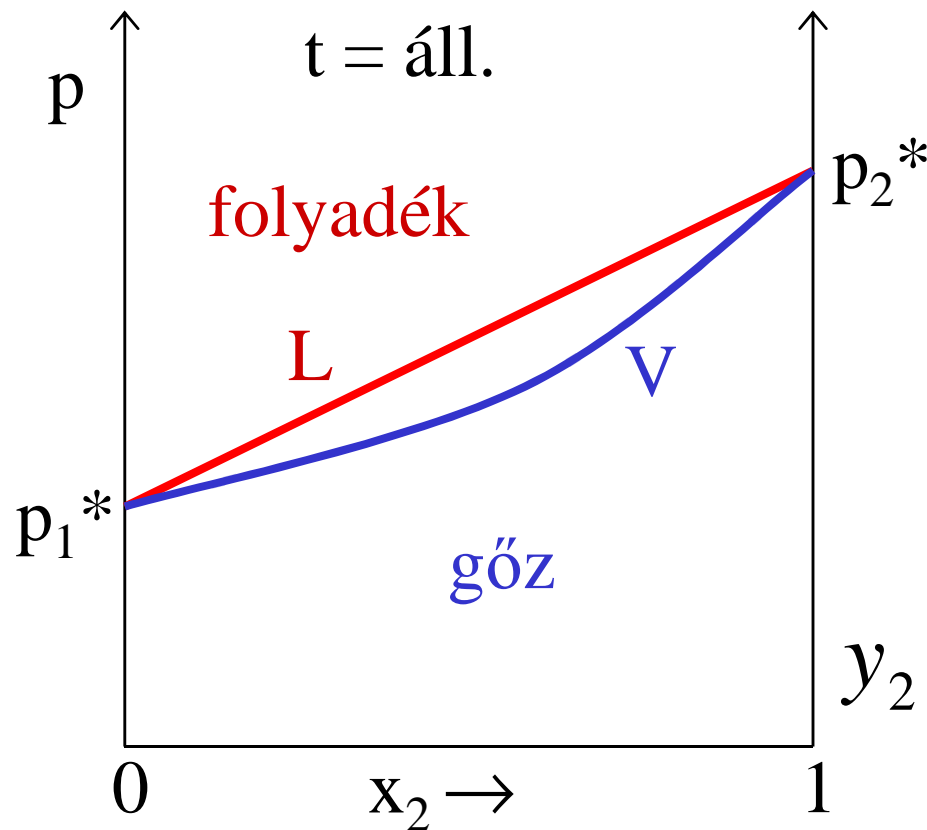
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{x_1 \cdot p_1^*}{x_2 \cdot p_2^*} \quad p = p_1 + p_2$$

$$\frac{1 - y_2}{y_2} = \frac{1 - x_2}{x_2} \cdot \frac{p_1^*}{p_2^*} < 1$$

$$\frac{1}{y_2} - 1 < \frac{1}{x_2} - 1$$

$$y_2 > x_2$$

Konovalov I. törvénye: Ha a komponenspár nem képez azeotrópot, az illékonyabb komponens móltörtje a gőzben mindig nagyobb, mint a folyadékban.

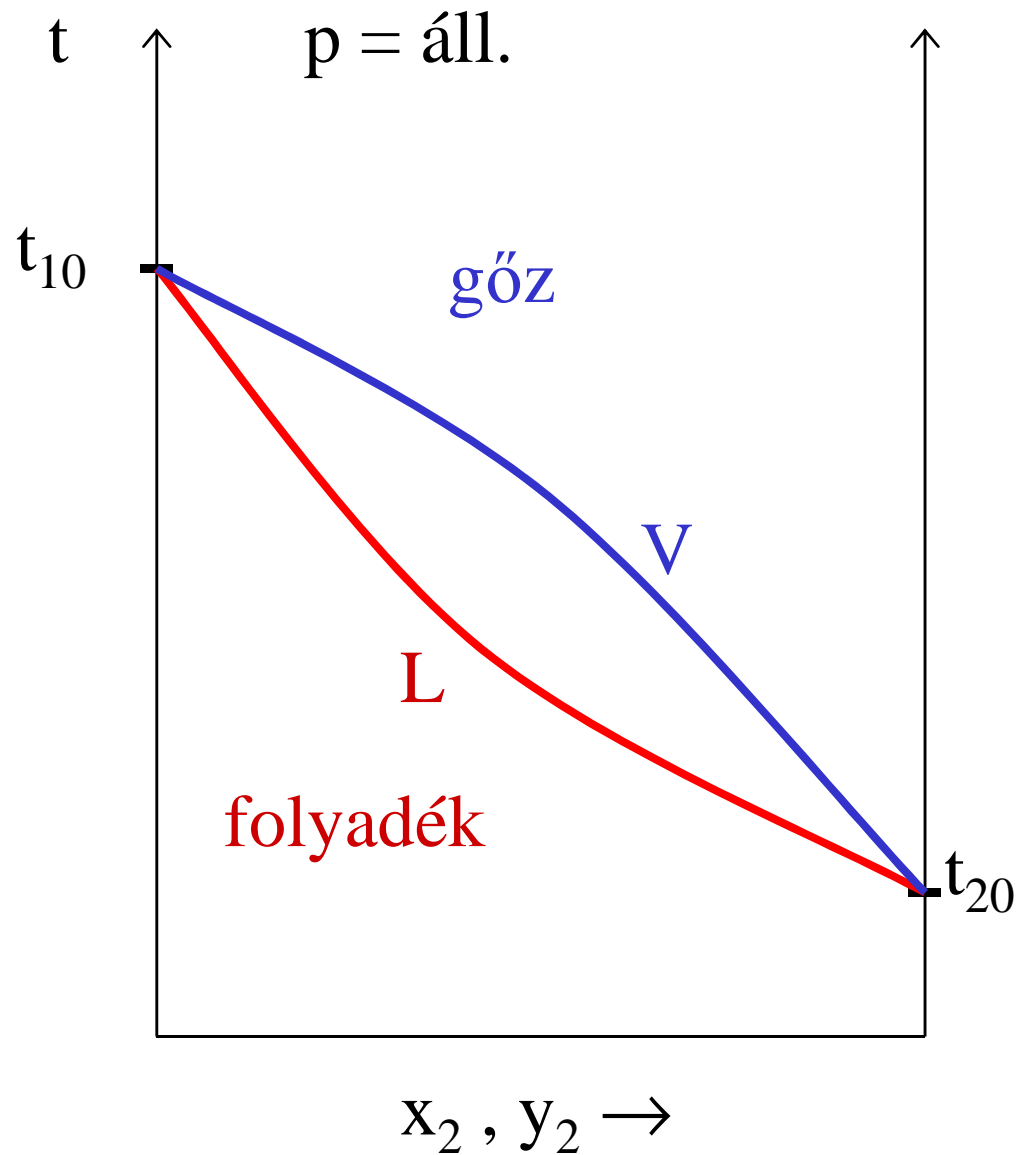


A gőzgörbe megszerkesztése:

$$y_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{x_2 \cdot p_2^*}{x_1 \cdot p_1^* + x_2 \cdot p_2^*}$$

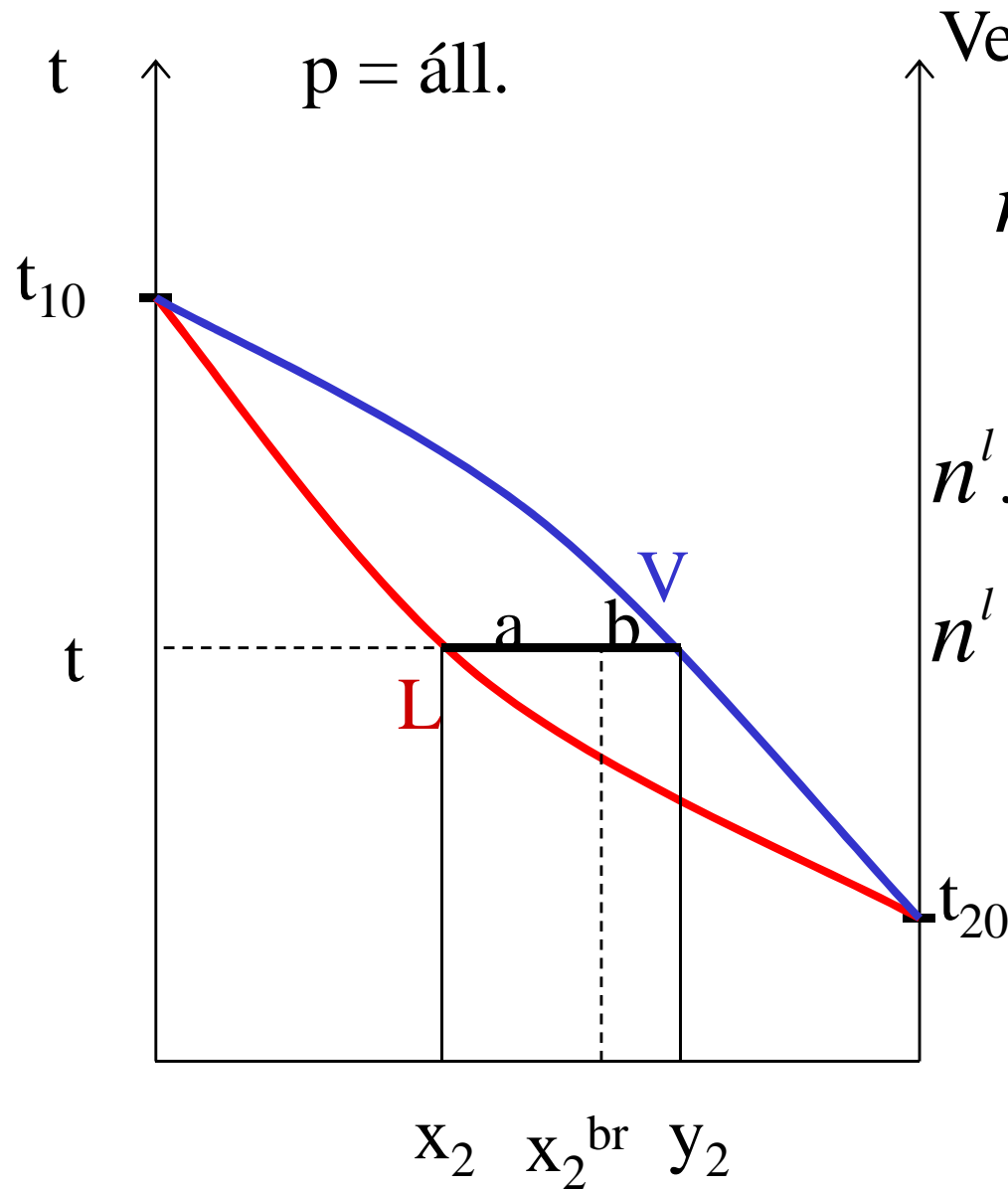
A gyakorlatban a forráspontdiagram fontosabb, mint a tenziódiagram (desztilláció áll. nyomáson gyakoribb, mint áll. hőmérsékleten).

Az illékonyabb komponens forráspontja alacsonyabb.



V: vapor görbe
 harmatpont-görbe

L: likvidusz görbe
 forráspont-görbe



Vegyes terület: anyagmérleg

$$n \cdot x_2^{br} = n^l \cdot x_2 + n^v \cdot y_2$$

$$n = n^l + n^v$$

$$n^l x_2^{br} + n^v x_2^{br} = n^l x_2 + n^v y_2$$

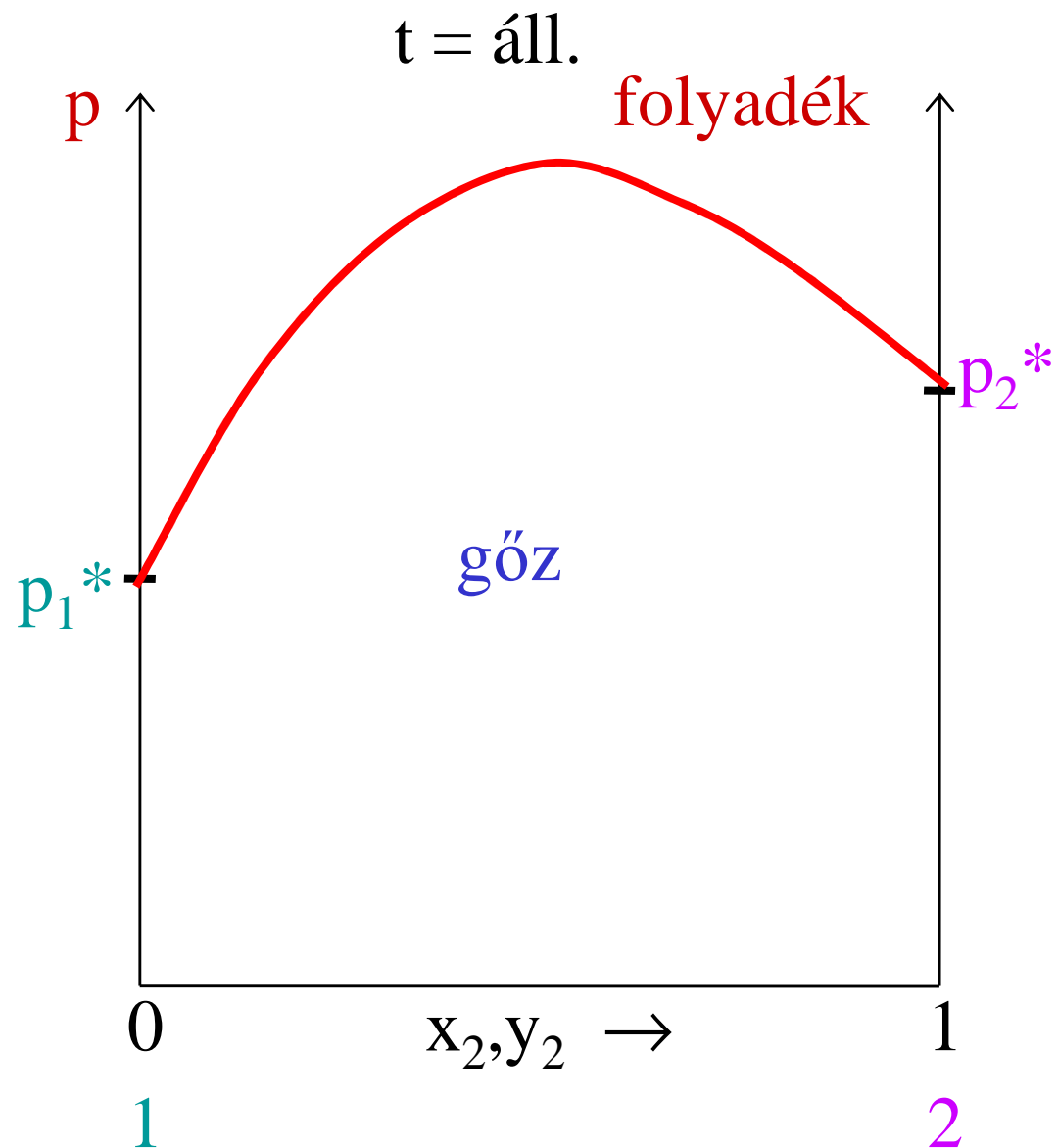
$$n^l (x_2^{br} - x_2) = n^v (y_2 - x_2^{br})$$

$$n^l \cdot a = n^v \cdot b$$

(„Emelőszabály”)

Tenziódiagram - pozitív eltérés

Össztenzióinak maximuma lehet.



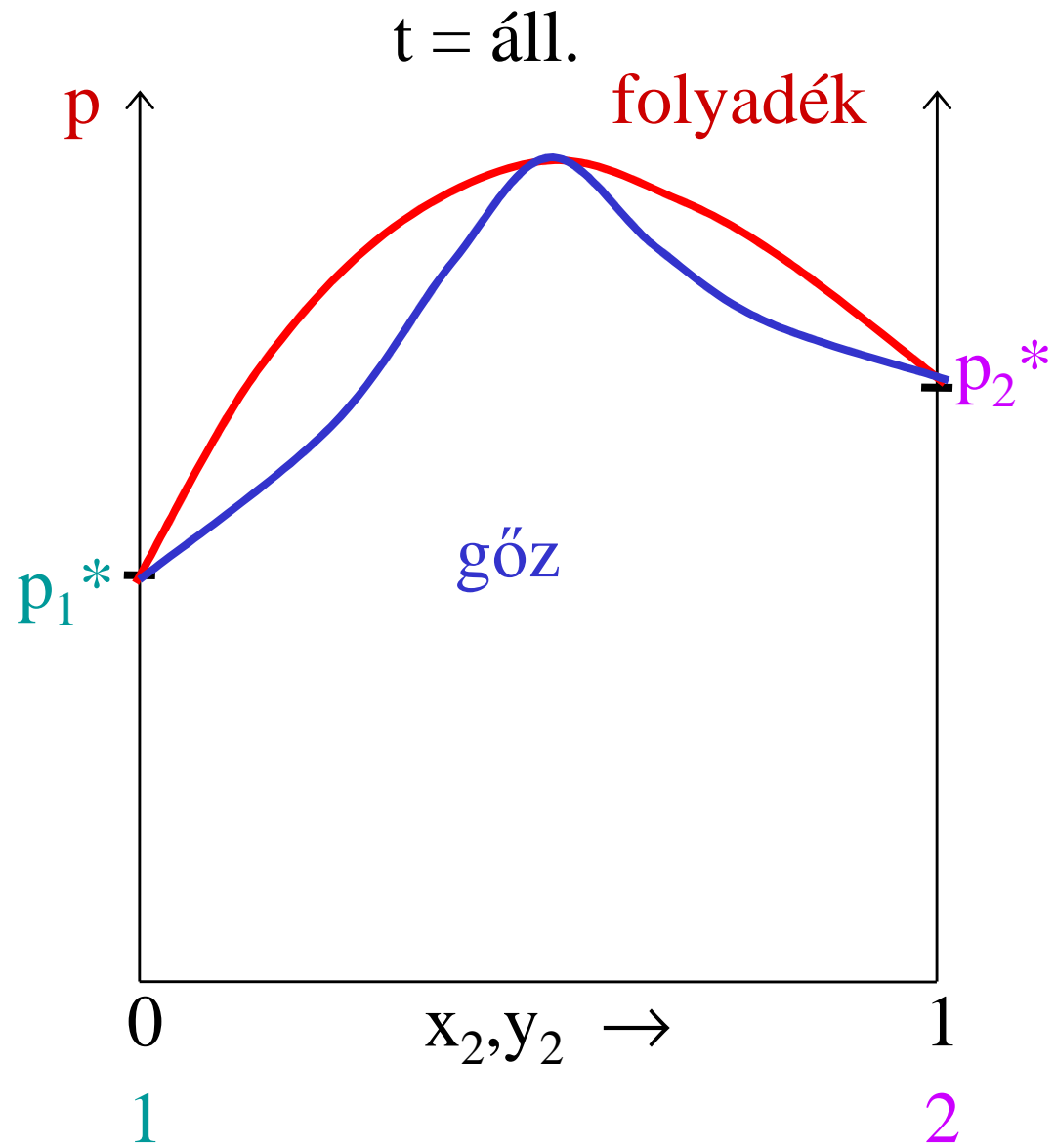
Konovalov 2. törvénye: annak a komponensnek a móltörtje, amelynek növekvő mennyisége az össz-tenziót növeli, a gőzben nagyobb, mint a folyadékban.

Konovalov 3. törvénye: ahol az össz-tenziónek szélső értéke van, a gőz összetétele azonos a folyadékéval.

Azeotróp pont

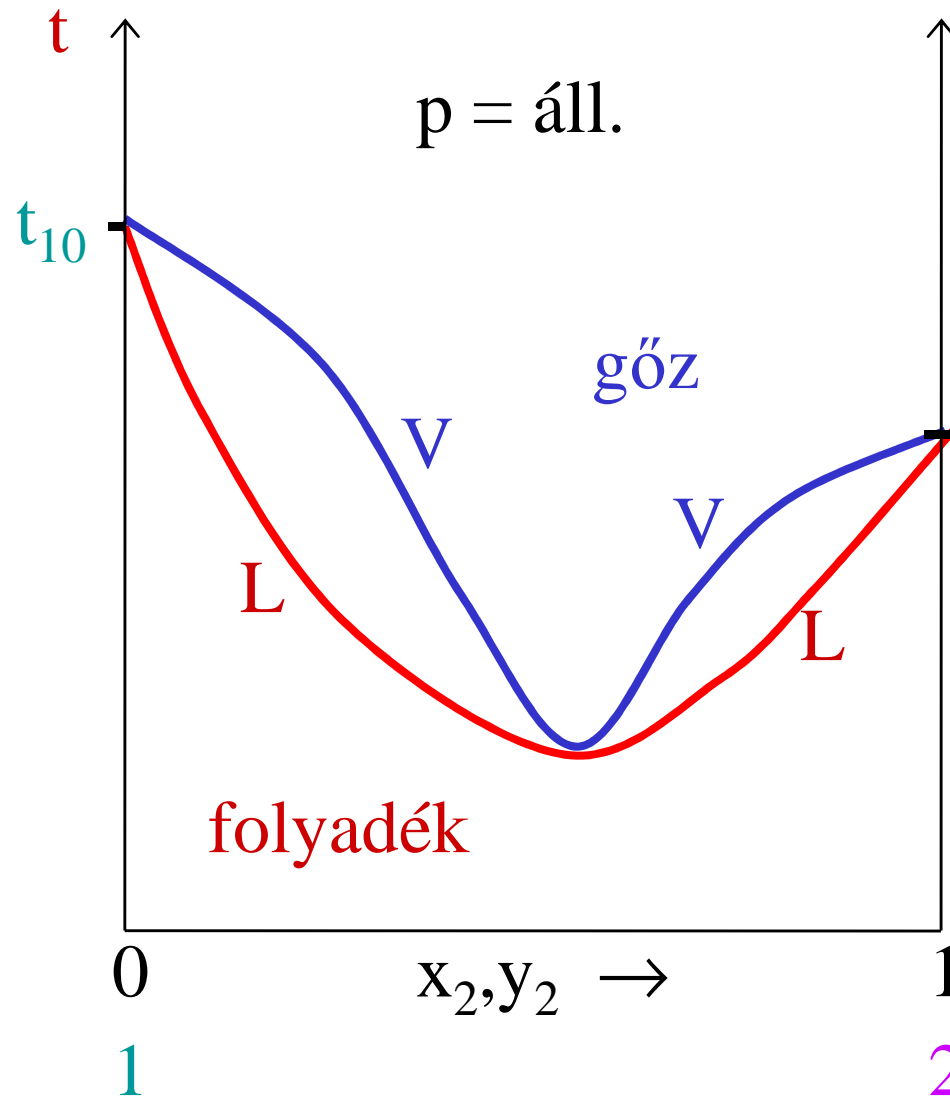
Tenziódiagram - pozitív eltérés

Össztenzióinak maximuma lehet: azeotróp.



Forrpontdiagram - pozitív eltérés

Minimális forrás- pontú azeotróp.



L: forrponthgörbe

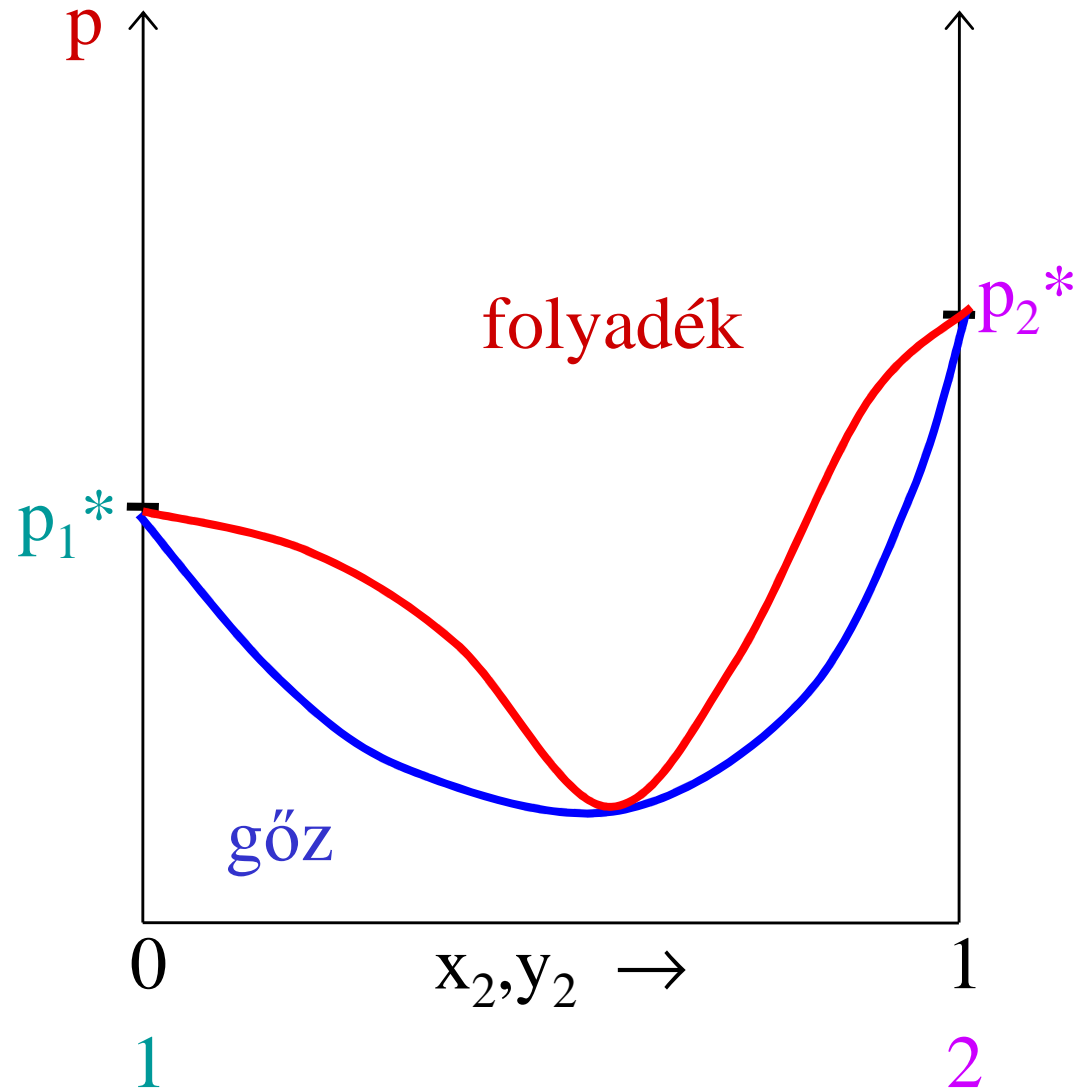
V: harmatponthgörbe

Pl. víz-dioxán
víz-etanol

Az azeotróp nem
vegyület (az azeotróp
összetétel függ a
nyomástól).

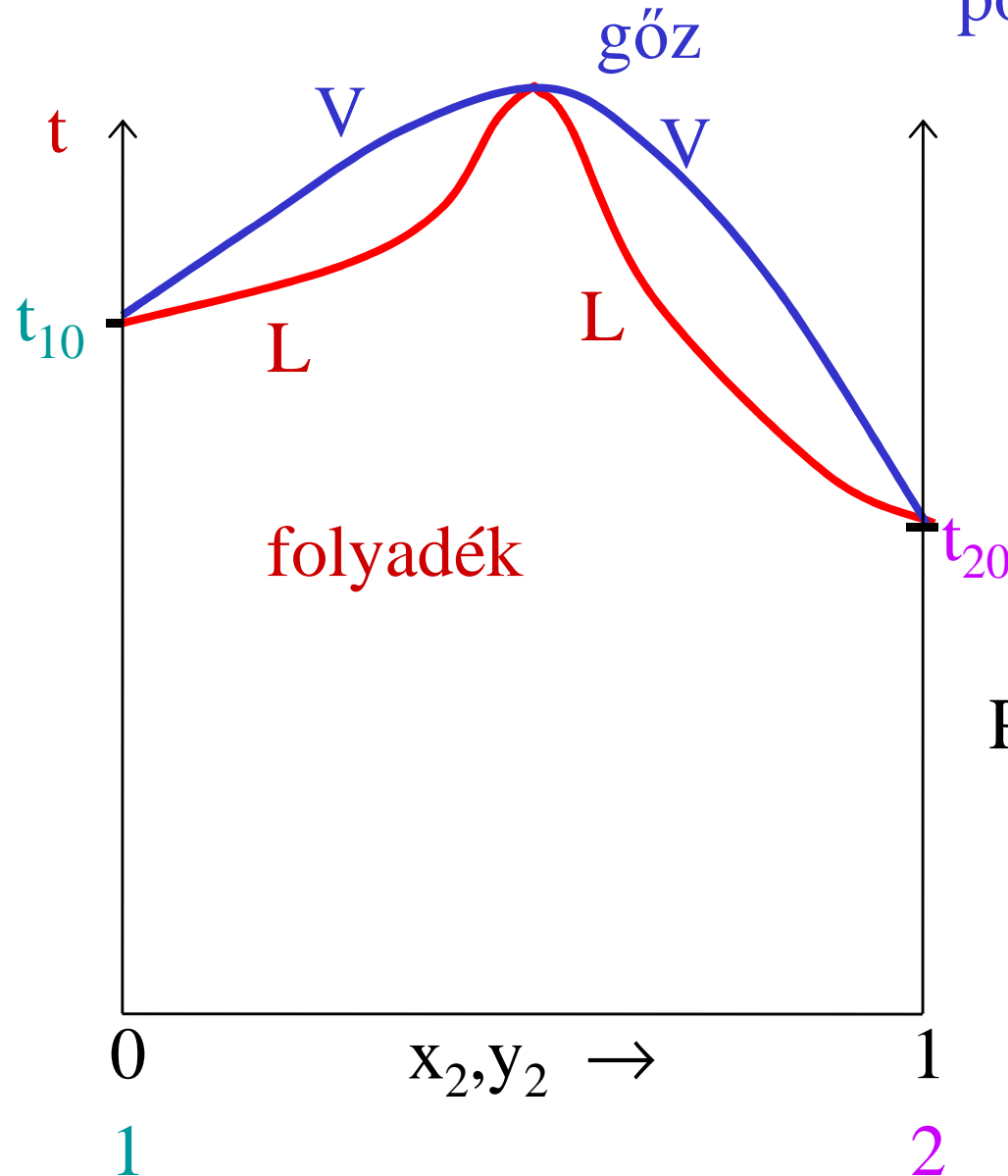
Tenziódiagram - negatív eltérés Össztenzióinak minimuma lehet: azeotróp.

$t = \text{áll.}$



Forrpontdiagram - negatív eltérés

Maximális forráspontú azeotróp.



L: forrponthgörbe

V: harmatponthgörbe

Pl. acetón-kloroform
víz-salétromsav

Konovalov 2. és 3. törvényének a levezetése
(ennek és a következő hét diának a tartalmát
csak az emelt szintű vizsgán kérjük számon.)

1. A Gibbs-Duhem egyenletből indulunk ki.
2. A kémiai potenciálokat kifejezzük a
gőznyomás segítségével.
2. Felírjuk az össz-nyomás összetétel szerinti
változását (dp/dx_2).



$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Elosztjuk n -nel.

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

Áll. hőmérsékleten μ csak az összetételtől függ.

$$d\mu_1 = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} dx_1 \quad d\mu_2 = \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} dx_2$$

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} dx_1 = -x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} dx_2$$



$$dx_1 = -dx_2 \quad x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}$$

Egyensúlyban a kémiai potenciál a folyadék- és gőzfázisban egyenlő.

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \frac{p_1}{p^0} \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \frac{p_2}{p^0}$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = RT \frac{\partial \ln p_1}{\partial x_1} \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = RT \frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2}$$



$$x_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial x_1} = x_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2} \quad \frac{x_1 dp_1}{p_1 dx_1} = \frac{x_2 dp_2}{p_2 dx_2}$$

$$x_1 = 1 - x_2 \quad dx_1 = -dx_2$$

$$\frac{1 - x_2 dp_1}{p_1 dx_2} = \frac{x_2 dp_2}{p_2 dx_2}$$

$$\frac{dp_1}{dx_2} = - \frac{x_2 p_1 dp_2}{(1 - x_2) p_2 dx_2}$$



$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{dp_1}{dx_2} + \frac{dp_2}{dx_2} = \left(1 - \frac{x_2}{1-x_2} \frac{p_1}{p_2} \right) \frac{dp_2}{dx_2}$$

$$\frac{dp_2}{dx_2} > 0 \quad (\text{A móltört növelésével nő a parciális nyomás.})$$

Két esetet vizsgálunk:

$$A) \quad \frac{dp}{dx_2} = 0 \quad (\text{Az össztenziónek szélső értéke van.})$$

$$B) \quad \frac{dp}{dx_2} > 0 \quad (\text{A 2-es komponens növekvő mennyisége az össz-tenziót növeli.})$$



$$A) \quad \frac{dp}{dx_2} = 0 \quad 1 - \frac{x_2}{1-x_2} \frac{p_1}{p_2} = 0$$

Dalton: $p_1 = y_1 p = (1-y_2)p$ $p_2 = y_2 p$

$$1 - \frac{x_2}{1-x_2} \frac{(1-y_2)p}{y_2 p} = 0 \quad \frac{x_2}{1-x_2} \frac{1-y_2}{y_2} = 1$$

$$\frac{1-y_2}{y_2} = \frac{1-x_2}{x_2} \quad \frac{1}{y_2} - 1 = \frac{1}{x_2} - 1 \quad \boxed{\begin{matrix} y_2 = x_2 \\ y_1 = x_1 \end{matrix}}$$

Konovalov 3. törvénye: ahol az össz-tenziónek szélső értéke van, a gőz összetétele azonos a folyadékéval.

Azeotróp pont.

$$B) \quad \frac{dp}{dx_2} > 0 \quad 1 - \frac{x_2}{1-x_2} \frac{p_1}{p_2} > 0$$

Dalton: $p_1 = y_1 p = (1-y_2)p$ $p_2 = y_2 p$

$$1 - \frac{x_2}{1-x_2} \frac{(1-y_2)p}{y_2 p} > 0 \quad 1 > \frac{x_2}{1-x_2} \frac{1-y_2}{y_2}$$

$$\frac{1-y_2}{y_2} < \frac{1-x_2}{x_2} \quad \frac{1}{y_2} - 1 < \frac{1}{x_2} - 1$$

$$y_2 > x_2$$



Konovalov 2. törvénye: annak a komponensnek a móltörtje, amelynek növekvő mennyisége az össz-tenziót növeli, a gőzben nagyobb, mint a folyadékban.

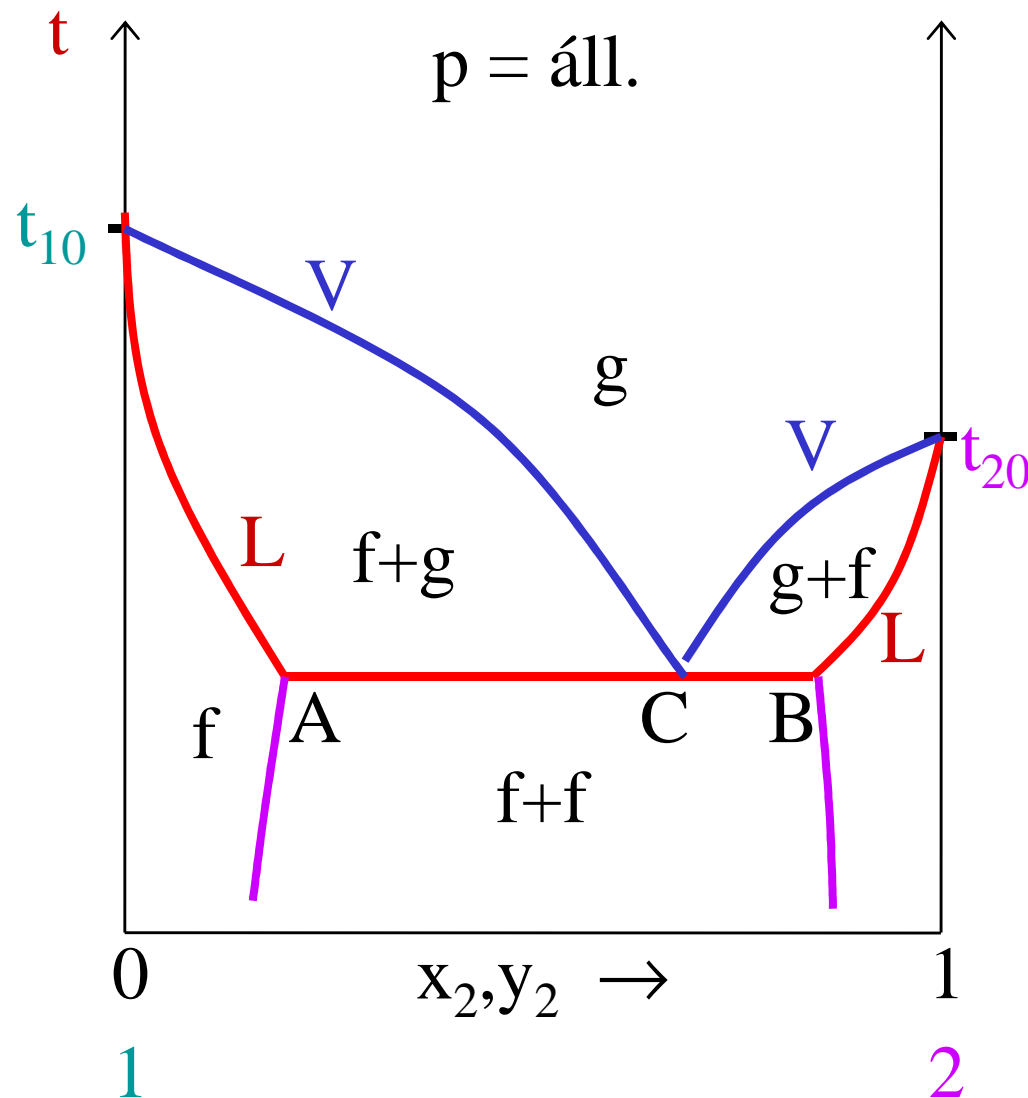


Korlátoltan elegyedő és nemelegyedő folyadékok forráspontdiagramja

Korlátozott elegyedés pozitív eltérés esetén fordul elő, amikor a különböző molekulák kiszorítják egymást.

Pl. butanol-víz

Forrpontdiagram - korlátozott elegyedés folyadékfázisban



A-C-B: három fázis
egyensúlya

A: 2-vel telített 1

B: 1-gyel telített 2

C: gőz

Az egyensúlyi nyomás számítása:

$$p = \gamma_1^A x_1^A p_1^* + \gamma_2^B x_2^B p_2^*$$

(A Raoult-törvényt arra a fázisra célszerű felírni, amelyben oldószerként szerepel az illető komponens.)

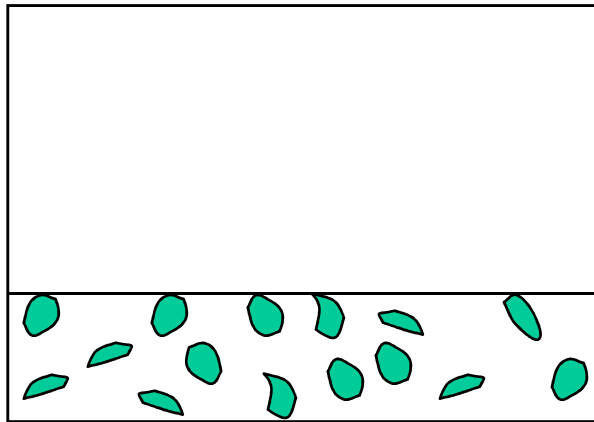
Így is felírhatjuk:
$$p = \gamma_1^A x_1^A p_1^* + \gamma_2^A x_2^A p_2^*$$

vagy így:
$$p = \gamma_1^B x_1^B p_1^* + \gamma_2^B x_2^B p_2^*$$

(Valamely komponens racionális aktivitása egyensúlyban minden fázisban azonos.)

Teljes nem-elegyedés \rightarrow keverék (a komponensek megtartják fázistulajdonságaikat)

Pl. víz-toluol keverék



Az egyik komponens cseppjei diszpergálnak a másik komponensben

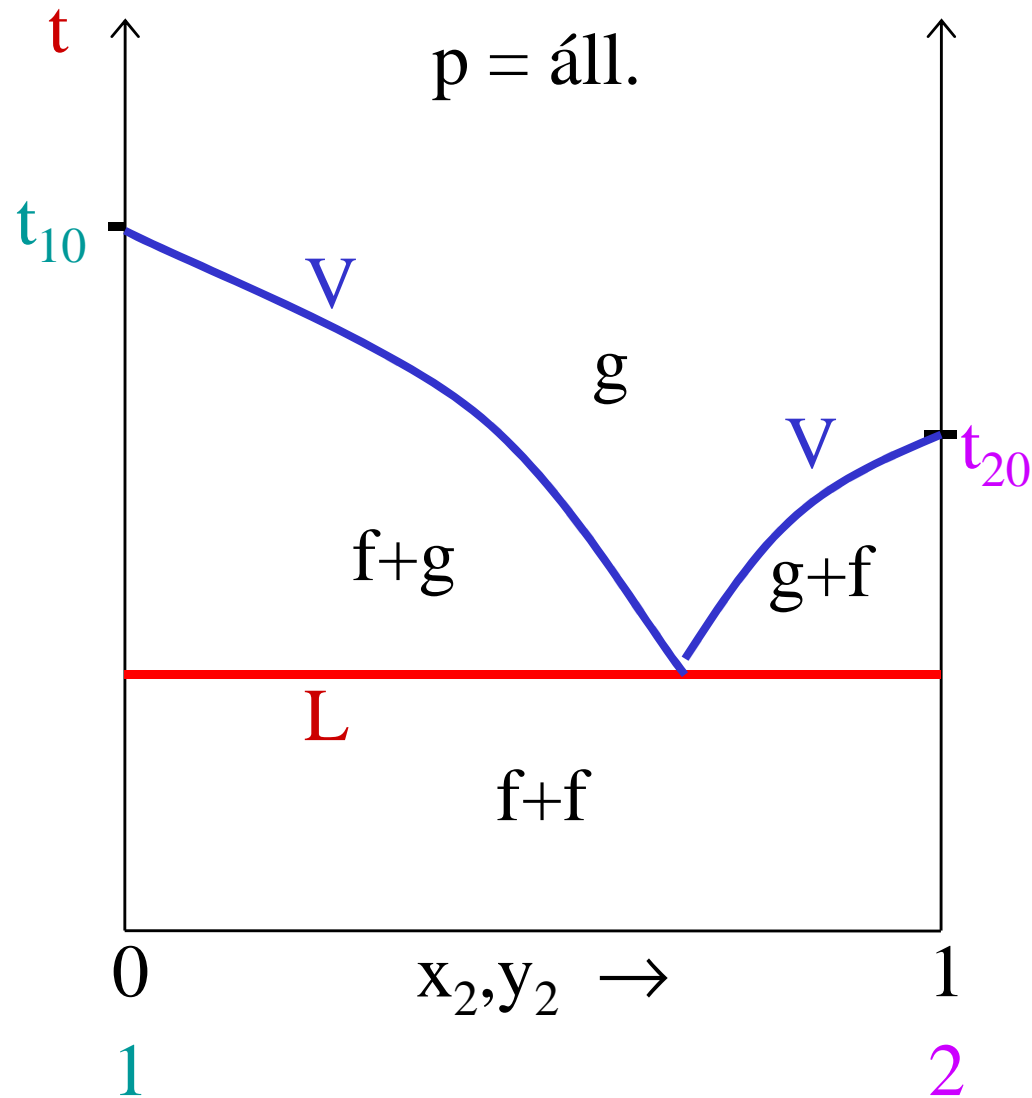
Mindkét komponens kifejti teljes gőznyomását.

$$p = p_1^* + p_2^*$$

Forráspont mindkét komponens forráspontja alatt
(p hamarabb éri el a külső nyomást, mint p_1^* vagy p_2^*)

Ezen alapul a vízgőzdesztilláció

Forrpontdiagram - teljes nem-elegyedés folyadékfázisban



Vízgőzdesztilláció - az átdesztilláló komponensek mólarányának számítása

Dalton törv.: $p_1 = y_1 p$ $p_2 = y_2 p$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^*}{p_2^*}$$

Pl. 1: víz 2: szerves anyag

$$\frac{m_1 M_2}{M_1 m_2} = \frac{p_1^*}{p_2^*}$$

Adott tömegű szerves anyaggal átdesztilláló víz mennyisége:

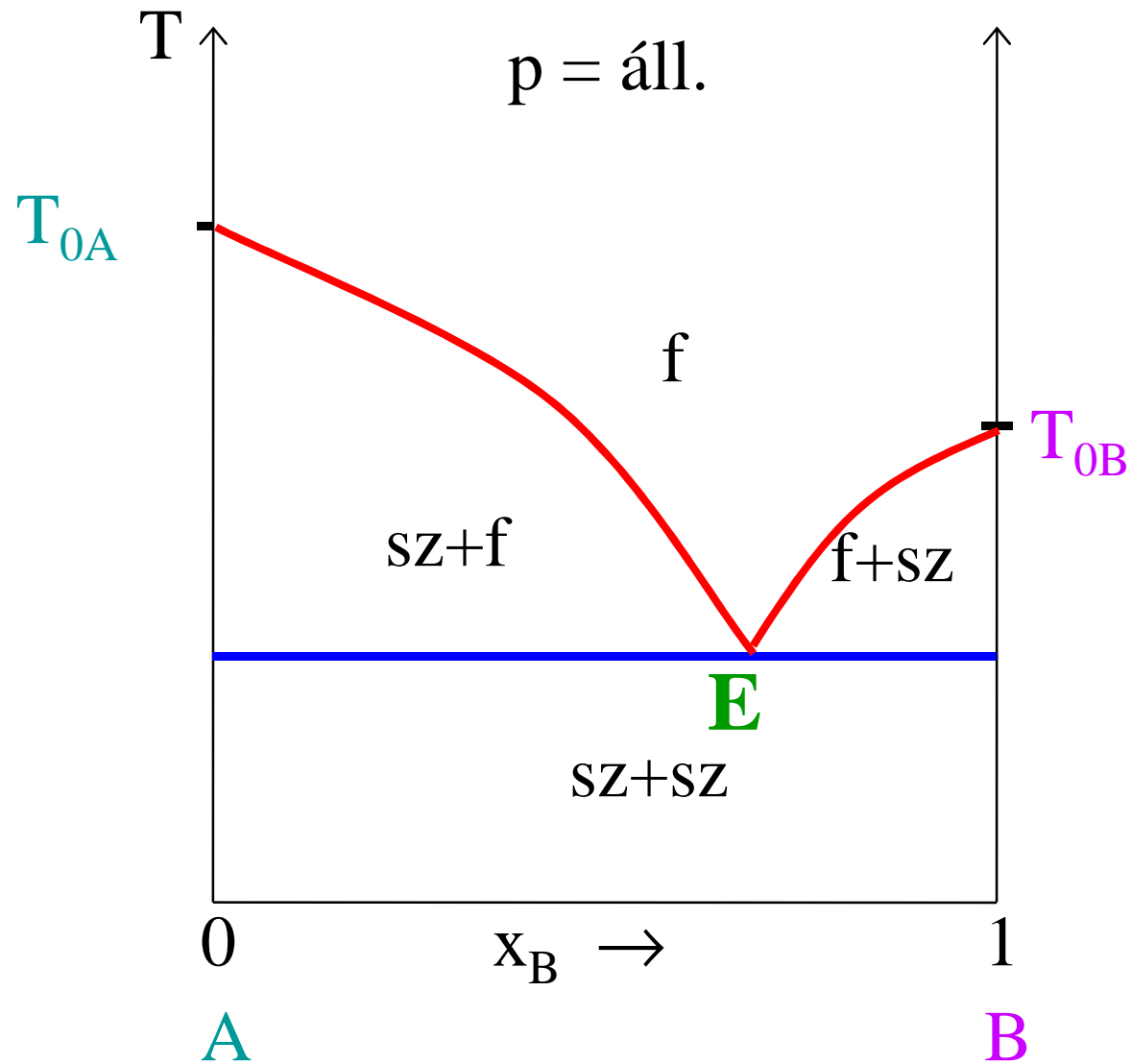
$$m_1 = m_2 \frac{p_1^*}{p_2^*} \frac{M_1}{M_2}$$

Móltömeg meghatározására is alkalmas.

Egyszerű eutektikumot alkotó szilárd-folyadék egyensúlyok

Folyadékfázisban (az olvadáspont fölött) elegyednek, szilárd fázisban nem elegyednek (pl. más kristályrendszerben kristályosodnak) a komponensek.

Fázisdiagram



A fagyáspontgörbe egyenletének levezetése

$$\mu_A(\text{szil}) = \mu_A(\text{foly})$$

$$\mu_A^*(\text{szil}) = \mu_A^*(\text{foly}) + RT \ln a_A$$

moláris szabad-
entalpiák

Az A komponens aktivitása az
A-ra telített oldatban

$$\frac{G_{mA}^*(\text{szil}) - G_{mA}^*(\text{foly})}{RT} = \ln a_A$$

Deriválni fogjuk T szerint

$$\frac{G_{mA}^*(szil) - G_{mA}^*(foly)}{RT} = \ln a_A$$

$$G = H - TS \quad dG = Vdp - SdT \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

Hányados deriváltja: $\left(\frac{u}{v} \right)' = \frac{u'v - uv'}{v^2}$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - G}{T^2} = \frac{-TS - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

(Gibbs-Helmholtz egyenlet)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_{mA}^* (szil) - G_{mA}^* (foly)}{RT} \right) = \frac{d \ln a_A}{dT}$$

$$\frac{H_{mA}^* (foly) - H_{mA}^* (szil)}{RT^2} = \frac{d \ln a_A}{dT}$$

$$\frac{d \ln a_A}{dT} = \frac{\Delta H_{mA} (olv)}{RT^2} \quad (\text{olvadáshő})$$

Eddig nem volt semmi elhanyagolás.

Az olvadáshőt függetlennek tekintjük a hőmérséklettől, és integrálunk a tiszta A olvadáspontjától T-ig.

$$\ln a_A = \frac{\Delta H_{mA}(\text{olv})}{R} \left(\frac{1}{T_{0A}} - \frac{1}{T} \right)$$

Ha a folyadékfázis ideális elegy:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{mA}(\text{olv})}{R} \left(\frac{1}{T_{0A}} - \frac{1}{T} \right)$$

A hőmérséklet az összetétel függvényében:

$$T = \frac{T_{0A} \Delta H_{mA}(\text{olv})}{\Delta H_{mA}(\text{olv}) - RT_{0A} \ln x_A} = \frac{T_{0A}}{1 - \frac{RT_{0A}}{\Delta H_{mA}(\text{olv})} \ln x_A}$$

Az ideális oldhatósági görbe alakja nem függ a másik komponenstől. Csak az “A” komponens olvadáspontját és olvadáshőjét tartalmazza. (A másik ág a “B” komponens adatait.)

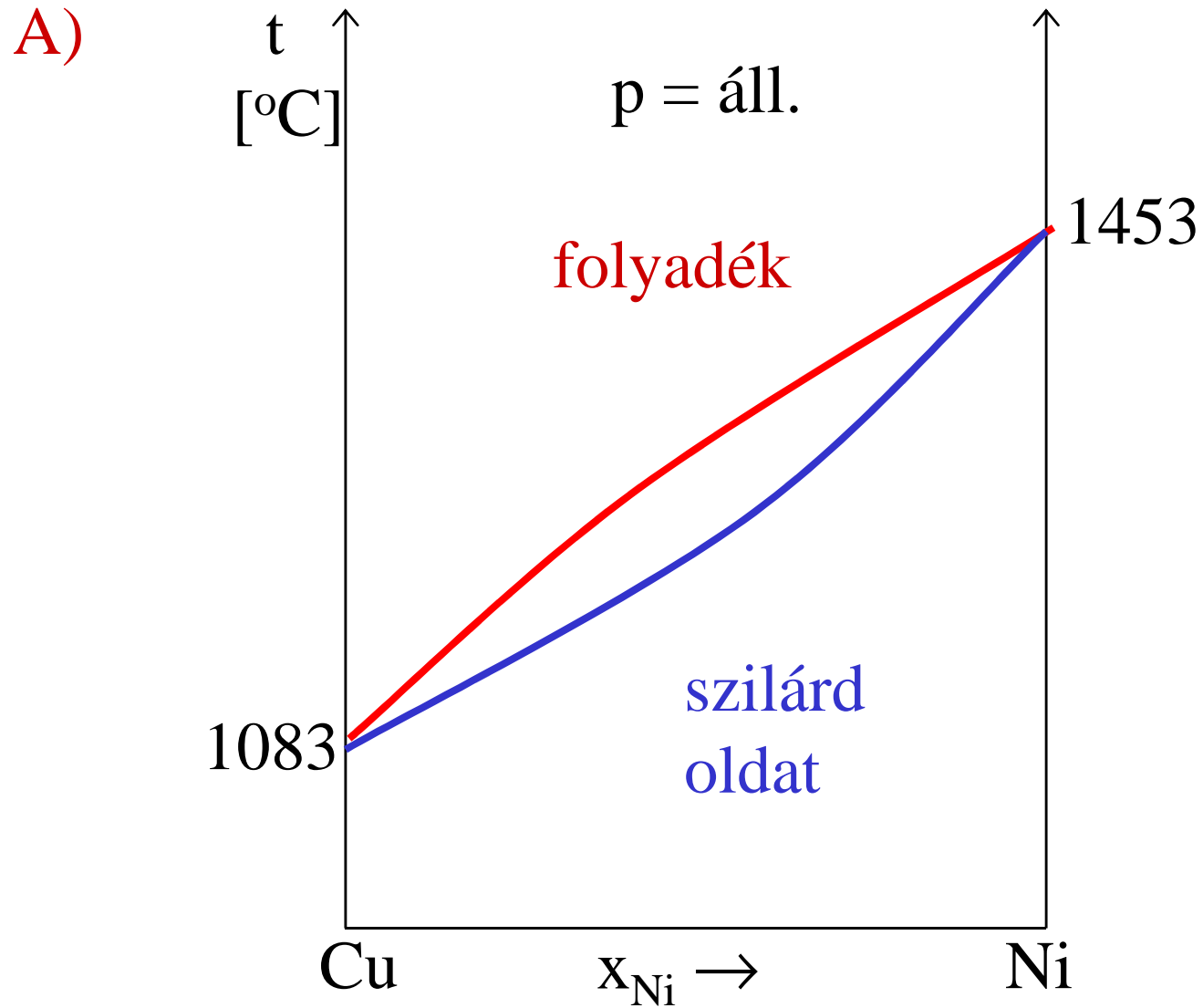
Az eutektikus pontot a két görbe metszéspontja határozza meg.

Szilárd-folyadék fázisdiagramok típusai

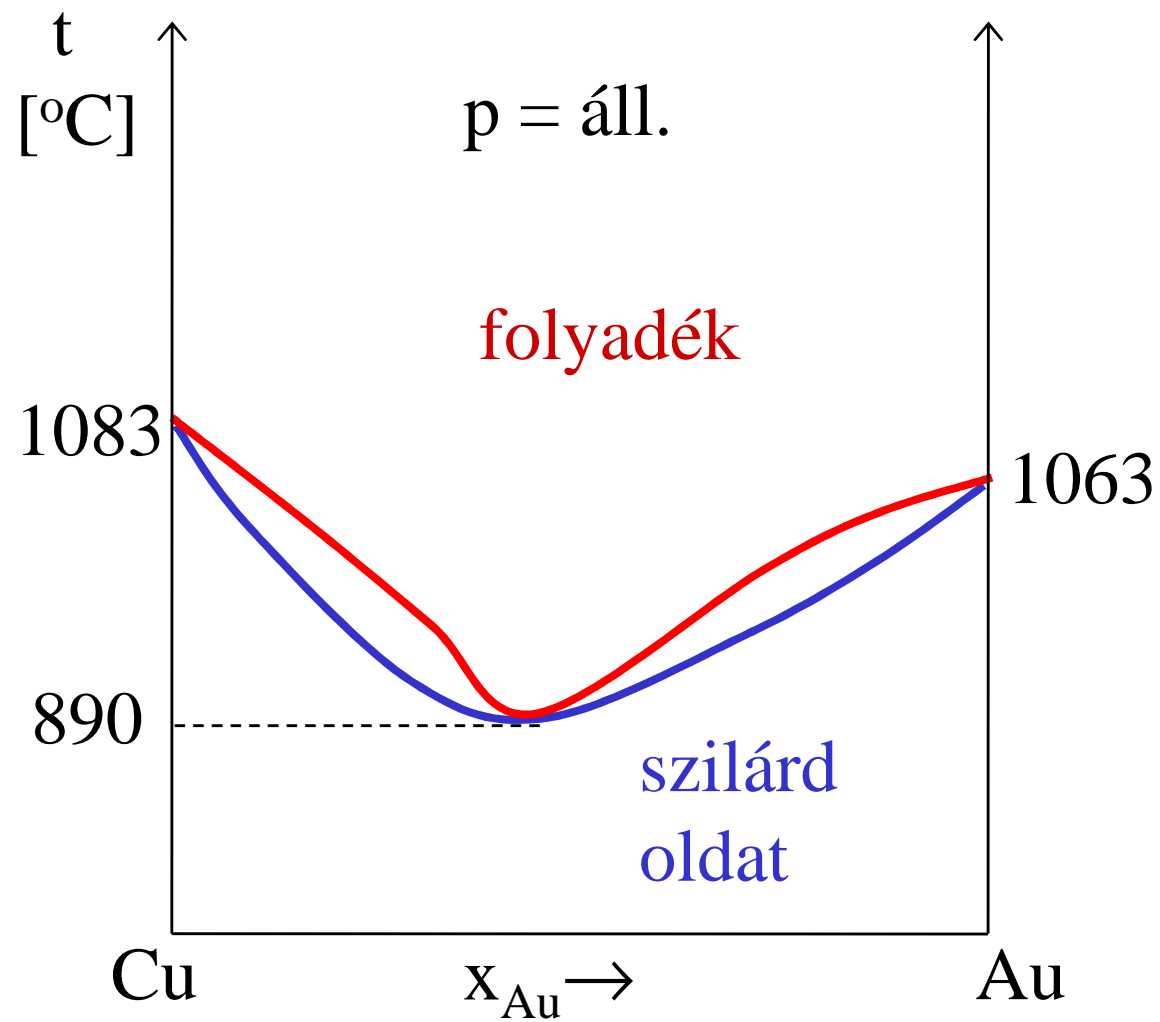
Nagyfokú hasonlóság a gőz-folyadék egyensúlyokkal.

1. Teljes oldódás szilárd fázisban
2. Korlátozott oldhatóság szilárd fázisban
3. Teljes nem-elegyedés szilárd fázisban
4. Addíciós vegyület

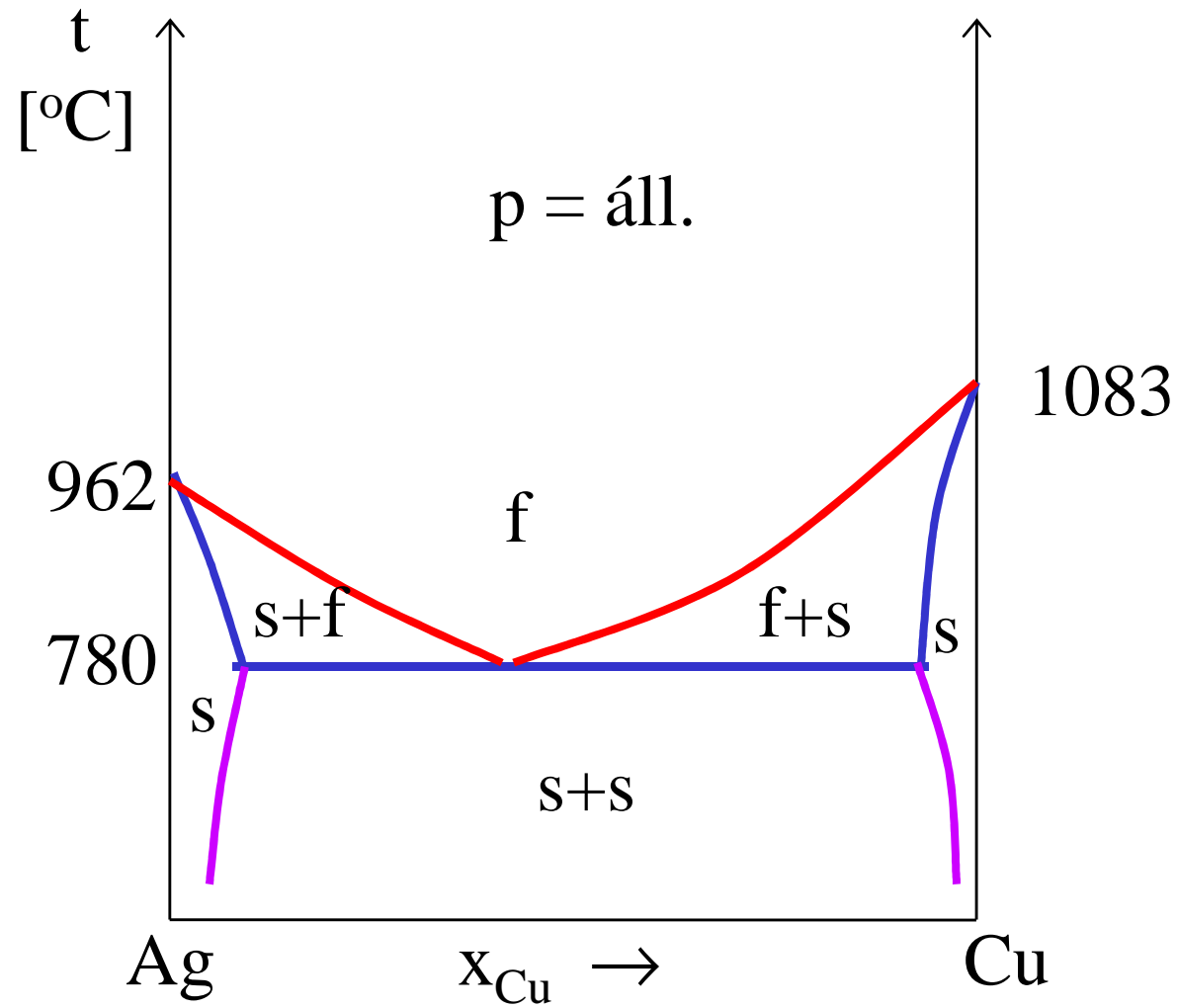
1. Teljes oldódás szilárd fázisban



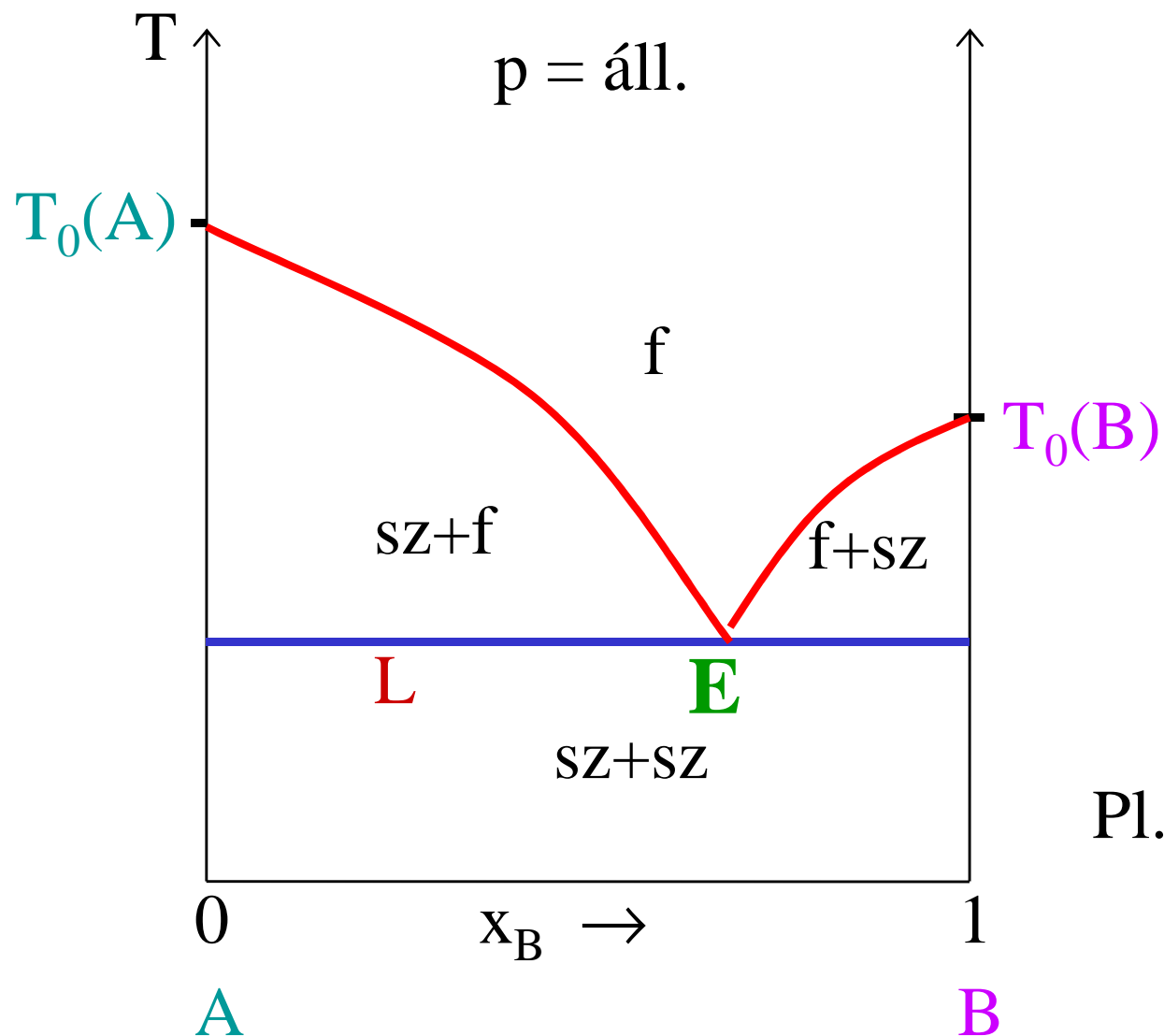
B)



2. Korlátozott oldhatóság szilárd fázisban

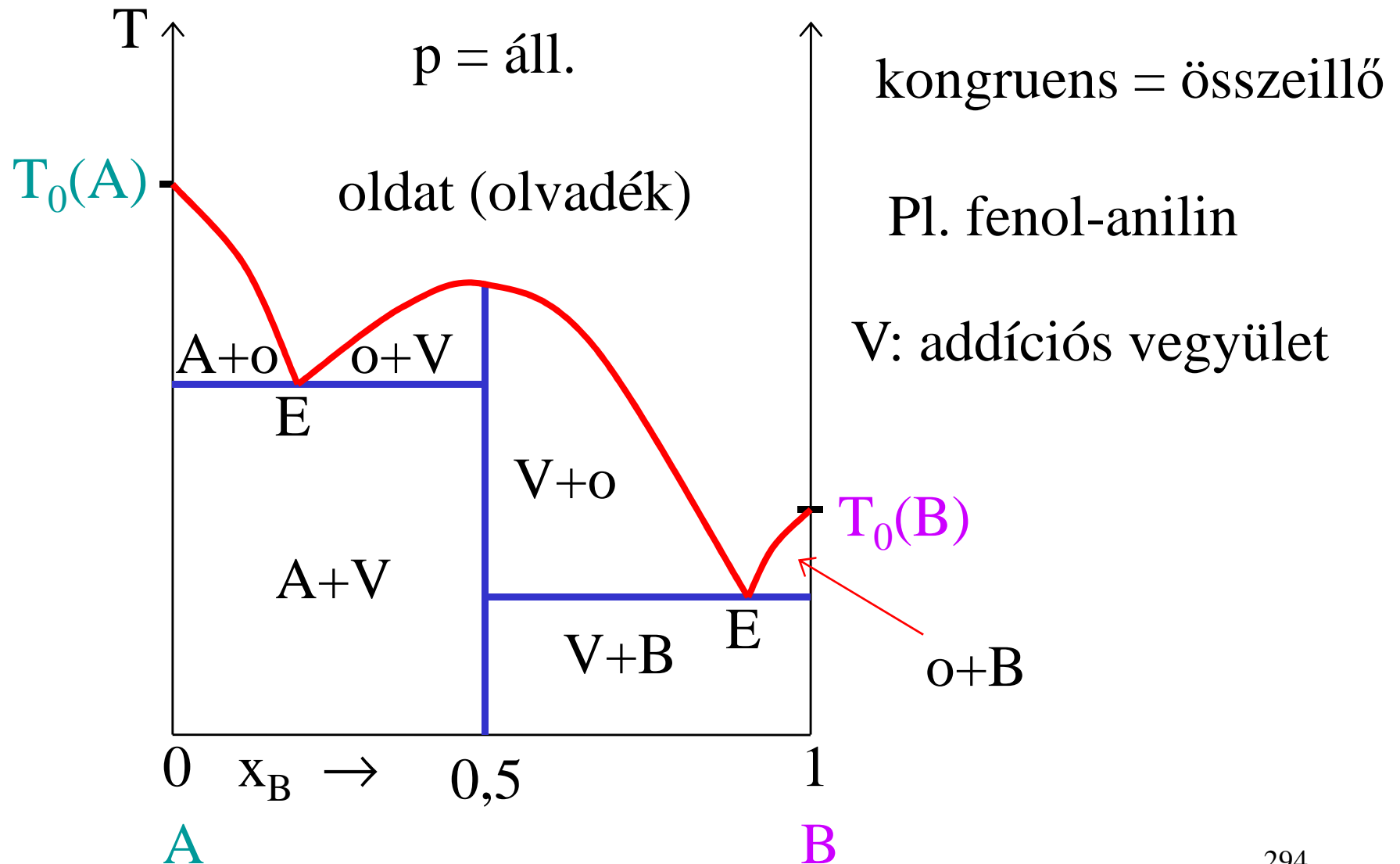


3. Teljes nem-elegyedés szilárd fázisban

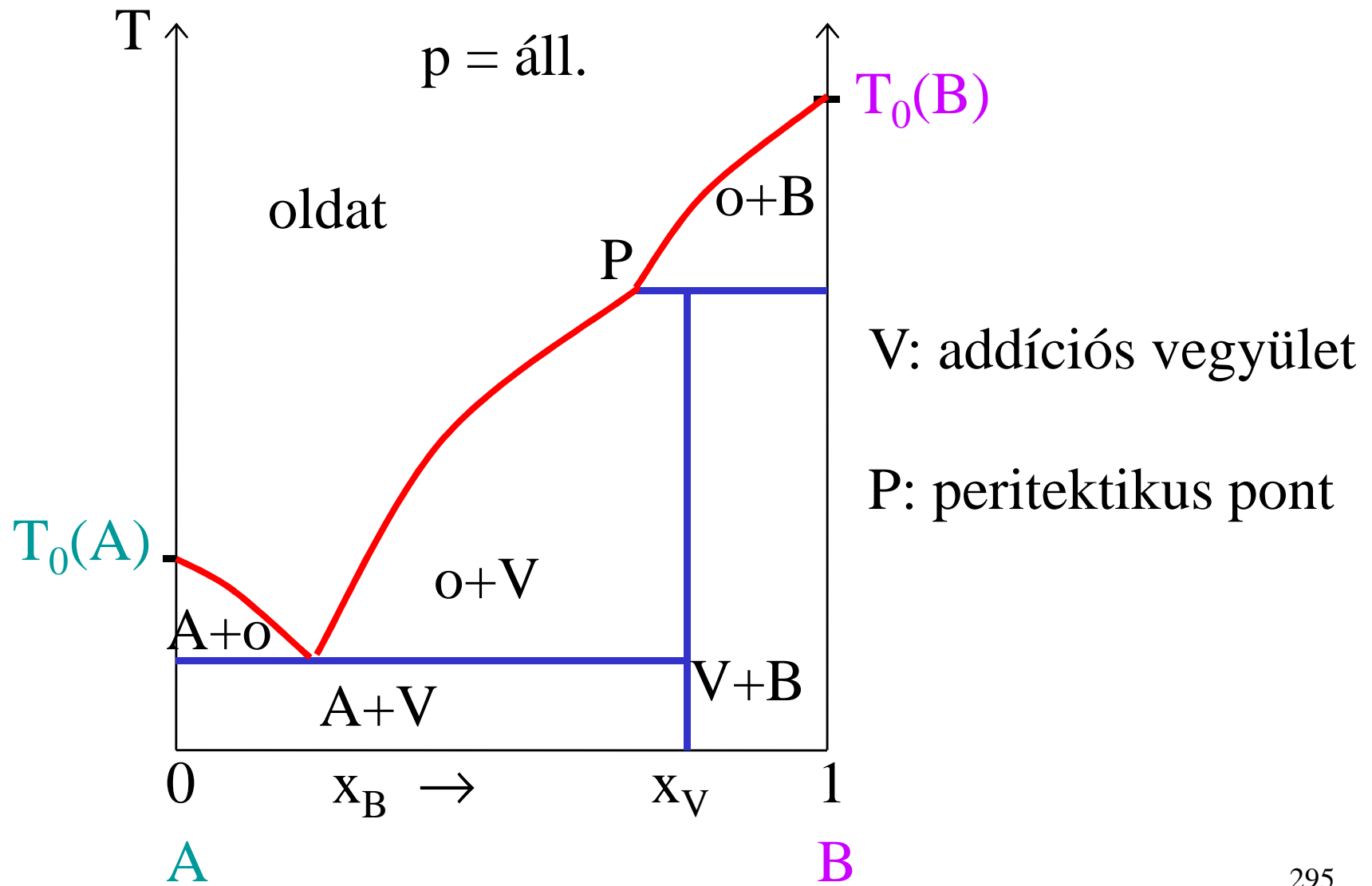


Pl. naftalin-benzol

4. Addíciós vegyület A) Kongruens olvadás



B) Inkongruens olvadás (= össze nem illő)



A vegyület csak szilárd fázisban stabil, olvadékban elbomlik.

Ha az x_V összetételű vegyületet melegítjük, a peritektikus hőmérsékletet elérve átalakul peritektikus összetételű olvadékká és tiszta B szilárd vegyületté. Tovább melegítve B is fokozatosan megolvad.

Az x_V összetételű olvadékot hűtve először B válik ki, majd, elérve a peritektikus hőmérsékletet, kialakulnak a vegyület kristályai (B kristályaiból és a peritektikus összetételű olvadékból).

KOLLIGATÍV SAJÁTSÁGOK

Tenziócsökkenés

Forrpontemelkedés

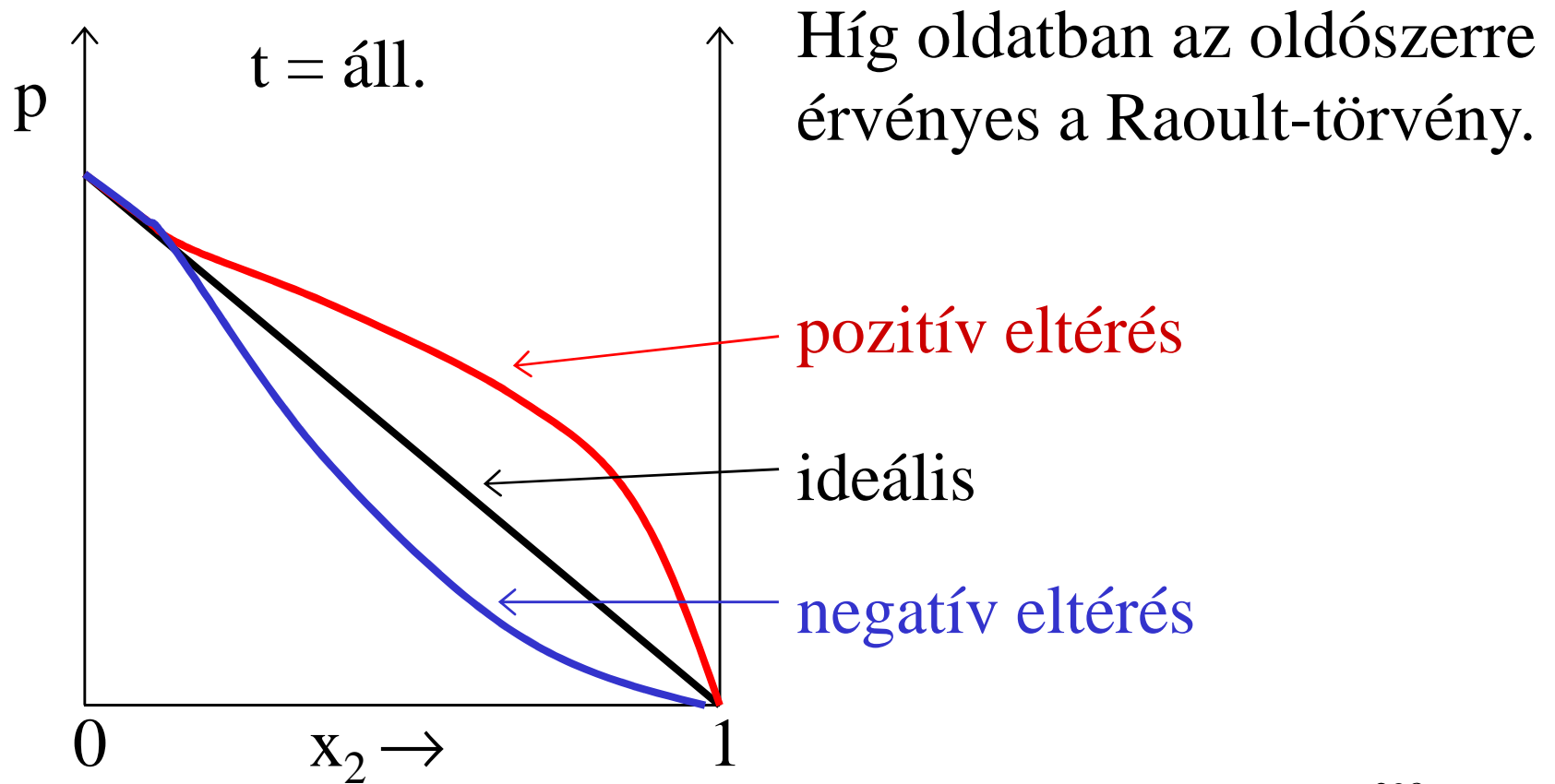
Fagyáspontcsökkenés

Ozmózisnyomás

Híg oldatokban ezek a sajátságok csak az oldott részecskék számától, nem pedig a tulajdonságától függenek.

Kolligatív = mennyiségtől függő

Híg oldatok tenziócsökkenése

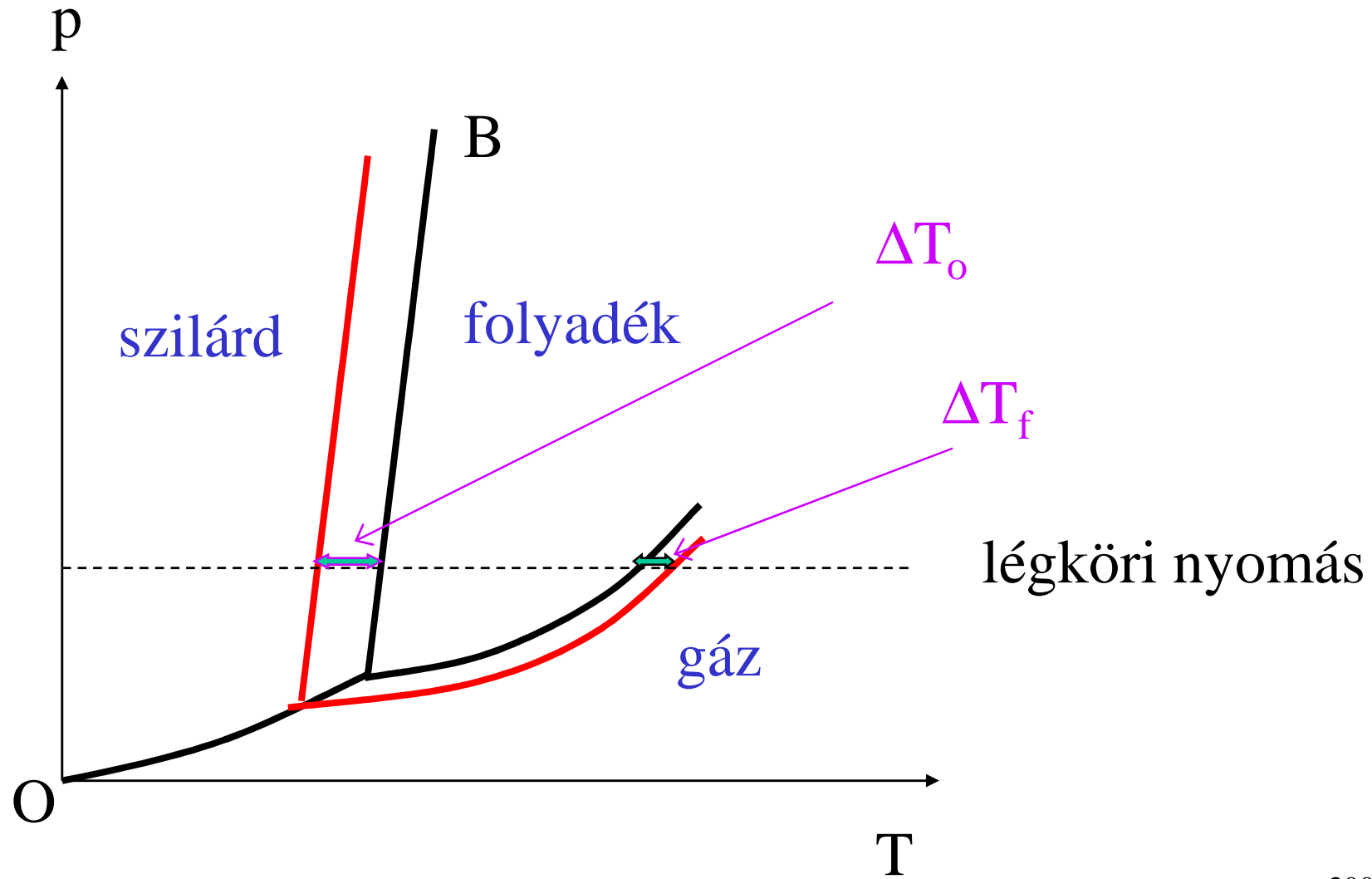


Tenziócsökkenés (ha a 2-es komponens nem illékony):

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^* = (1 - x_2) \cdot p_1^* = p_1^* - x_2 \cdot p_1^*$$

$$x_2 = \frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} \quad (\text{relatív tenziócsökkenés})$$

Oldószer és oldat p-T diagramja



Tenzió csökken

Forráspont emelkedik

Fagyáspont csökken

Híg oldatok forrpontemelkedése

Egyensúlyban az oldószer kémiai potenciálja a két fázisban megegyezik.

$$\mu_1(g) = \mu_1(f)$$

$$\mu_1^*(g) = \mu_1^*(f) + RT \ln x_1$$

moláris szabad-
entalpiák

Híg oldat ideális az oldószerre
nézve

$$\frac{G_{m1}^*(g) - G_{m1}^*(f)}{RT} = \ln x_1$$

Deriválni fogjuk T szerint

$$\frac{G_{m1}^*(g) - G_{m1}^*(f)}{RT} = \ln x_1$$

$$G = H - TS \quad dG = Vdp - SdT \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

Hányados deriváltja: $\left(\frac{u}{v} \right)' = \frac{u'v - uv'}{v^2}$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - G}{T^2} = \frac{-TS - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

(Gibbs-Helmholtz egyenlet)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_{m1}^*(g) - G_{m1}^*(f)}{RT} \right) = \frac{d \ln x_1}{dT}$$

$$\frac{H_{m1}^*(f) - H_{m1}^*(g)}{RT^2} = \frac{d \ln x_1}{dT}$$

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = - \frac{\Delta H_{m1}(\text{pár})}{RT^2} \quad (\text{párolgáshő})$$

A párolgáshőt függetlennek tekintjük a hőmérséklettől, és integrálunk a tiszta oldószer forrójától T_f -ig.

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{m1}(\text{pár})}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

(Ennek és a következő két diának a tartalmát csak az emelt szintű vizsgán kérjük számon.)

Helyettesítsük be az oldott anyag móltörtjét: $x_1 = 1 - x_2$

$\ln(1 - x_2)$ -t sorbafejtjük, és csak az első tagot vesszük figyelembe ($x_2 \ll 1$)

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 - \cancel{\frac{x_2^2}{2}} - \cancel{\frac{x_2^3}{3}} - \dots$$



$$-x_2 = \frac{\Delta H_{m1}(\text{pár})}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

$$x_2 = \frac{\Delta H_{m1}(\text{pár})}{R} \frac{T - T_f}{T \cdot T_f} \approx \frac{\Delta H_{m1}(\text{pár})}{R} \frac{\Delta T}{T_f^2}$$

$$\Delta T = \frac{RT_f^2}{\Delta H_{m1}(\text{pár})} x_2$$

Híg oldatokban nem móltörtet, hanem molalitást (**m** = mol oldott anyag per kg oldószer) vagy koncentrációt (molaritást) (**c** = mol oldott anyag per dm³ oldószer) használunk.



$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 M_1}{\text{oldószer tömege}} = m_2 M_1$$

m_2 : oldott anyag molalitása

M_1 : oldószer móltömege

$$\Delta T = \frac{RT_f^2 M_1}{\Delta H_{m1}(\text{pár})} \cdot m_2$$

Csak az oldószer paramétereit tartalmazza: K_f



$$\Delta T = K_f \cdot m_2$$

K_f : molális forrpontemelkedés
ebullioszkópos együttható

K_f csak az oldószer paramétereit (forráspontját, párolgás-
hőjét, móltömegét) tartalmazza.

m_2 az oldott anyag molalitása (mol/kg oldószer)

$$K_f(\text{víz}) = 0,51 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$$

$$K_f(\text{benzol}) = 2,53 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$$

Alkalmazás: móltömeg meghatározására
disszociációfok meghatározására

(A forrpontemelkedés az oldott részecskék számától függ)

Híg oldatok fagyáspontcsökkenése

Fagyáspontgörbe egyenlete híg oldatban (lásd „Egyszerű eutektikumot alkotó szilárd-folyadék egyensúlyok” c. fejezet):

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_m(\text{olv})}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

x_1 : az oldószer móltörtje

$\Delta H_m(\text{olv})$: az oldószer olvadáshője

T_0 : a tiszta oldószer fagyáspontja (olvadáspontja)

T : az oldat fagyáspontja

(Ennek és a következő diának a tartalmát csak az emelt szintű vizsgán kérjük számon.)

Hasonló lépéseket hajtunk végre, mint a forrpontemelkedés esetén.

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

$$x_2 = \frac{\Delta H_m(\text{olv})}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \frac{\Delta H_m(\text{olv})}{R} \frac{T_0 - T}{T \cdot T_0}$$

$$T_0 - T = \Delta T, \quad T \cdot T_0 \approx T_0^2$$

$$x_2 = \frac{\Delta H_m(\text{olv})}{R} \frac{\Delta T}{T_0^2}$$



$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H_m(\text{olv})} x_2$$

$$x_2 \approx m_2 \cdot M_1$$

$$\Delta T = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_m(\text{olv})} \cdot m_2$$

Csak az oldószer paramétereit tartalmazza: K_0



$$\Delta T = K_0 \cdot m_2$$

K_0 : molális fagyáspontcsökkenés
krioszkópos együttható

m_2 az oldott anyag molalitása (mol/kg oldószer)

$$K_0(\text{víz}) = 1,83 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$$

$$K_0(\text{benzol}) = 5,12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$$

$$K_0(\text{kámfor}) = 40 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$$

Alkalmazás: móltömeg meghatározására
disszociációfok meghatározására

Ozmózisnyomás

Ozmózis jelensége: Két különböző koncentrációjú oldatot „féláteresztő hártya” választ el, amely az oldószer-molekulákat átengedi, az oldott anyag molekuláit nem.

Ekkor az oldószer-molekulák áramlása indul meg a hígabb oldatból a töményebb felé.

MIÉRT ?

Mert az oldószer kémiai potenciálja a hígabb oldatban nagyobb.

A „hígabb oldat” lehet tiszta oldószer is.

Ha a töményebb oldat nem terjedhet ki szabadon, akkor megnő a nyomása. Ez a kémiai potenciál növekedésével jár.

Előbb-utóbb beáll az egyensúly. (Az oldószer kémiai potenciálja egyenlő lesz a hártya két oldalán)

Az egyensúlyban mért nyomáskülönbség a féligáteresztő hártya két oldalán az **ozmózisnyomás** (π).

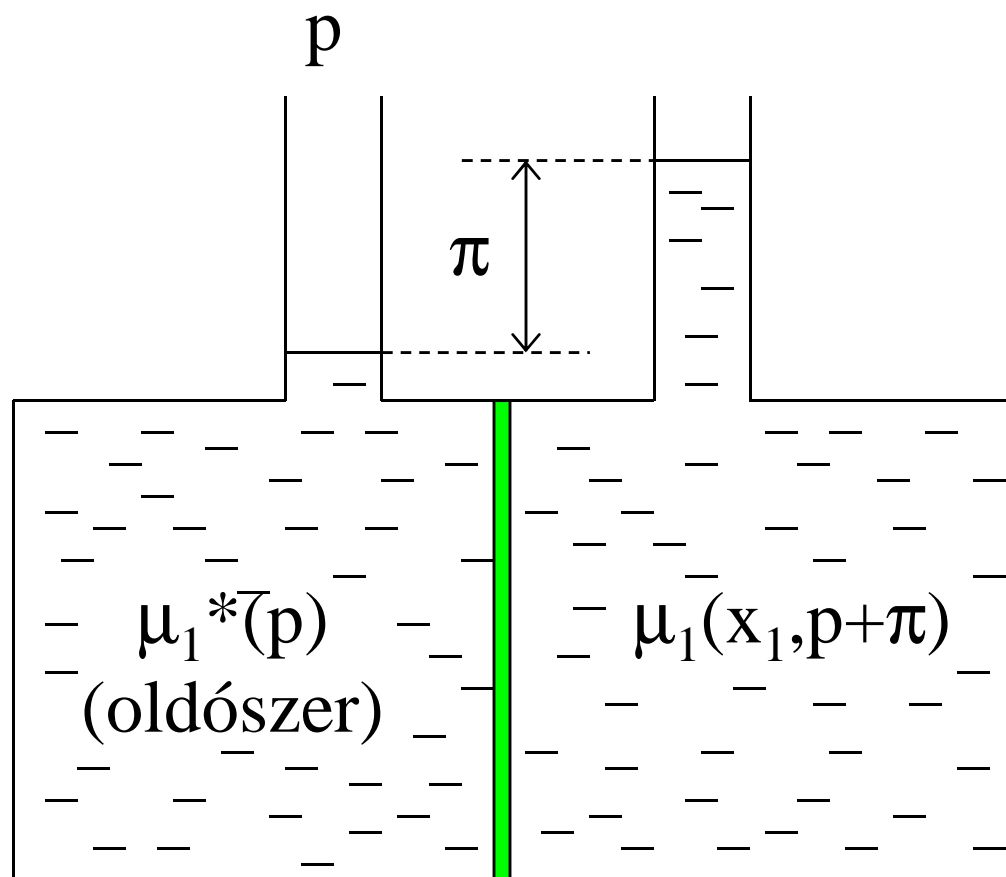
Mitől függ az ozmózisnyomás?

van 't Hoff (1885): Híg oldatokra: $\pi V = n_2 RT$

Formailag megegyezik a tökéletes gáztörvénnyel.

$$\pi = c_2 RT$$

Az ozmózisnyomás illusztrálása



féligáteresztő hártya

Az egyensúly feltétele:

$$\mu_1^*(p) = \mu_1(p + \pi, x_1)$$

Bontsuk fel a jobb oldalt egy nyomásfüggő és egy összetételfüggő tagra.

$$\mu_1^*(p) = \mu_1^*(p + \pi) + \Delta\mu_1(x_1)$$

A tiszta anyag kémiai potenciálja (moláris szabadentalpiája) függ a nyomástól

$$\mu_1^*(p) = \mu_1^*(p) + \int_p^{p+\pi} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T dp + \Delta\mu_1(x_1)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \text{Ezért} \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T = V_1$$

V_1 : parciális móltérfogat. Elhanyagolható a nyomásfüggése (folyadékok térfogata csak kis mértékben változik a nyomással), így az integrál értéke $V_1\pi$.

$$0 = \pi V_1 + \Delta\mu_1(x_1)$$

$$\Delta\mu_1(x_1) = -\pi V_1$$

Ez az egyenlet érvényes ideális és reális elegyekre is. Ozmózisnyomás méréseivel meghatározhatjuk μ -t (ill. az aktivitást).

Ideális elegyben: $\Delta\mu_1(x_1) = RT\ln x_1$

Híg oldat: $-\ln x_1 = -\ln(1-x_2) \approx x_2$

$$\pi V_1 = -RT\ln x_1 \approx RTx_2$$

$$\pi = \frac{RT}{V_1} x_2 = \frac{RT}{V_1} \frac{n_2}{n_1 + \cancel{n_2}}$$

Híg oldatban

- a) n_2 elhanyagolható n_1 mellett
- b) V_1 a tiszta oldószer móltérfogatához közelít
- c) az oldott anyag hozzájárulását az össz-térfogathoz elhanyagoljuk ($V_{m1}^* \cdot n_1 \approx V$).

$$\pi = \frac{RT}{V} n_2 \quad \pi \cdot V = n_2 RT \quad (\text{van 't Hoff egyenlet})$$

Fiziológiás sóoldat: 0,16 mólos NaCl oldat. Ugyanakkora az ozmózisnyomása, mint az emberi sejtfolyadékknak.

Fordított ozmózis: tengervíz sótelenítésére használható. Ha az ozmózisnyomásnál nagyobb nyomást alkalmazunk, akkor a vizet „át tudjuk préselni” a féligáteresztő membránon. Ehhez 50-70 bar nyomás kell.

Az elegyképződés hőeffektusai

Az elegyítés általában energia-változással jár.

Többnyire áll. nyomáson vizsgáljuk a folyamatokat.

elegyítési hő = elegyítési entalpia

$$Q_s = \Delta_e H = H - (n_1 H_{m1}^* + n_2 H_{m2}^*) \quad \left. \vphantom{Q_s} \right\} \begin{array}{l} p = \text{áll.} \\ T = \text{áll.} \end{array}$$

$$Q_{ms} = \Delta_e H_m = H_m - (x_1 H_{m1}^* + x_2 H_{m2}^*) \quad \left. \vphantom{Q_{ms}} \right\} \begin{array}{l} p = \text{áll.} \\ T = \text{áll.} \end{array}$$

$$H_m = \frac{H}{n_1 + n_2} \quad (\text{az elegy moláris entalpiája})$$

A moláris oldáshő (moláris elegyedési hő) (moláris elegyedési entalpia) (integrális oldáshő)

1 mol adott összetételű elegy előállításakor

felszabaduló vagy elnyelt hő (fellepő entalpiaváltozás)

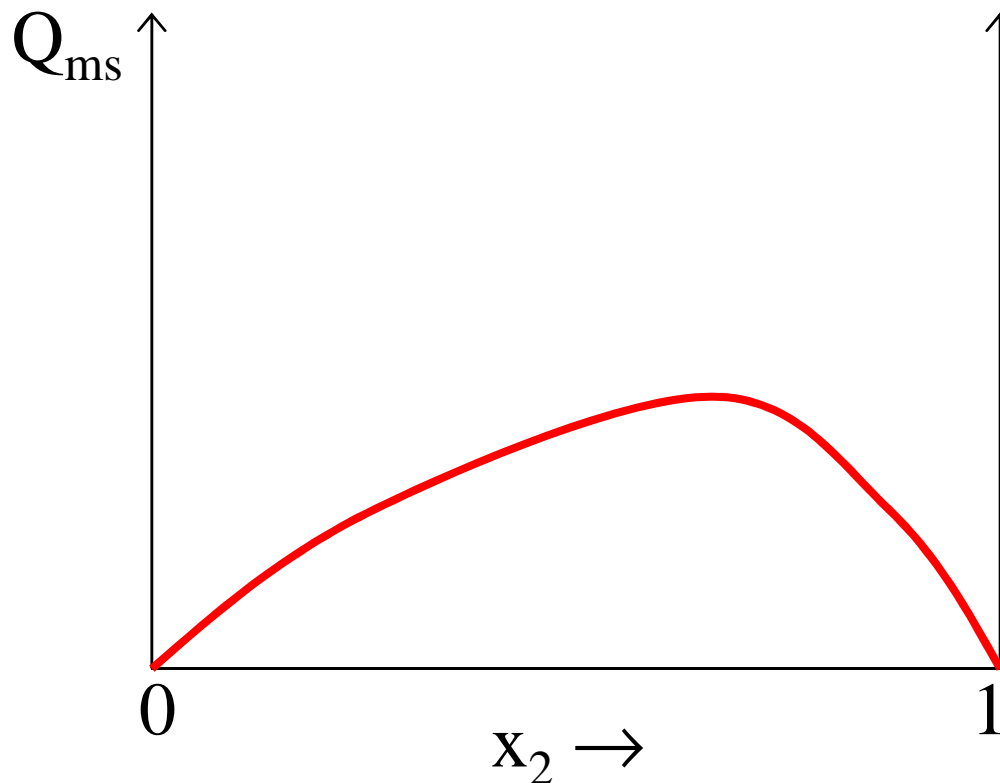
állandó nyomáson és hőmérsékleten.

Ideális elegy: az entalpia additív, $Q_{ms} = 0$, ha nincs halmazállapot-változás

$Q_{ms} = \text{moláris olvadáshő} \cdot x_2$, ha szilárd anyagot oldunk folyadékban (pl. naftalint benzolban)

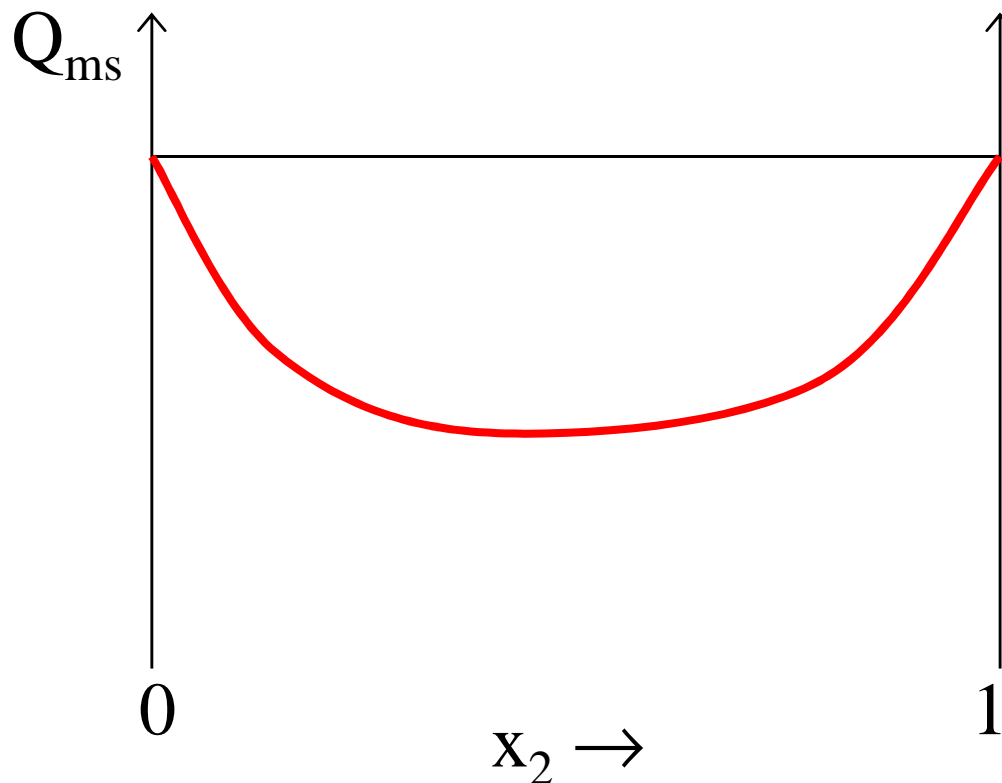
Reális elegy, pozitív eltérés (A különböző molekulák között kisebb a vonzás, mint az azonosak között)

$Q_{ms} > 0$ izoterm esetben hőt kell közölni
adiabatikus esetben lehül az elegy



Reális elegy, negatív eltérés (A különböző molekulák között nagyobb a vonzás, mint az azonosak között)

$Q_{ms} < 0$ izoterm esetben hő szabadul fel
adiabatikus esetben felmelegszik az elegy

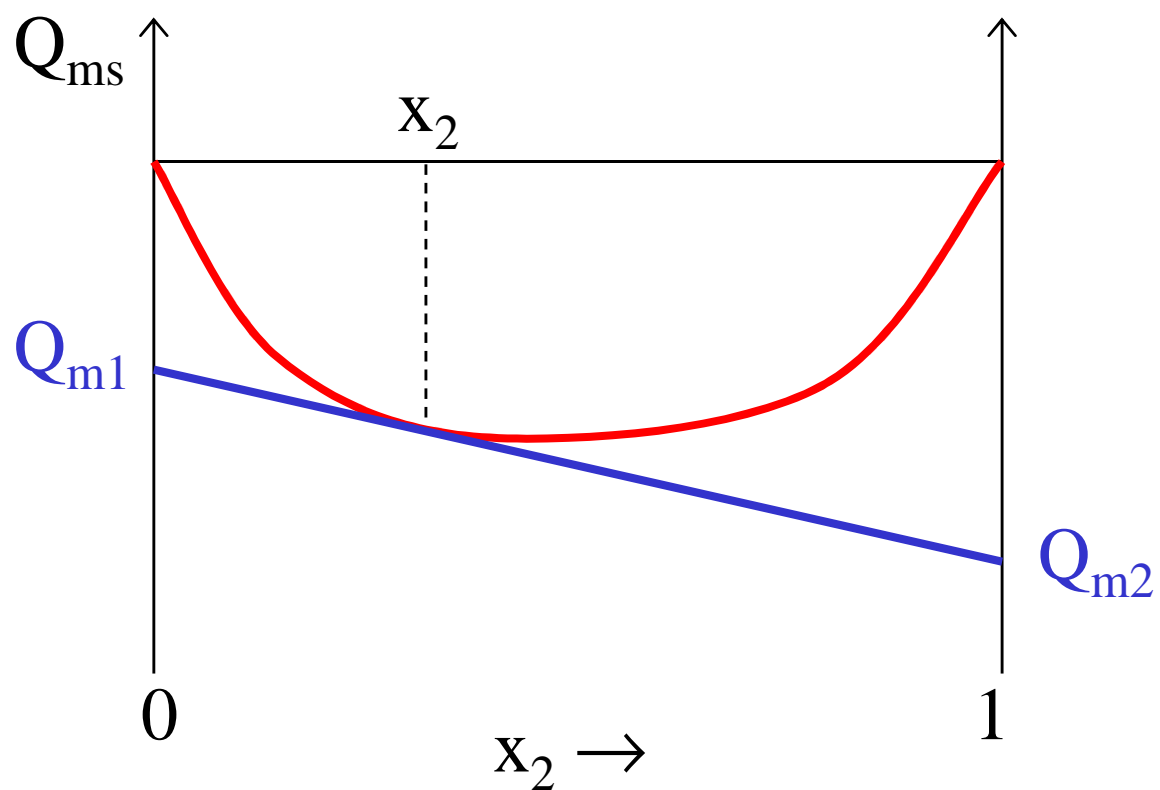


Differenciális oldáshő: az a hő, amely akkor nyelődik el vagy szabadul fel, ha az oldat végtelen mennyiségéhez adjuk az egyik komponens egy mólját áll. nyomáson és hőmérsékleten.

$$Q_{m1} = \left(\frac{\partial Q_s}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} \quad Q_{m2} = \left(\frac{\partial Q_s}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1}$$

Tehát a differenciális oldáshő parciális moláris oldáshő.

Meghatározása: pl. tengelymetszet-módszerrel



$$Q_s = H - (n_1 H_{m1}^* + n_2 H_{m2}^*)$$

$$Q_{m1} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} - \frac{\partial}{\partial n_1} (n_1 H_{m1}^* + n_2 H_{m2}^*)$$

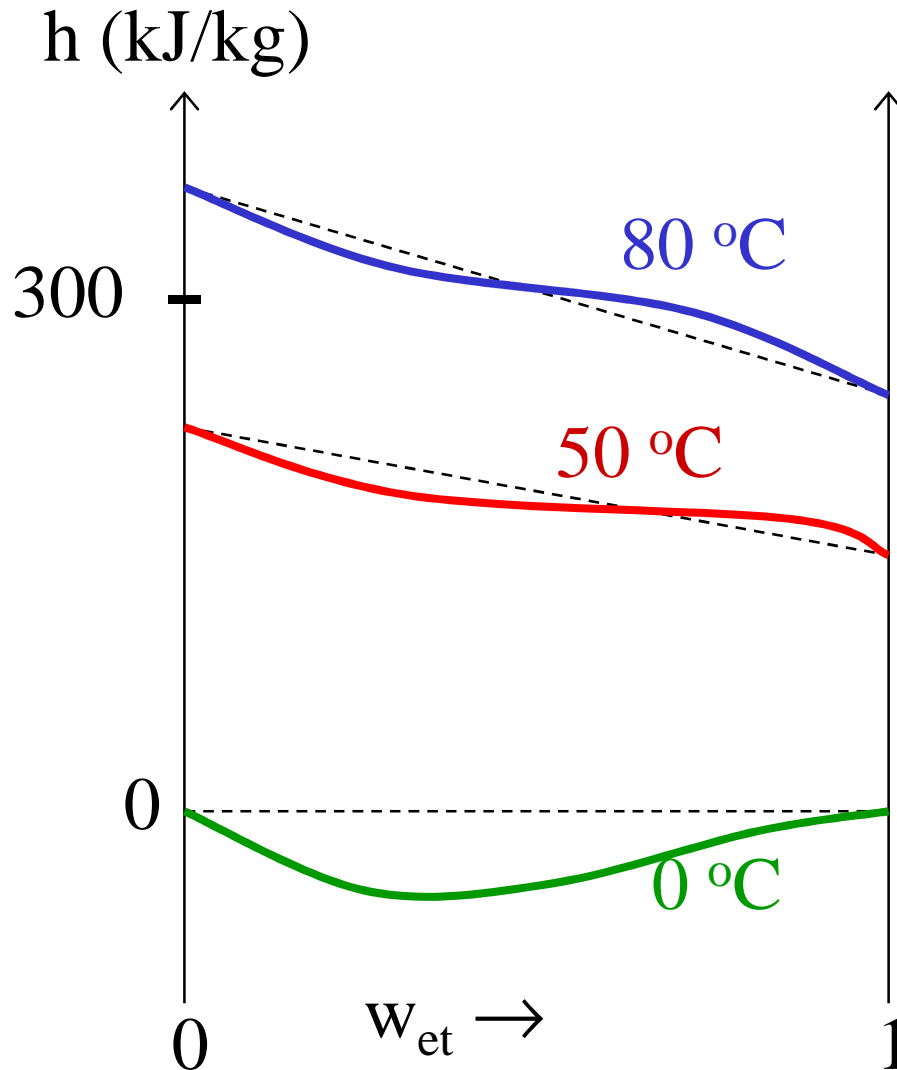
$$Q_{m1} = H_1 - H_{m1}^*$$

(parc. mol entalpia mínusz
tiszta komponens entalpiája)

Entalpiadiagramok: az elegy entalpiáját ábrázoljuk az összetétel függvényében különböző hőmérsékleteken.

Az elegyedés hőeffektusának számítására alkalmasak.

Pl. Etanol-víz rendszer



Izoterm elegyítés: az elegyedés előtt és után ugyanazon az izotermán vagyunk.

$$Q_s = (m_1 + m_2)h - (m_1h_1 + m_2h_2)$$

h, h_1, h_2 leolvasható a diagramról.

Adiabatikus elegyítés: az elegynek megfelelő pont rajta van a két kiindulási elegyet összekötő egyenesen.

Ennek és a következő két diának a tartalmát csak emelt szintű vizsgán kérjük számon.

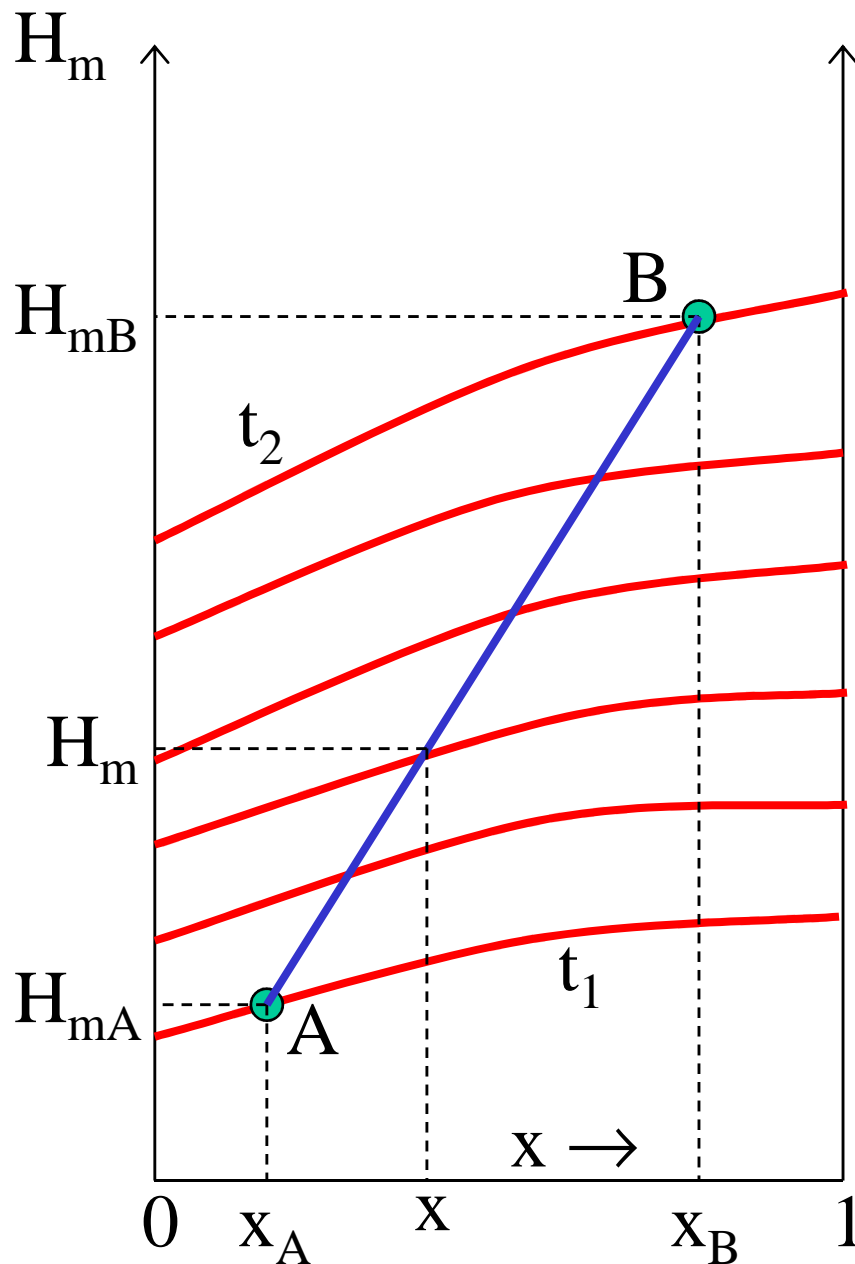
Rövidítés : x -szel jelöljük a kiválasztott komponens móltörtjét

A, B kiindulási elegyek

$x_A, H_{mA} \quad x_B, H_{mB}$

$$n_A = n - n_B$$





Anyagmérleg:

$$(n-n_B)x_A + n_Bx_B = nx$$

$$(n-n_B)H_{mA} + n_BH_{mB} = nH_m$$

$$n_B(x_B - x_A) = n(x - x_A)$$

$$n_B(H_{mB} - H_{mA}) = n(H_m - H_{mA})$$

$$\frac{H_{mB} - H_{mA}}{x_B - x_A} = \frac{H_m - H_{mA}}{x - x_A}$$

Egyenes egyenlete

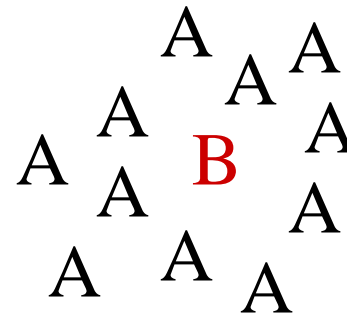
$$H_m - H_{mA} = \frac{H_{mB} - H_{mA}}{x_B - x_A} \cdot (x - x_A)$$

Két ponton átmenő egyenes: $y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \cdot (x - x_1)$



Henry törvénye

Nagyon híg oldatban minden oldott molekula oldószer molekulákkal van körülvéve.

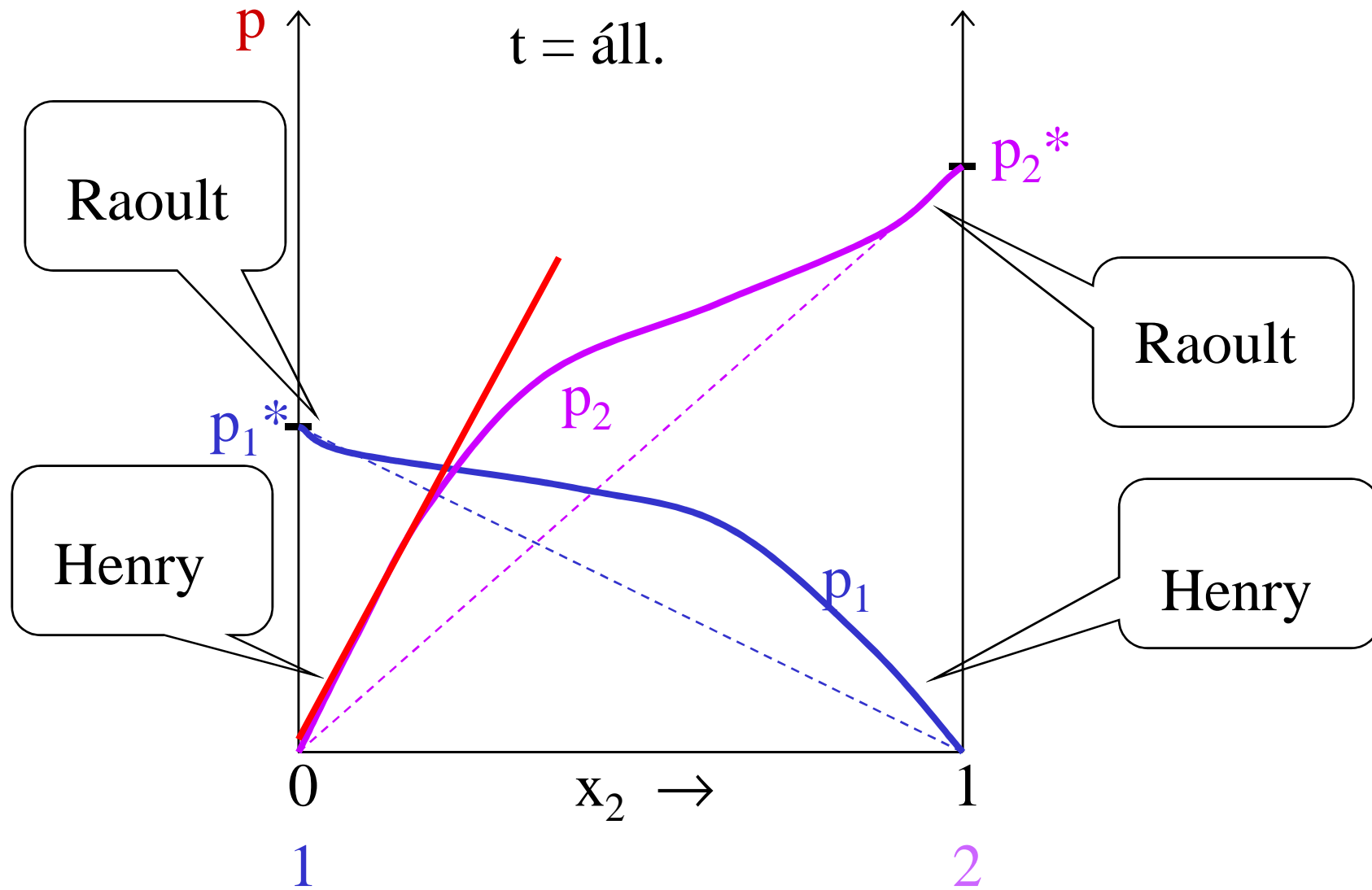


A: oldószer

B: oldott anyag

Ha újabb molekulákat viszünk be az oldatba, azokat is körülvesszik az oldószer-molekulák, tehát ugyanazon molekuláris környezetbe kerülnek. Így a tenzió és más fizikai tulajdonságok arányosan változnak a móltörttel.

Pl. pozitív eltérés esetén



Ahol a 2-es komponens az oldott anyag (az ábra bal oldali része):

$$p_2 = k_H \cdot x_2 \quad k_H: \text{Henry konstans}$$

Ugyanebben a tartományban az oldószerre érvényes a Raoult-törvény:

$$p_1 = p_1^* \cdot x_1$$

Formailag azonos a két összefüggés. A különbség a konstansban van; p_1^* -nak pontos fizikai értelmet tulajdoníthatunk (a tiszta oldószer gőznyomása), míg k_H -nak nem.

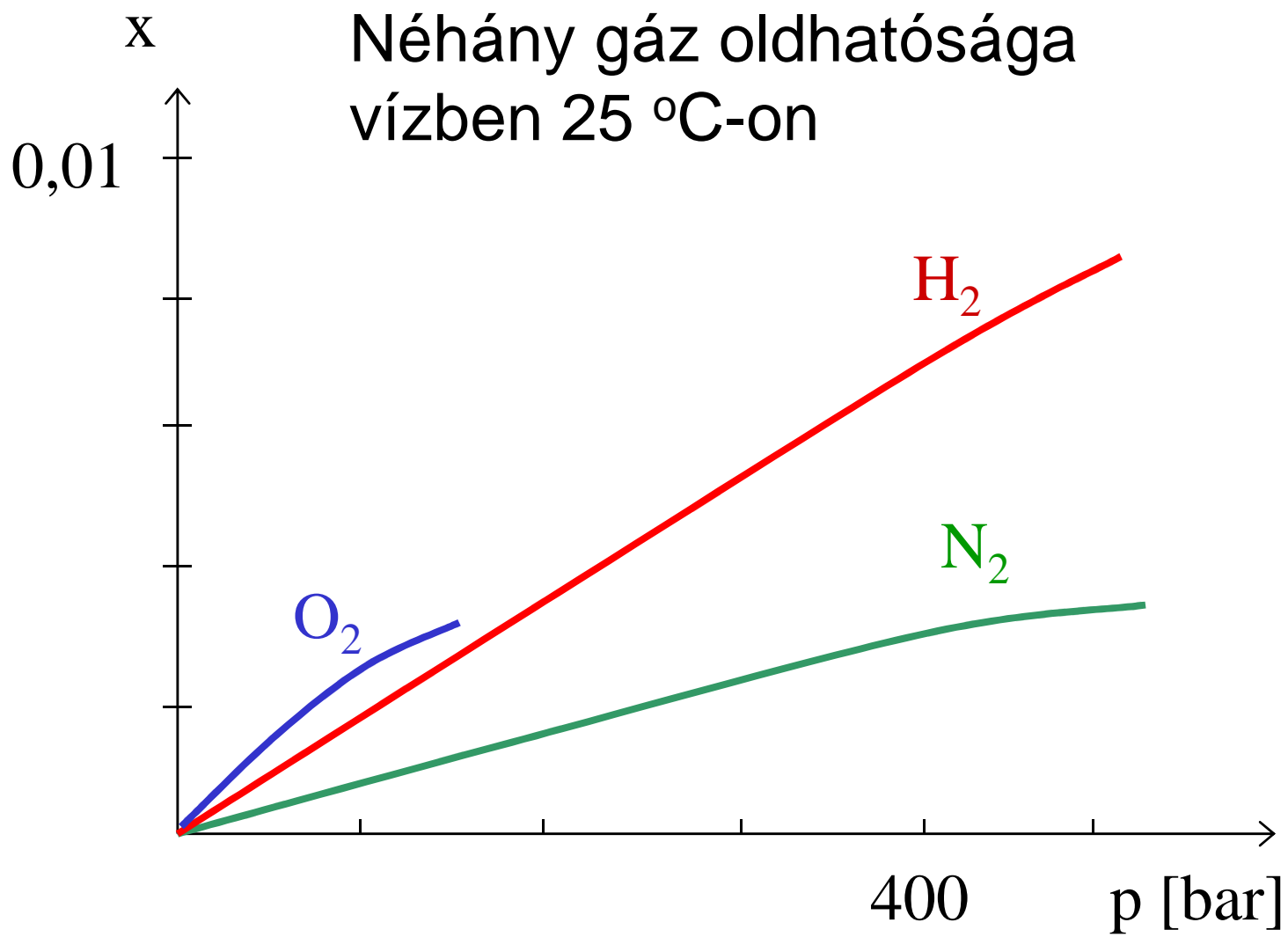
Híg oldatban az oldószerre nézve a Raoult törvény, az oldott anyagra nézve a Henry törvény érvényes.

Gázok oldhatósága

Gázok oldata általában híg, így azokra használhatjuk a Henry törvényt.

Eszerint a gáz parciális nyomása az oldat feletti térben arányos a móltörtjével az oldatban.

Általában a móltörtet (vagy más, az összetételt kifejező mennyiséget) ábrázolják a nyomás függvényében. Ha a Henry-törvény érvényes, ez a függvény egyenes.



N_2 és H_2 esetében a függvény néhány száz bar nyomásig lineáris (érvényes a Henry-törvény), az O_2 esetében már 100 bar alatt sem lineáris a függvény.

Oldódás: abszorpció - gáz eltávozása: deszorpció

A gázoldhatóság hőmérséklet-függése

Le Chatelier elv: az egyensúlyban lévő rendszer a külső zavarásra úgy reagál, hogy a zavarás hatásait csökkentse.

Gáz oldódása: halmazállapot változás gáz \rightarrow folyadék. Általában exoterm folyamat.

Hőmérséklet növelése: az egyensúly a hőemésztő irányba tolódik el \rightarrow deszorpció.

A hőmérséklet növelésével tehát a gázok oldhatósága általában csökken.

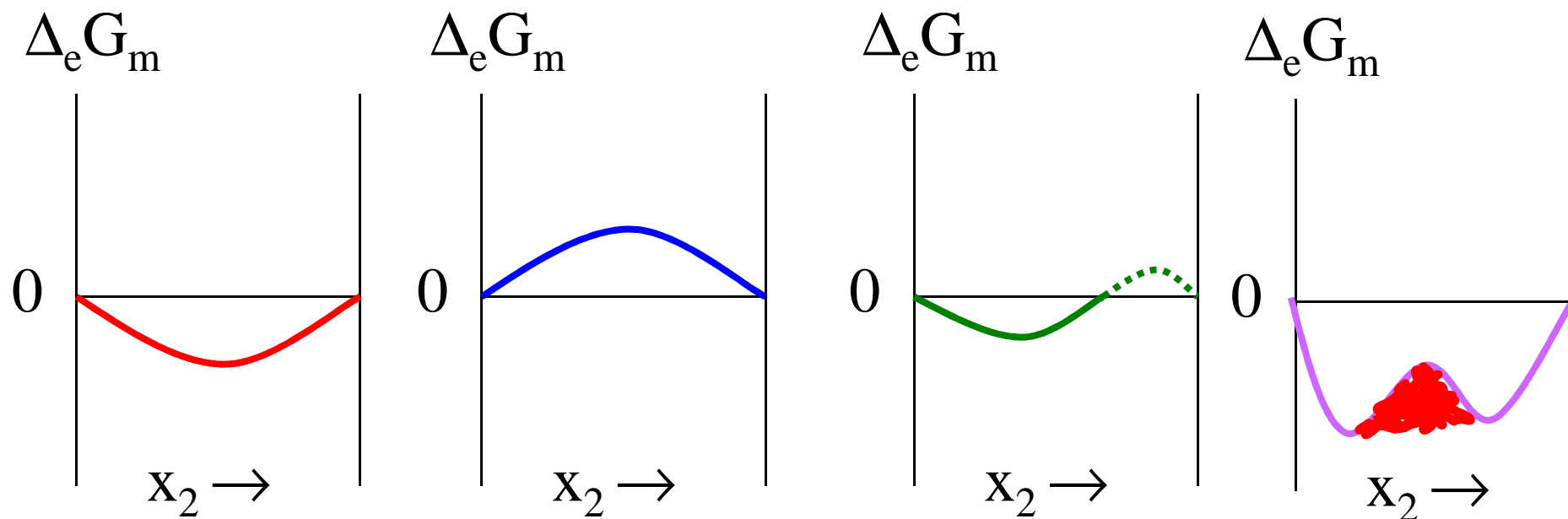
Elegyek termodinamikai stabilitása

A stabilitás szükséges, de nem elégséges feltétele a negatív elegyedési szabadentalpia.

Az alábbi ábra 4. diagramjának besatírozott részén az elegyedési szabadentalpia negatív, mégsem elegyedik a két komponens ebben az összetétel-tartományban.

Másik feltétel: Az elegyedési szabadentalpia az összetétel függvényében pozitív görbületű (alulról domború, felülről homorú) legyen.

A moláris elegyedési szabadentalpia függése az összetételtől



korlátlan
elegyedés

nincs
elegyedés

korlátozott
elegyedés

szételegye-
dés

A stabilitás feltételeit tehát matematikailag a következőképpen fogalmazhatjuk meg:

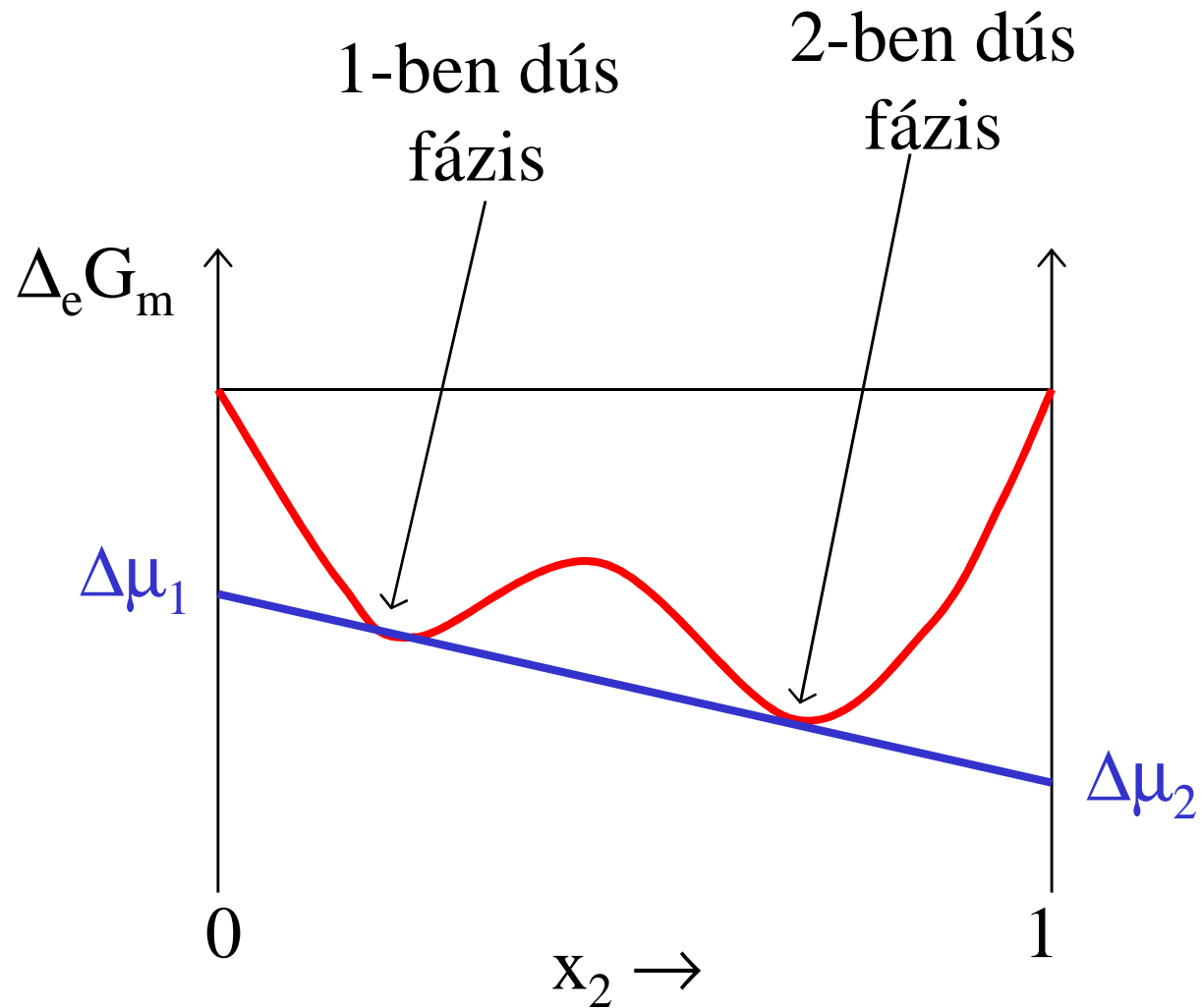
$$1. \quad \Delta_e G_m < 0 \qquad 2. \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta_e G_m}{\partial x^2} \right)_{T,p} > 0$$

Vizsgáljuk meg részletesebben a szételegyedést illusztráló 4. diagramot. Kémiai potenciál: parciális moláris szabadentalpia.

Elegyedési szabadentalpiából képzett parc. moláris mennyiség: kémiai potenciál változás elegyedés során: $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$.

Adott komponens kémiai potenciáljának ugyanakkorának kell lenni a két fázisban.

A szételegyedés illusztrálása

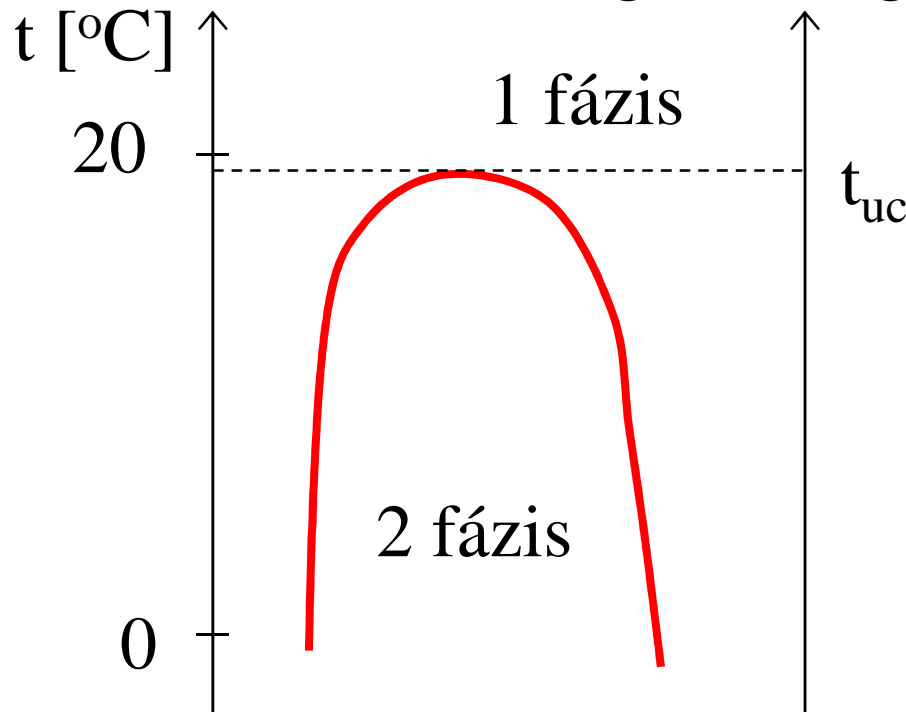


$\Delta\mu_1$ -nek ugyanakkorának kell lennie az 1-ben dús fázisban, mint a 2-ben dús fázisban. Ugyanez érvényes $\Delta\mu_2$ -re.

A két görbe közös érintője kimetszi a tengelyekből $\Delta\mu_1$ -et és $\Delta\mu_2$ -t (tengelymetszetek módszere).

Folyadék–folyadék fázisegyensúlyok

A kölcsönös oldhatóság a hőmérséklettől függ. A leggyakoribb az, hogy nő a hőmérséklet növelésével (a molekulák hőmozgása segíti a jobb elegyedést).

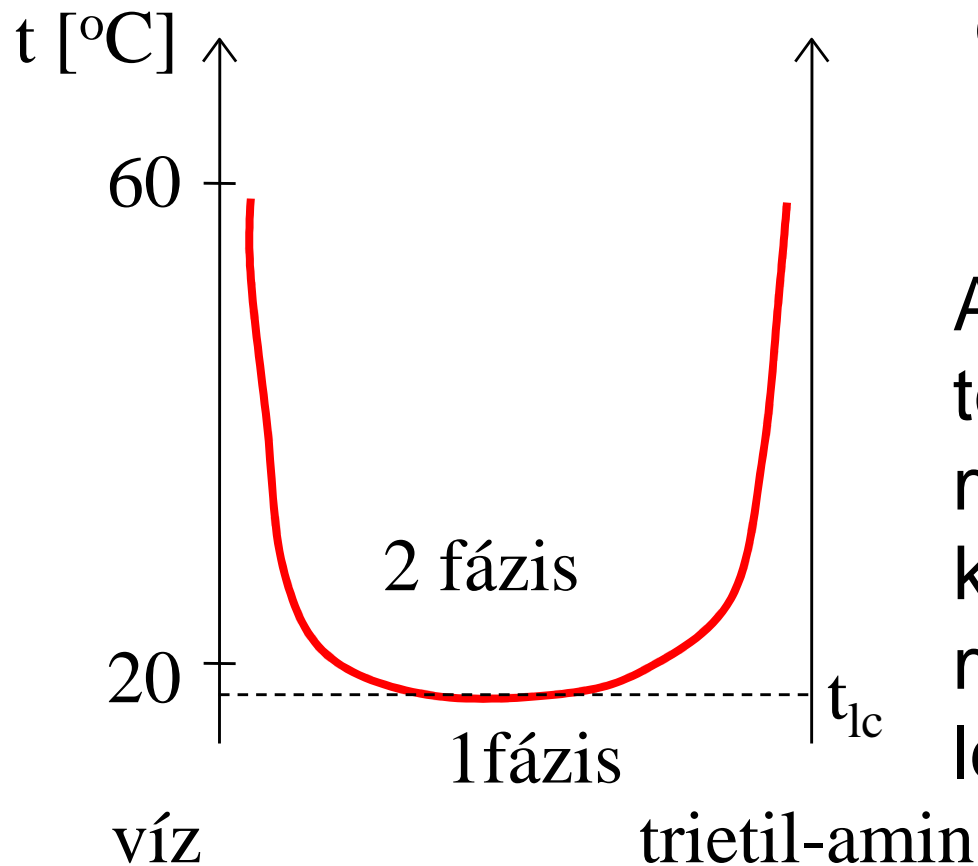


t_{uc} : felső kritikus
elegyedési
hőmérséklet
u: upper - felső

n-hexán

nitrobenzol

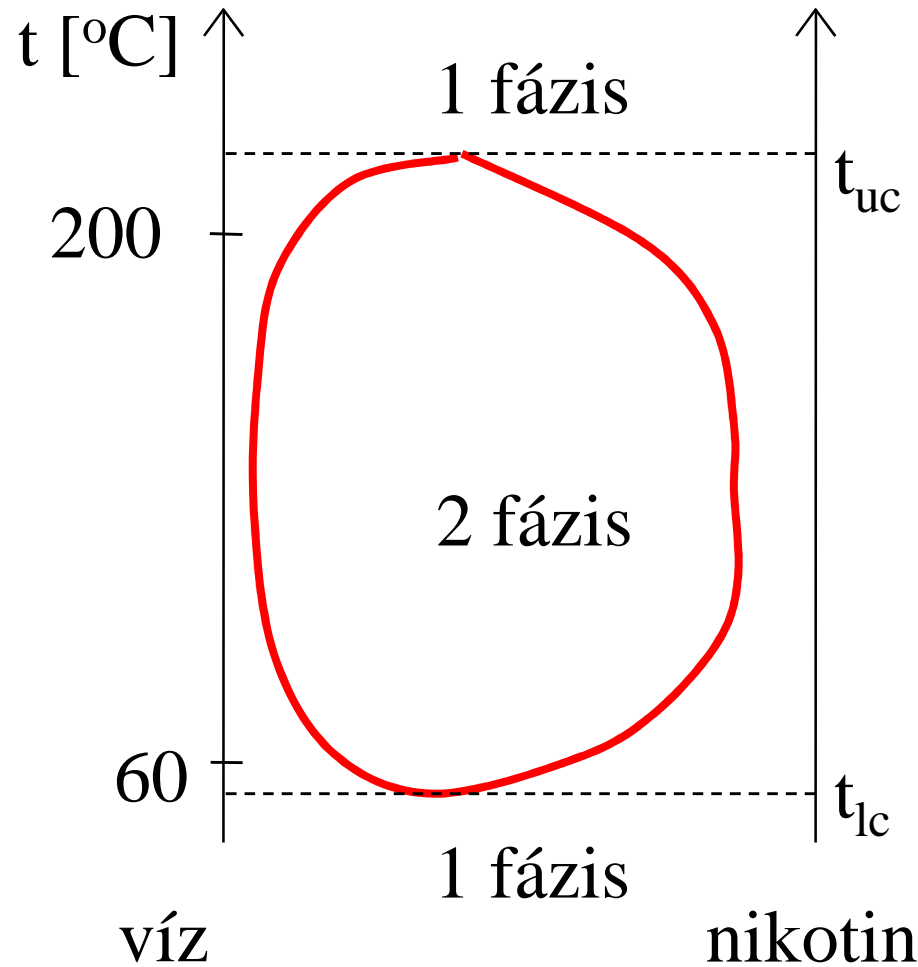
Néha előfordul, hogy a kölcsönös oldhatóság a hőmérséklet csökkenésével nő.



t_{lc} : alsó kritikus
elegyedési
hőmérséklet

l: lower - alsó
Alacsony hőmérsékle-
ten jobban elegyednek,
mert gyenge komplexet
képeznek, amelyek
magasabb hőmérsék-
leten elbomlanak.

Speciális eset, ha alsó és felső kritikus elegyedési hőmérséklet is van.



Alacsony t : gyenge komplexek

Magasabb t : felszakadnak

Még magasabb hőmérsékleten a hőmozgás újra homogenizálja a rendszert.

Megoszlási egyensúlyok

Azt az esetet tárgyaljuk, amikor az oldott anyag két, egymással nem elegyedő oldószerben is jelen van.

A termodinamikai egyensúly feltétele, hogy az oldott anyag kémiai potenciálja a két oldószerben megegyezzen.

$$\mu_i^B = \mu_i^A$$

A kémiai potenciált a következőképpen fejezzük ki:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Az aktivitást a koncentrációból származtatjuk: (oldat):

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{1 \text{ mol/dm}^3} \quad (\text{Lásd később: "Aktivitások és standard állapotok" c. fejezet.})$$

Ilyenkor a standard kémiai potenciál nemcsak a hőmérséklettől, hanem az oldószertől is függ.

Az egyensúly feltétele, hogy a megoszló komponens kémiai potenciálja egyenlő legyen a két fázisban:

$$\mu_i^{0B} + RT \ln a_i^B = \mu_i^{0A} + RT \ln a_i^A$$

A standard kémiai potenciálok az oldószertől és a hőmérséklettől függenek.

$$\ln a_i^B - \ln a_i^A = \frac{\mu_i^{0A} - \mu_i^{0B}}{RT}$$

$$\ln \frac{a_i^B}{a_i^A} = \frac{\mu_i^{0A} - \mu_i^{0B}}{RT}$$

A jobb oldalon szereplő mennyiségek adott oldószerpár esetén csak a hőmérséklettől függenek (azaz nem függenek az összetételtől).

$$\ln \frac{a_i^B}{a_i^A} = C \quad \text{azaz} \quad \frac{a_i^B}{a_i^A} = e^C = K$$

K: megoszlási állandó (adott oldószerek és oldott anyag esetén csak a hőmérséklettől függ).

Híg oldatok esetén (Henry-tartomány) az aktivitások hányadosa helyett a koncentrációk hányadosát írhatjuk.

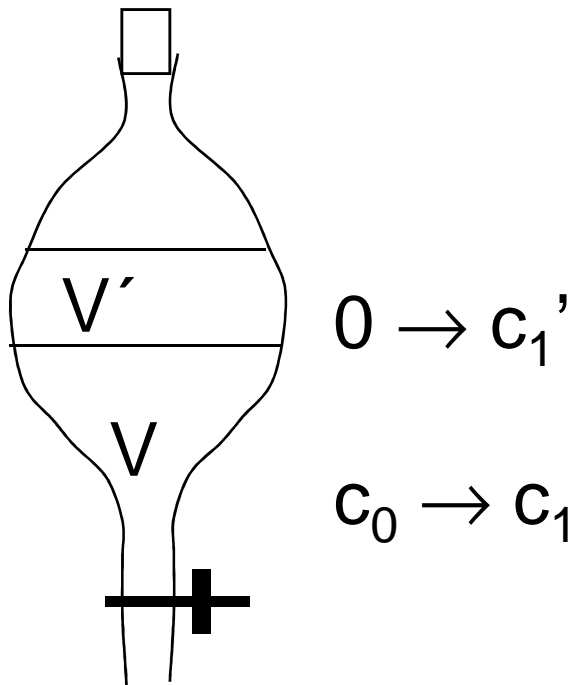
$$\frac{c_i^B}{c_i^A} = K_c \quad K_c: \text{megoszlási hányados}$$

Megoszláson alapuló műveletek

Iparban: extrakció

Laboratóriumban: kirázás

Kirázás hatásfokának számítása



Feltételezzük, hogy hígak az oldatok, és a térfogatuk nem változik a kirázás során. (A két oldószer egyáltalán nem oldódik egymásba.)

Anyagmérleg a kirázandó komponensre:

$$c_0 V = c_1 V + c_1' V' \quad \frac{c_1'}{c_1} = K_c$$

$$c_0 V = c_1 V + c_1 K_c V'$$

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{V}{V + K_c V'} = \frac{1}{1 + K_c \frac{V'}{V}} \quad \frac{K_c V'}{V} = Q \quad \text{Extrakciós tényező}$$

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{1}{1 + Q}$$

Ez a kifejezés azt adja meg, hányad részére csökken a koncentráció az anyalúgban egyszeri kirázás után.

A kirázást megismételve ugyanakkora térfogatú kirázószerrel:

$$c_1 V = c_2 V + c_2' V'$$

Az előbbihez hasonló levezetéssel: $\frac{c_2}{c_1} = \frac{1}{1+Q}$

Összeszorozva az első és második kirázásra kapott képletet:

$$\frac{c_2}{c_0} = \left(\frac{1}{1+Q} \right)^2$$

Ha N-szer rázunk ki ugyanakkora térfogatú oldószerrel:

$$\frac{c_N}{c_0} = \left(\frac{1}{1+Q} \right)^N$$

Adott mennyiségű oldószerrel hatékonyabb kirázást érhetünk el, ha az oldószert több lépésben, kisebb adagokban alkalmazzuk.

Háromszög-fázisdiagramok (csak emelt szintű vizsgán kérjük számon)

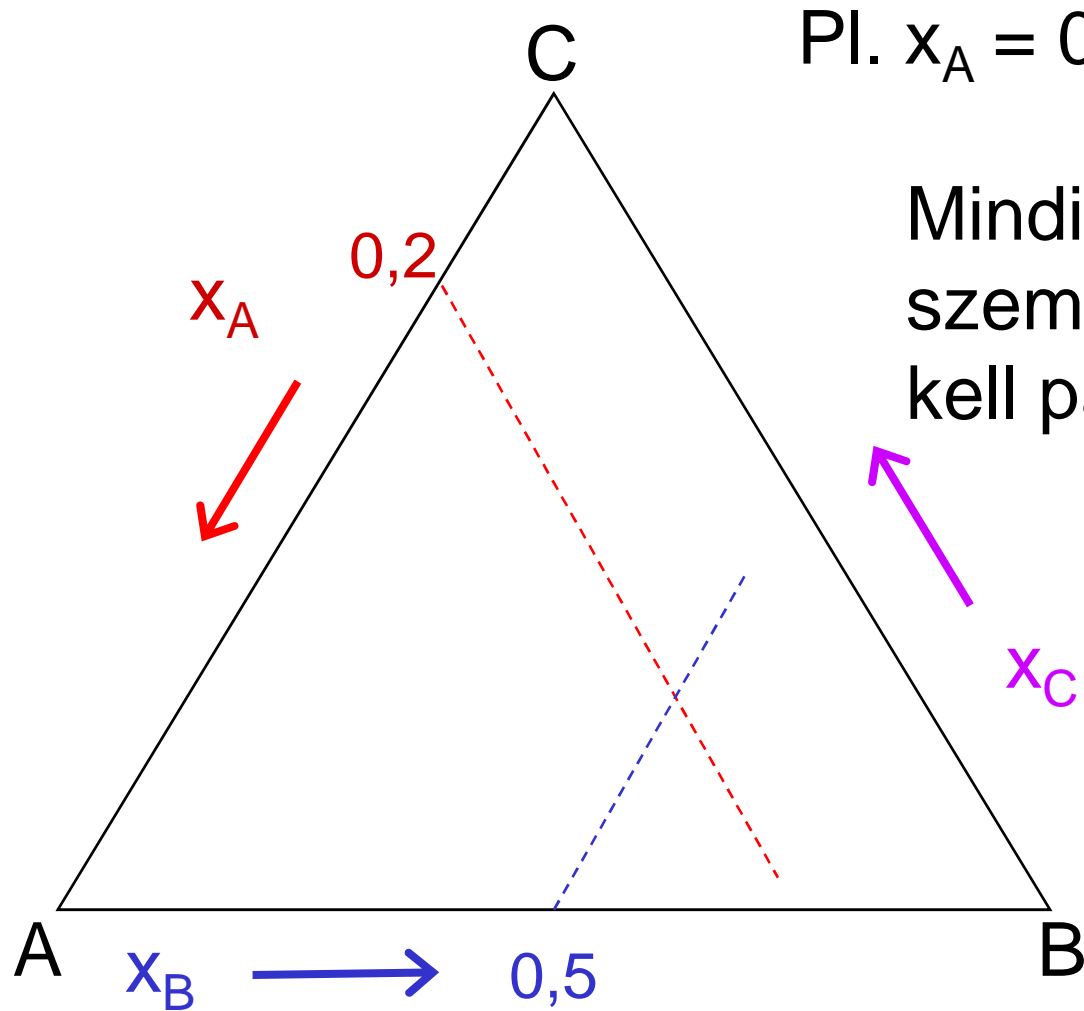
Általában 3 komponensű rendszerek oldhatósági viszonyainak tárgyalására használják.

Fázistörvény: $Sz = K - F + 2 = 5 - F$ - elérheti a 4-et.
 p -t és T -t állandónak tartva 2 szabadsági fok marad:
két komponens móltörtje ($x_C = 1 - x_A - x_B$).

Egy egyenlőoldalú háromszög alkalmas a teljes összetétel-tartomány megadására.



Össztétel ábrázolása a háromszög-diagramon



Pl. $x_A = 0,2, \quad x_B = 0,5$

Mindig a csúccsal szemben lévő oldallal kell párhuzamost húzni.

A keresett pont a két szaggatott egyenes metszéspontja

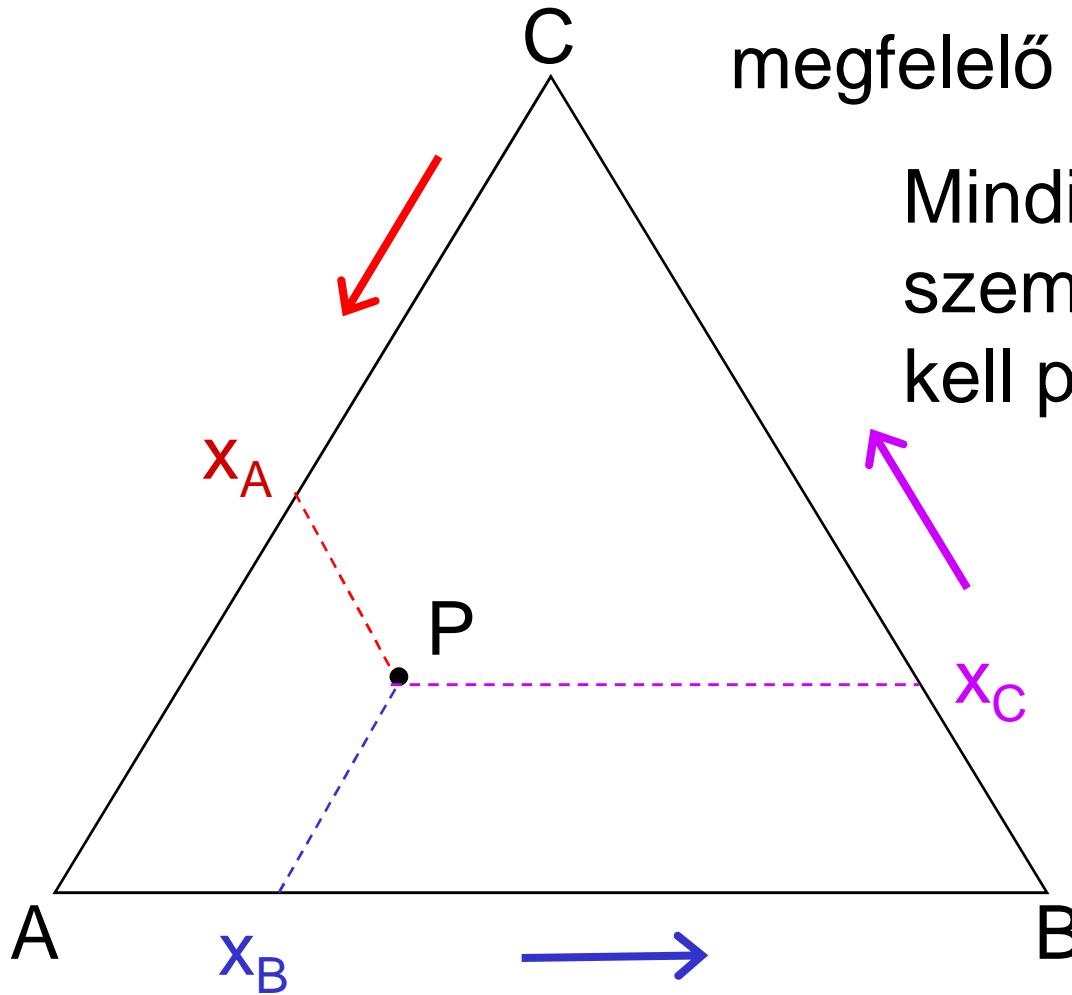


Össztétel leolvasása a háromszög-diagramról

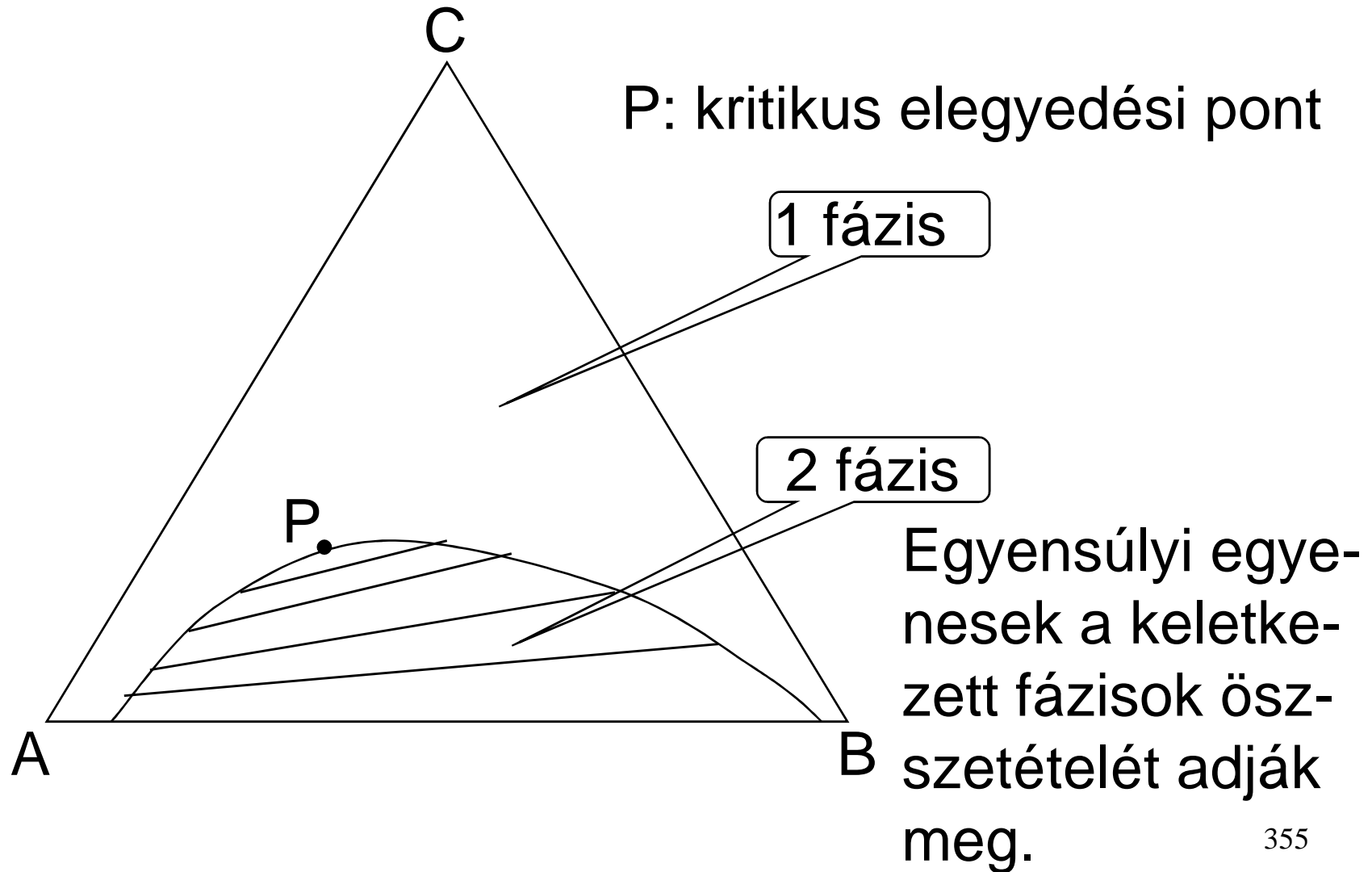
Pl. olvassuk le a P pontnak megfelelő összetételt.

Mindig a csúccsal szemben lévő oldallal kell párhuzamost húzni.

Ahol a szaggatott egyenesek metszik a tengelyeket, leolvassuk a móltörteket.

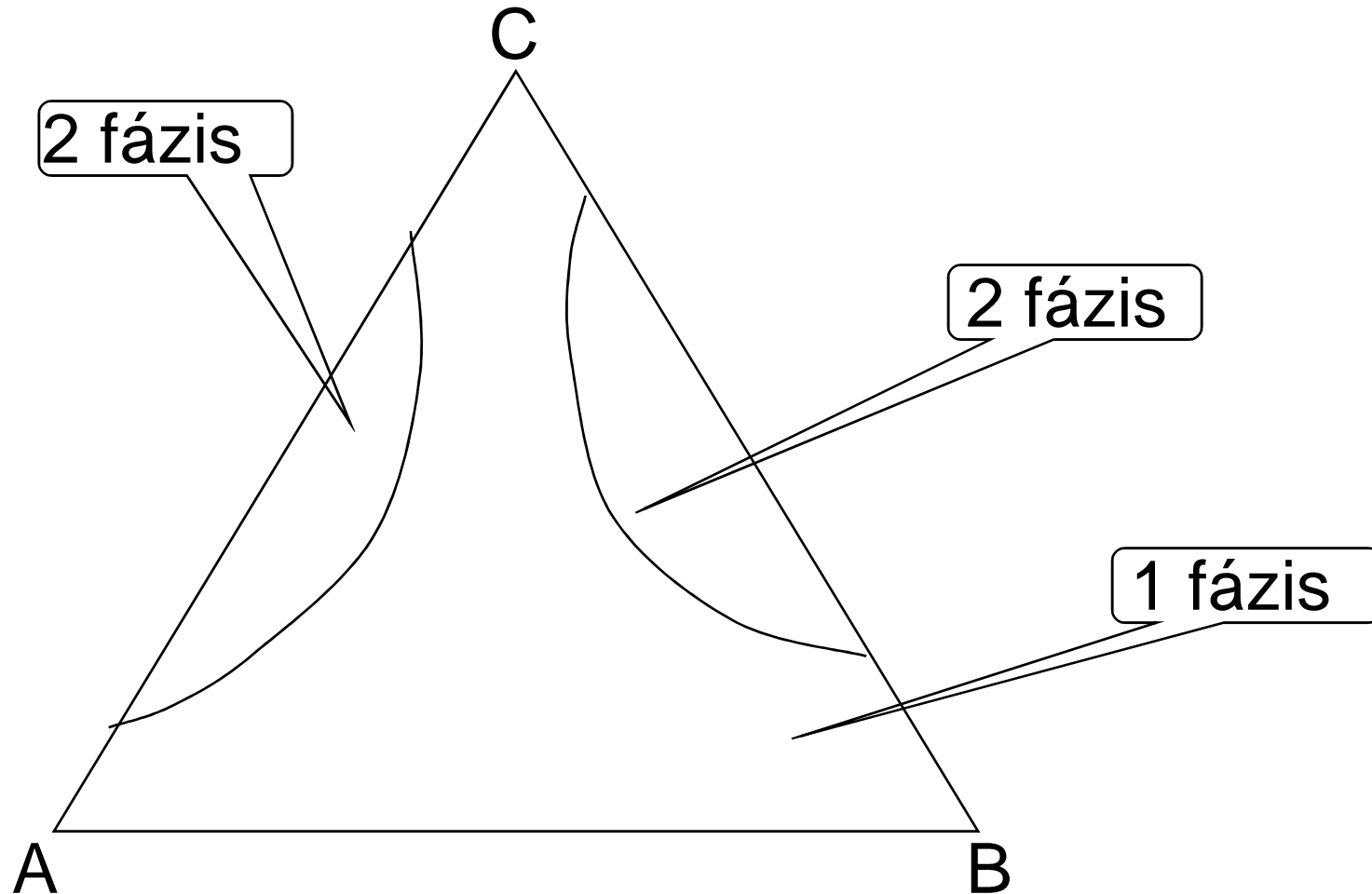


A – B korlátozottan elegyedik, de mindkettő korlátlanul elegyedik C-vel.



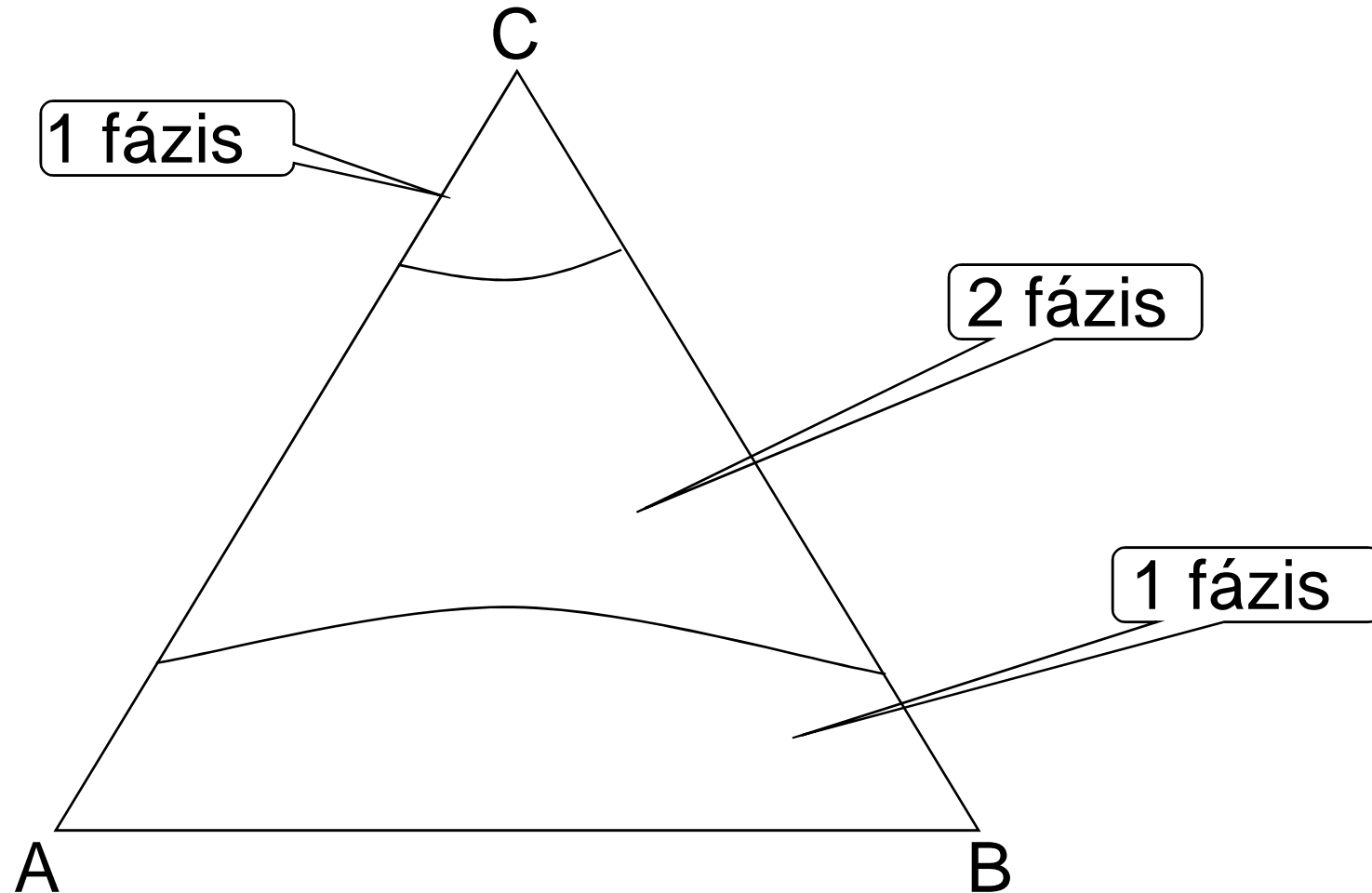
A – B korlátlanul elegyednek, de mindkettő korlátozottan elegyednek C-vel.

a)



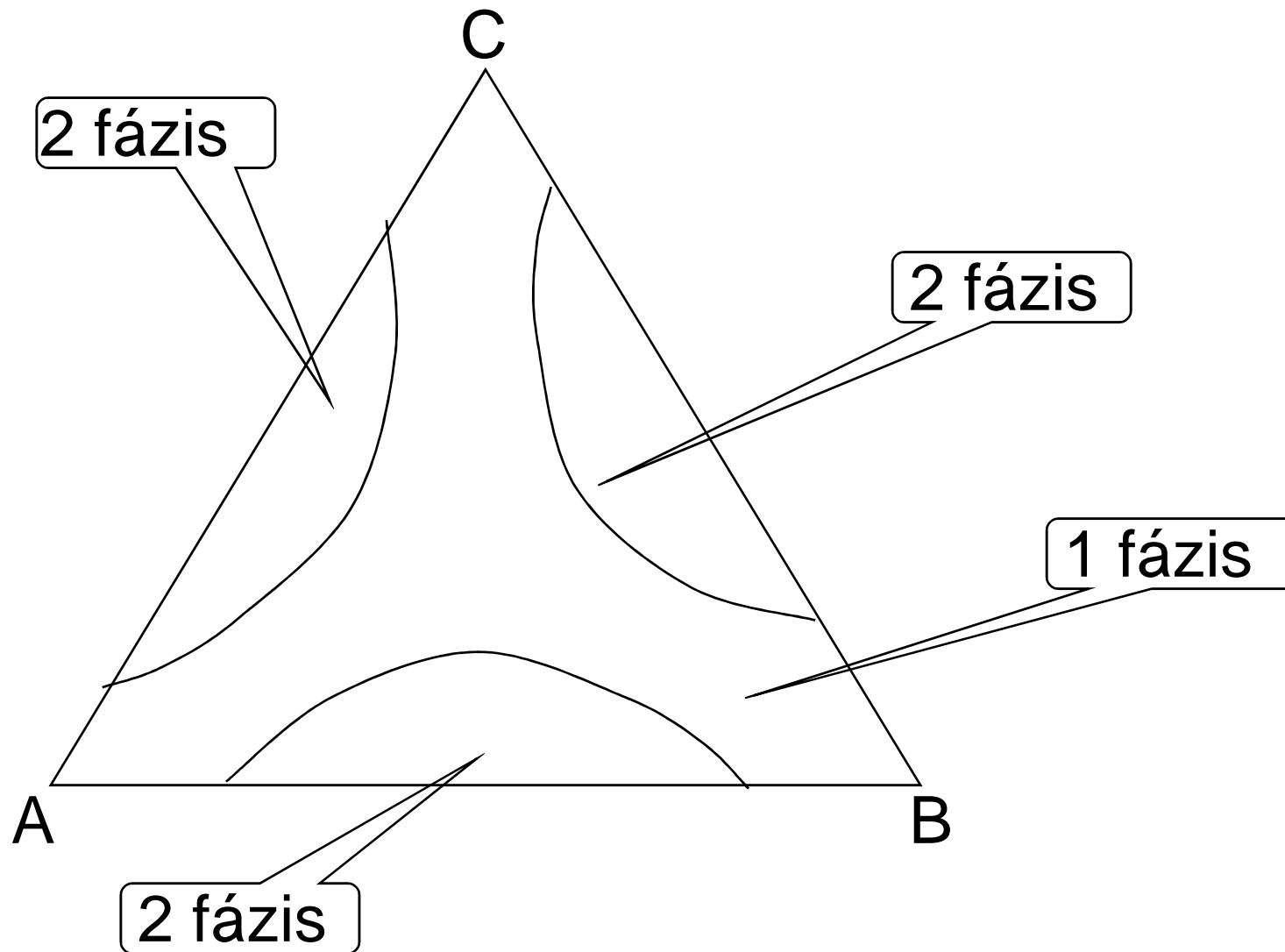
A – B korlátlanul elegyedik, de mindkettő korlátozottan elegyedik C-vel.

b)



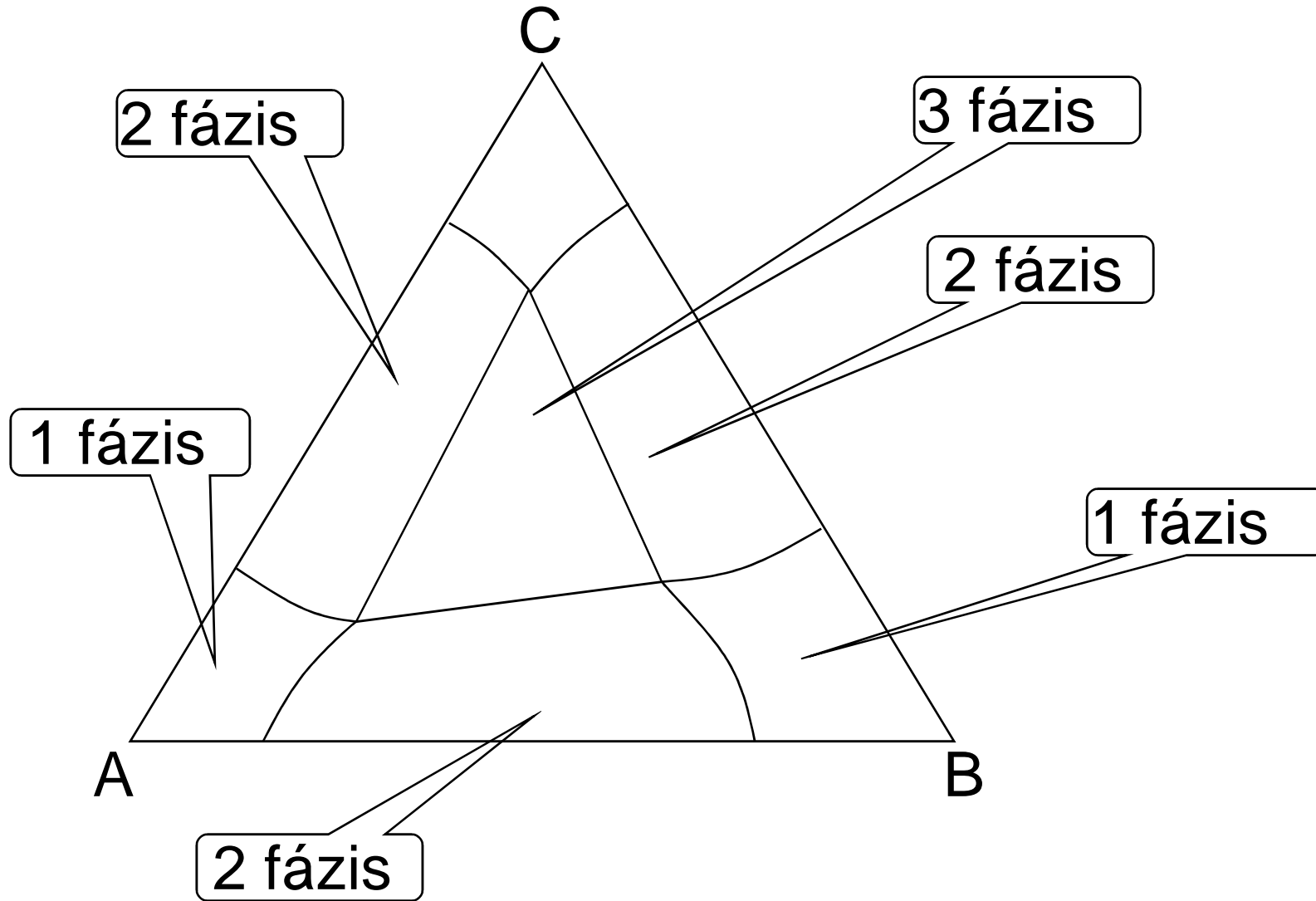
Mindhárom komponens korlátozottan elegyedik

a)



Mindhárom komponens korlátozottan elegyedik

b)

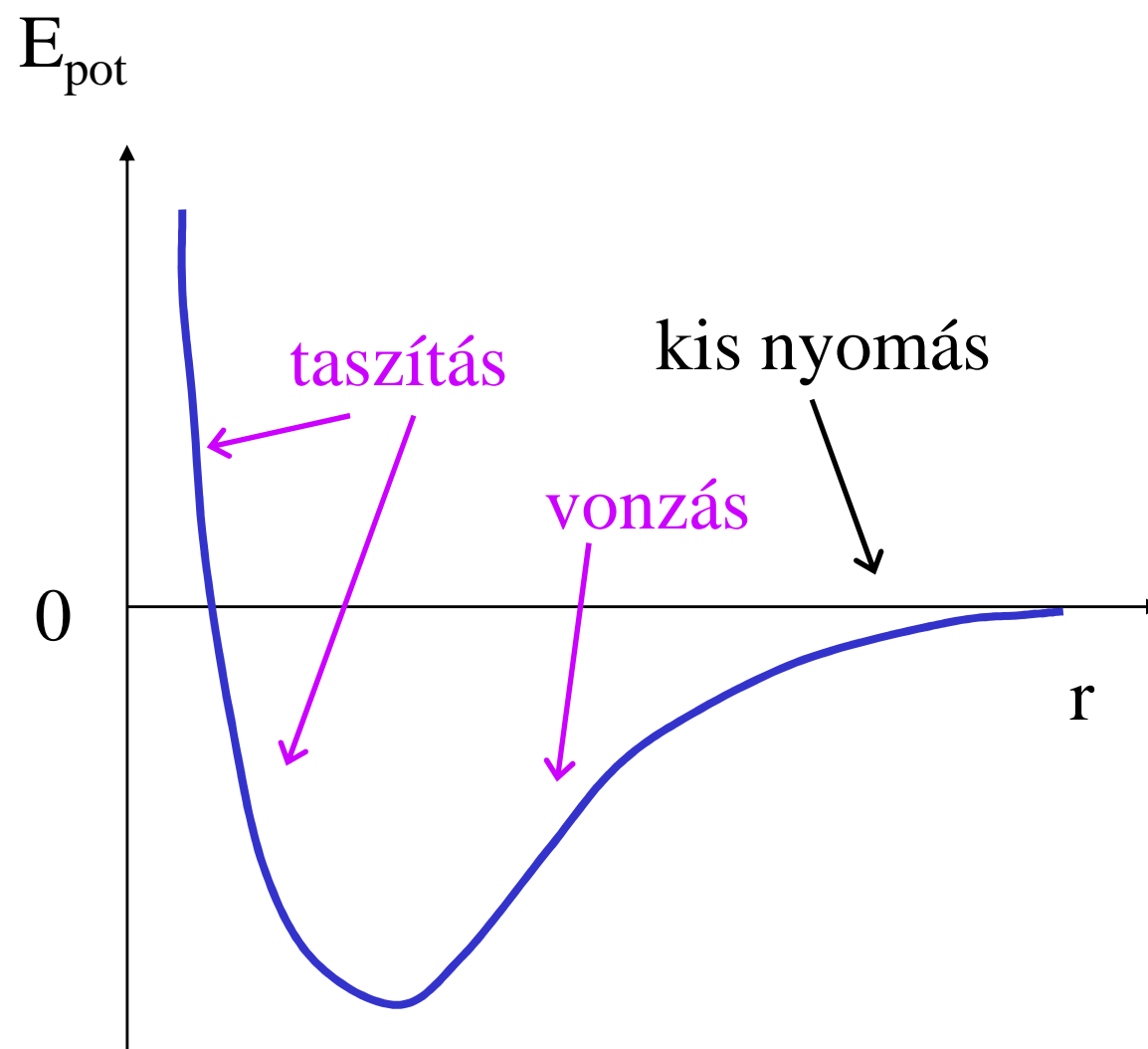


Reális gázok állapotegyenlete (Az első két dia kivételével csak emelt szintű vizsgán kérjük számon)

Tökéletes gáz:

1. Nincs a molekulák között kölcsönhatás (a kölcsönhatás potenciális energiája 0).
2. A molekulák pontszerűek, nincs saját térkitöltésük.

Két molekula közötti potenciális energia a távolság függvényében



A van der Waals állapotegyenlet

Van der Waals a tökéletes gáztörvényt módosította két konstanssal. Ezek figyelembe veszik a molekulák saját térkitöltését és a (vonzó) kölcsönhatásokat.

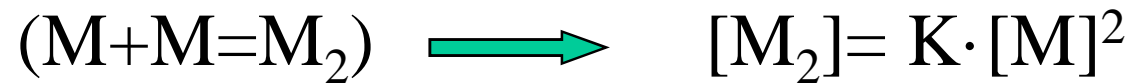
Tökéletes gáz:
$$p = \frac{RT}{V_m}$$

A molekulák saját térkitöltése miatt kisebb lesz a mozgás számára rendelkezésre álló térfogat: negatív korrekció V_m mellett.

$$p = \frac{RT}{V_m - b}$$



A vonzó erők következtében időlegesen molekulapárok képződnek (ami a nyomást csökkenti). Ha ezt egyensúlyi reakciónak tekintjük:



A nyomáscsökkenés mértéke tehát a koncentráció négyzetével arányos. A koncentráció a móltérfogat reciproka.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{Átrendezve:}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT \quad V_m = V/n$$



$$\left(p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) \cdot \left(\frac{V}{n} - b \right) = R \cdot T$$

$$\left(p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

V-ben harmadfokú.

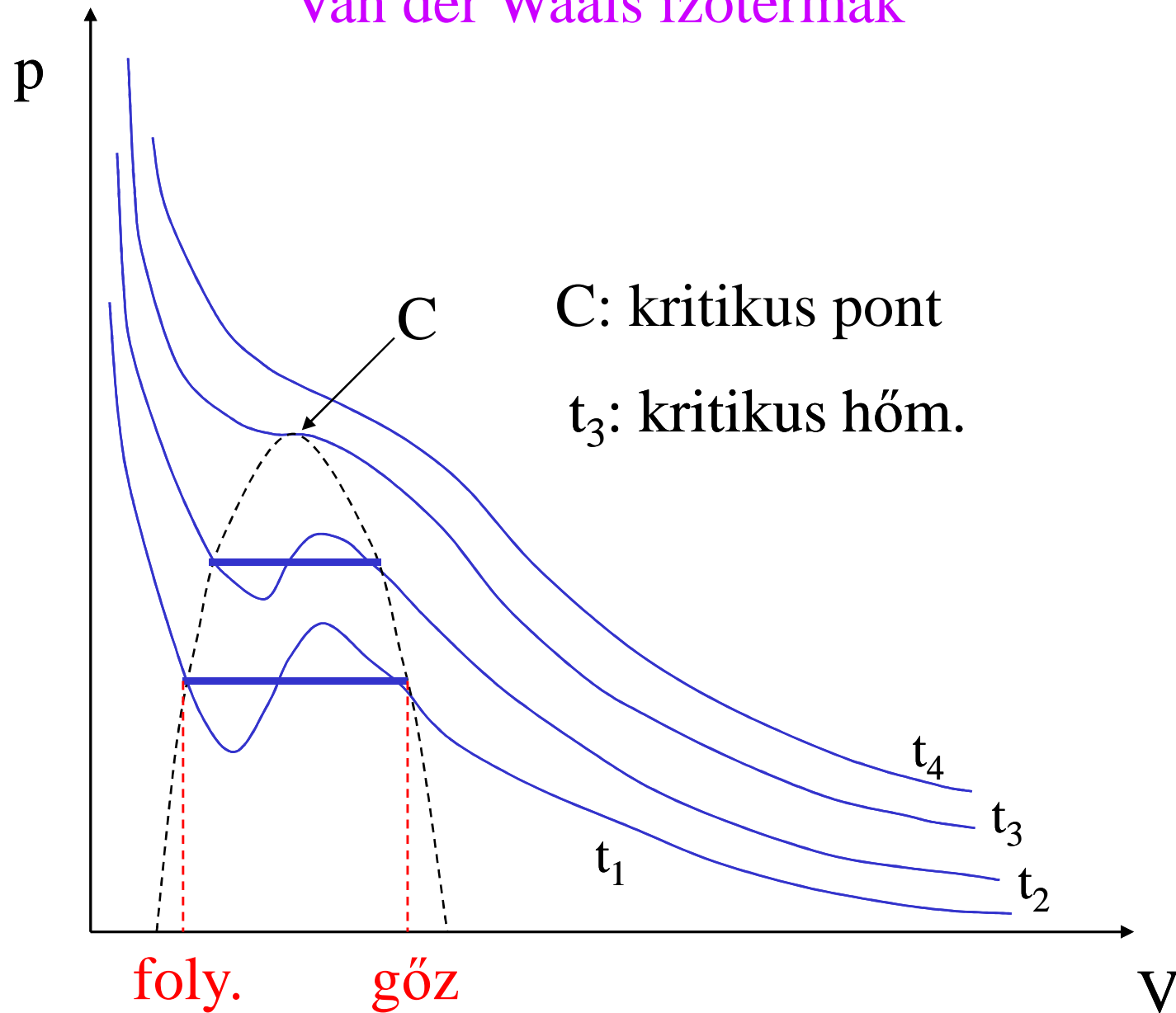
Van olyan nyomás, amelyhez három különböző térfogat tartozik.

Izotermáknak maximuma és minimuma lehet.

Ennek nincs fizikai realitása.



Van der Waals izotermák



Előnye: csak két konstans tartalmaz,
egyszerűen kezelhető.

Hátránya: nem elég pontos.



Viriál állapotegyenlet

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots$$

második harmadik negyedik
viriál-
koefficiens

Lényegében egy, a koncentráció ($1/V_m$) függvényében felírt hatványsor. $V_m = V/n$ helyettesítéssel:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{n \cdot B(T)}{V} + \frac{n^2 \cdot C(T)}{V^2} + \frac{n^3 \cdot D(T)}{V^3} + \dots$$



A megfelelő állapotok tétele

Az eltérést tökéletesgáz-törvénytől a kompresszibilitási tényezővel fejezzük ki:

$$z = \frac{pV_m}{RT}$$

$z = 1$ → tökéletes gáz

$z > 1$ → kevésbé összenyomható - taszító erők dominálnak.
nagy nyomásokon, ill. magas hőmérsékleten

$z < 1$ → jobban összenyomható - vonzó erők dominálnak.
közepes nyomáson, alacsony hőmérsékleten

$$z = z(p, T, \text{ anyagi minőség})$$

A reális gázok viselkedését nagymértékben hasonlónak találjuk, ha sajátságait nem a közönséges állapotjelzők, hanem az ún. redukált állapotjelzők függvényében vizsgáljuk.

$$\pi = \frac{p}{p_K} \quad \vartheta = \frac{T}{T_K} \quad \varphi = \frac{V_m}{V_K}$$

redukált nyomás

redukált hőmérséklet

redukált térfogat

Megfelelő állapotok tétele: ha két különböző gáz két redukált állapotjelzője megegyezik, akkor a harmadik is.

Pl. ha $\pi_A = \pi_B$ és $v_A = v_B$, akkor $\varphi_A = \varphi_B$

Ekkor a két gáz “megfelelő állapotban” van.

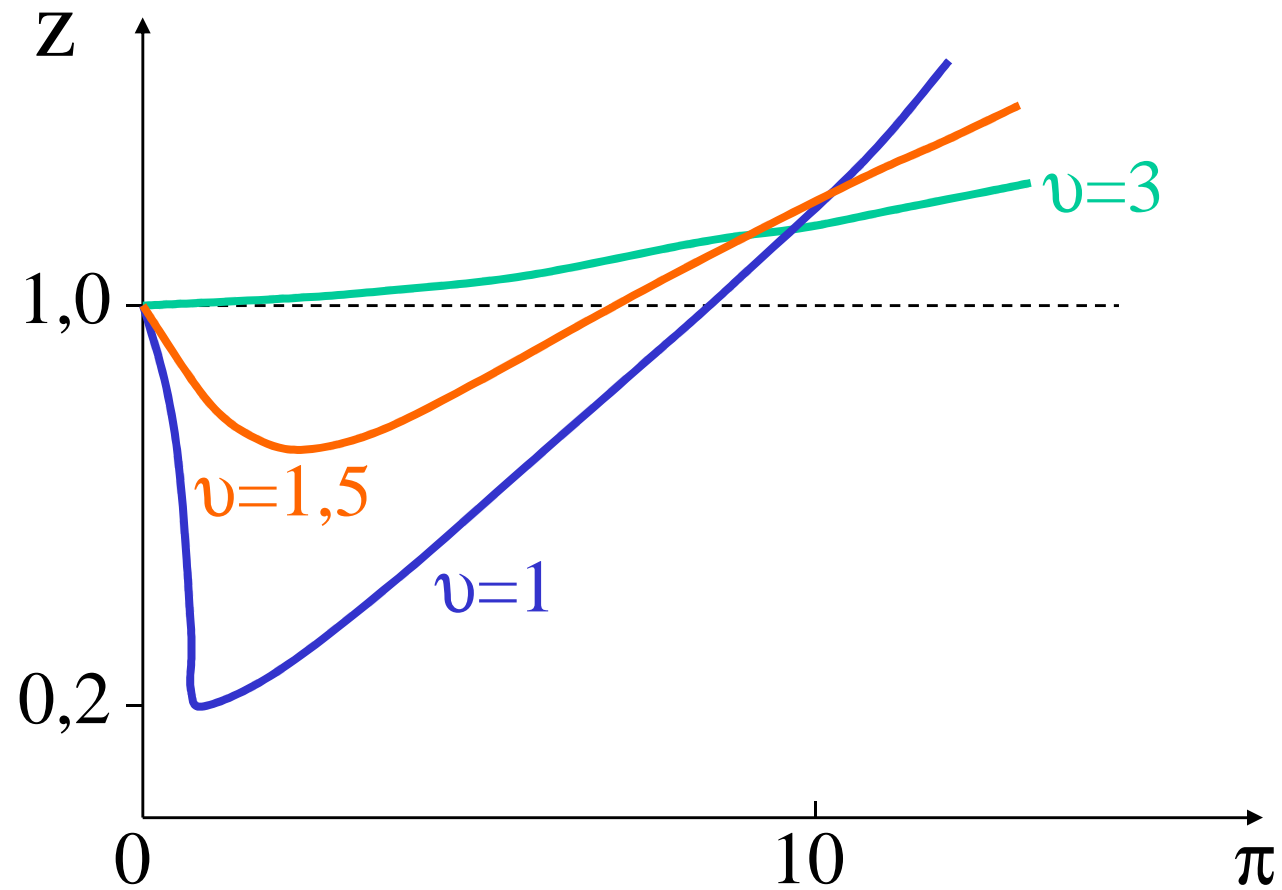
Kompresszibilitási tényezőjük is közel azonos.

Ha két gáz redukált hőmérséklete és redukált nyomása megegyezik (vagyis megfelelő állapotban vannak), akkor a kompresszibilitási tényezőjük is megegyezik.

(Ha $\pi_A = \pi_B$ és $v_A = v_B$, akkor $z_A = z_B$)

Ez nem szigorú természeti törvény, inkább egy jól használható empirikus szabály.

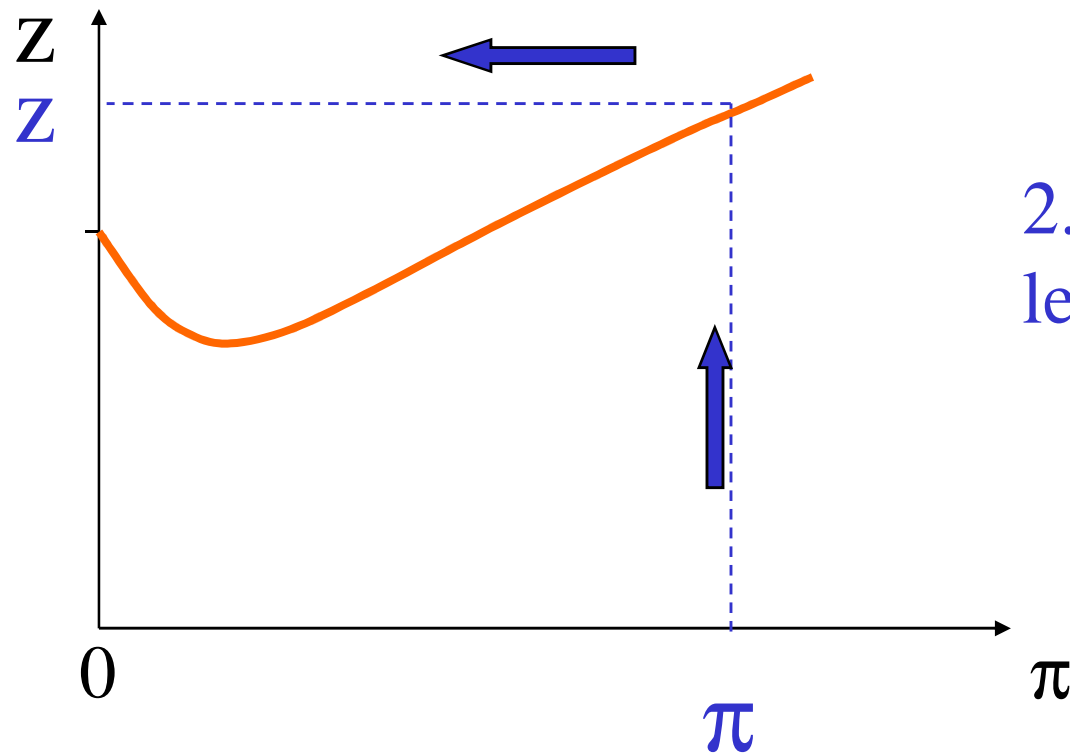
Szerkeszthetünk tehát egy általánosított redukált kompresszi-
bilitási diagramot.



Minden görbe $\pi=0$ -nál $z=1$ -be fut be (tökéletes gáz).

Kétféle feladat:

A) V_m meghatározása p és T ismeretében



1. $\upsilon = T/T_K$, kiválasztjuk a megfelelő izotermát.

2. $\pi = p/p_K$ -nál leolvassuk z -t

$$3. \quad V_m = \frac{zRT}{p}$$

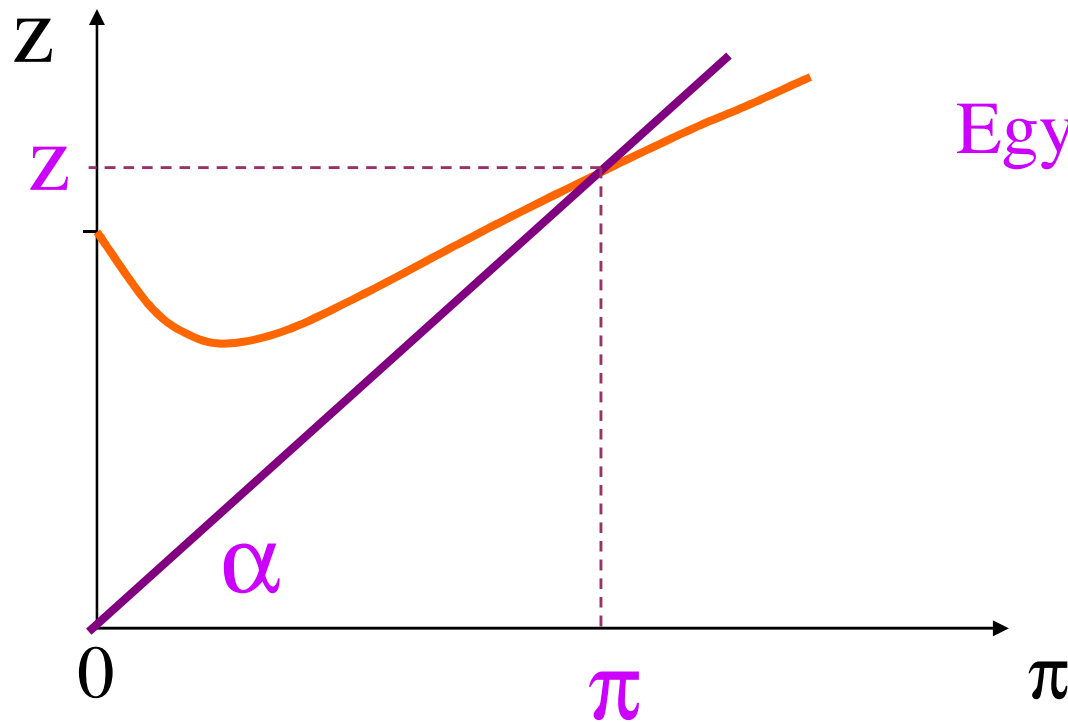
B) p meghatározása V_m és T ismeretében

P és z is ismeretlen.

$$z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_K V_m}{RT} \cdot \pi$$

Egyenes egyenlete

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{p_K V_m}{RT}$$



Ahol az egyenes metszi a megfelelő izotermát, leolvassuk z -t és π -t.

$$p = p_K \cdot \pi \quad \text{vagy} \quad p = \frac{zRT}{V_m}$$

Gázok entalpiája (csak emelt szintű vizsgán kérjük számon – kivéve ezt, a legelső diát)

Hőmérsékletfüggés: $\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$

C_{mp} függvények légköri (1 bar) nyomáson

Nyomásfüggés:

Tökéletes gáz entalpiája nem függ a nyomástól

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$\Delta U = 0$ (nincs kölcsönhatás)
 $\Delta(pV) = 0$ (Boyle-Mariotte törv miatt)

Reális gázokban mindkét tag eltérhet 0-tól.

Entalpia nyomásfüggése állandó hőmérsékleten:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

Integráljuk állandó hőmérsékleten p^0 (standard) nyomású tökéletes gázállapottól p nyomásig.

$$H_m - H_m^0 = \int_{p^0}^p \left[V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

Tökéletes gáz esetében az integrál nulla. Reális gáz:

$$V_m = z \frac{RT}{p} \quad \text{Fejtsük ki először} \quad \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p - t$$



R és p kihozható a differenciálás jele elé.

Szorzatfüggvény deriváltja:

$$(uv)' = u'v + uv'$$
$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \frac{\partial}{\partial T} (T \cdot z) = \frac{R}{p} \left[z + T \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p \right]$$

Az integrandusz:

$$\underline{V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p} = \frac{zRT}{p} - \frac{RT}{p} \left[z + T \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p \right] = \underline{-\frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p}$$

Ezt kell integrálni p^0 -tól p -ig



$$H_m - H_m^0 = -RT^2 \int_{p^0}^p \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p}$$

(-T)-vel osztjuk mindkét oldalt

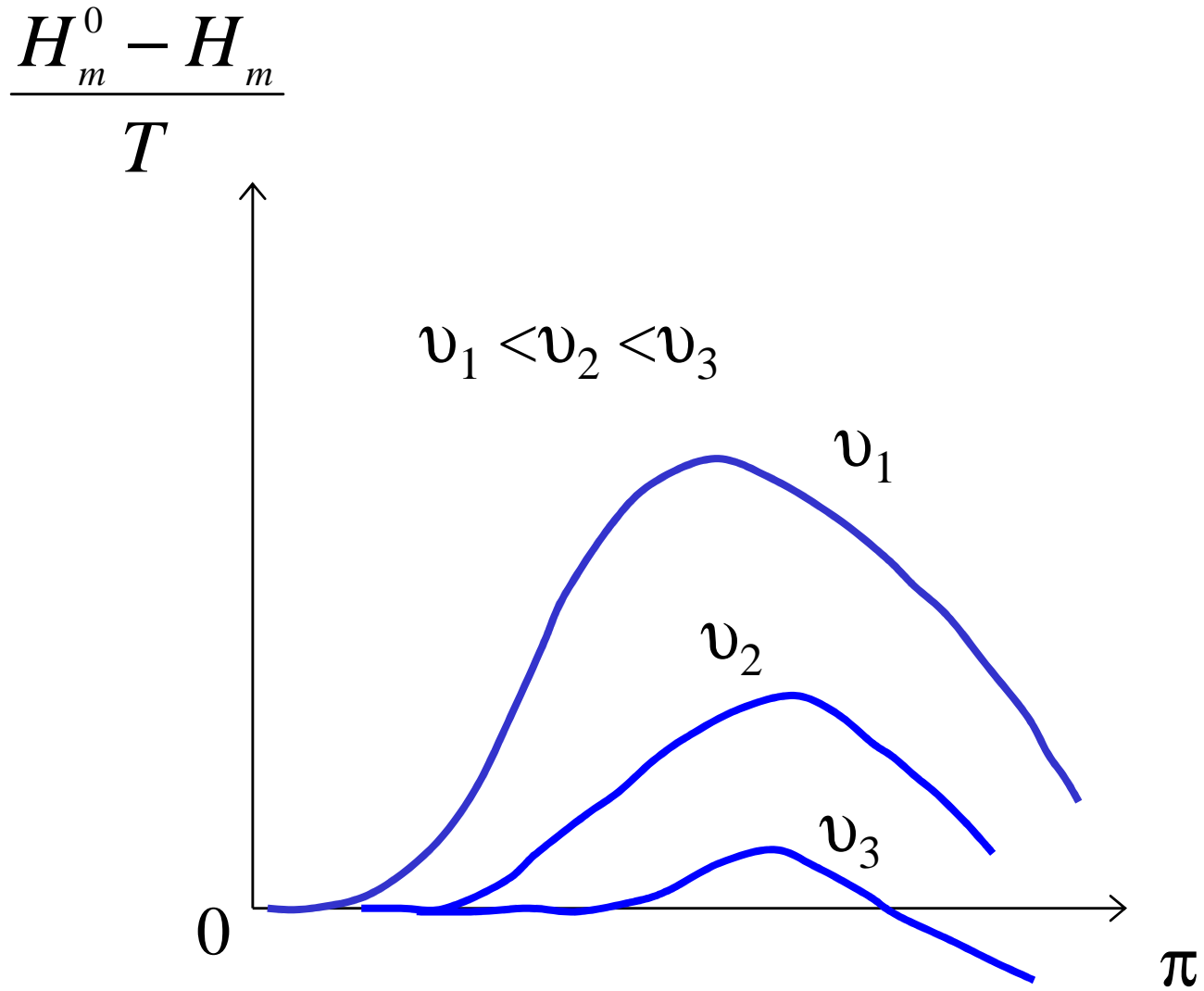
$$\frac{H_m^0 - H_m}{T} = RT \int_{p^0}^p \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p}$$

$z = z(T,p)$, grafikusan vagy numerikusan oldható meg

Az általánosított kompresszibilitási diagram alapján egy minden gázra érvényes entalpia-diagramot szerkeszthetünk.



Általánosított entalpiadiagram

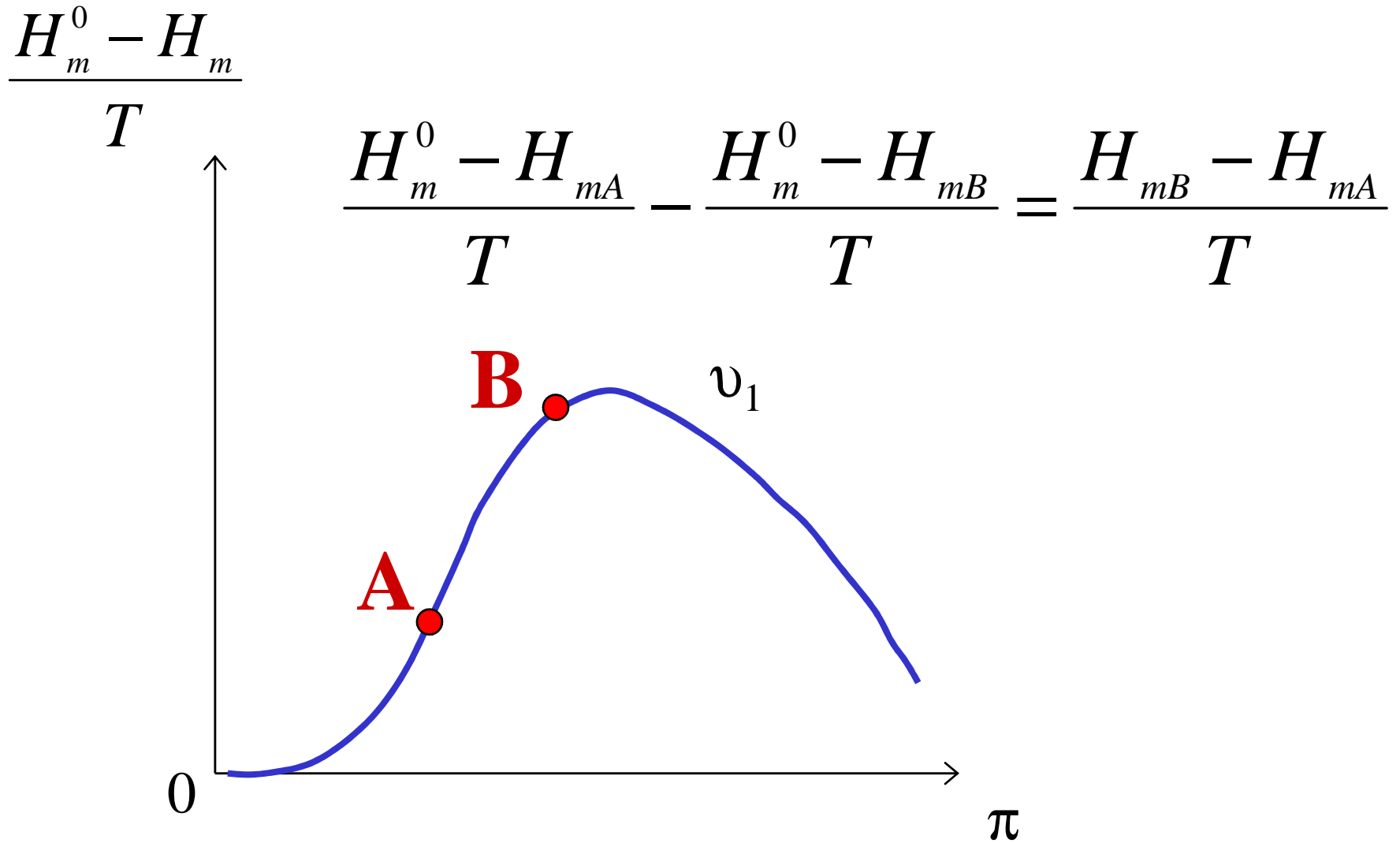


Nem túl magas hőmérsékleten a görbéknek maximuma van
(Az entalpiának minimuma van)

Ok: Belső energia csökken a nyomás növekedésével
 pV_m szorzat először csökken, majd nagyobb nyomásokon
nő (lásd kompresszibilitási diagram).



Entalpiaváltozás számítása



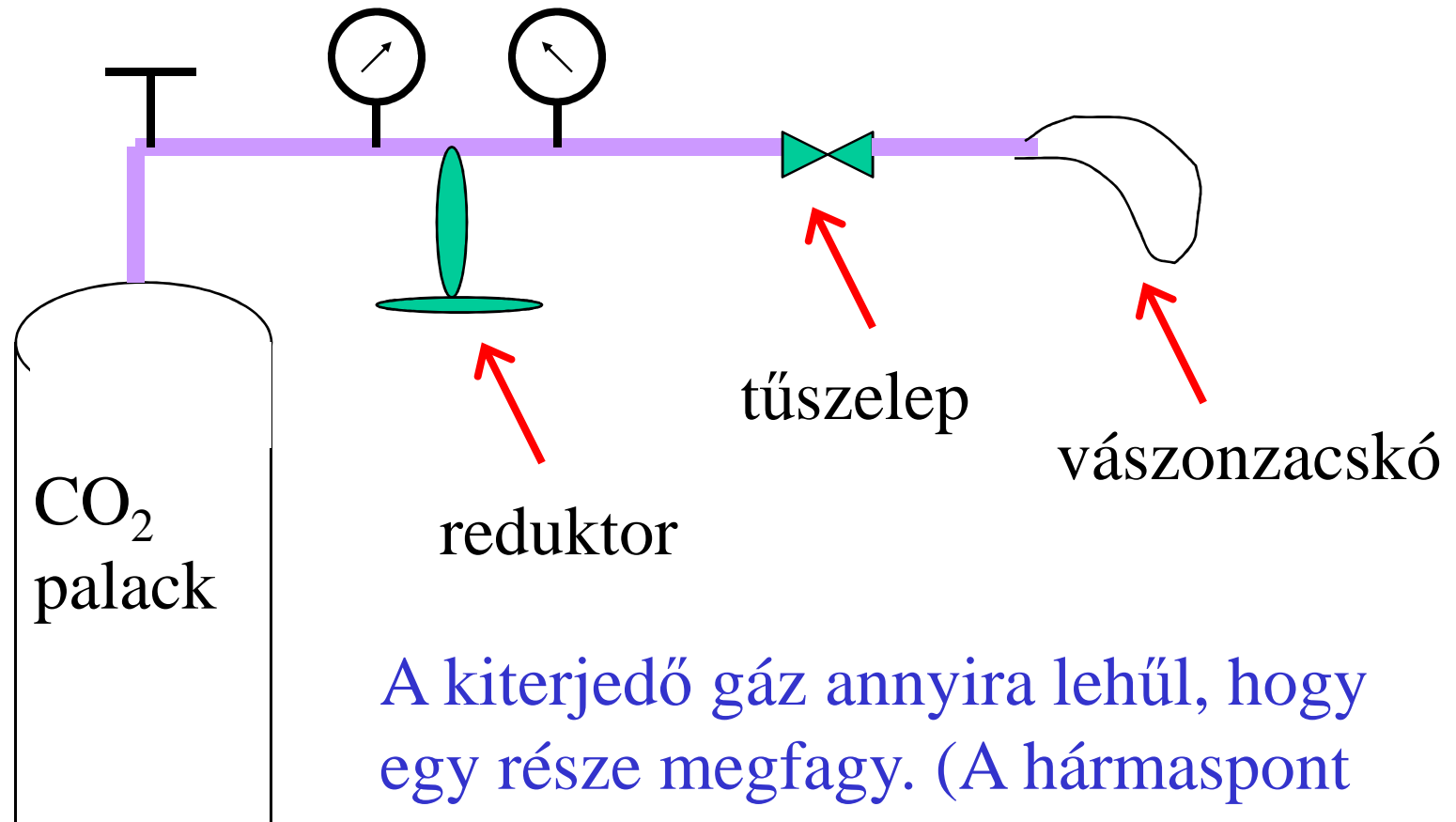
A Joule-Thomson hatás

Az iparban gyakori, hogy fojtáson át terjesztünk ki gázokat.

Pl. vegyipari üzemben nagynyomású vízgőz-hálózat. A felhasználás helyén csökkentjük le a nyomást a kívánt mértékre.

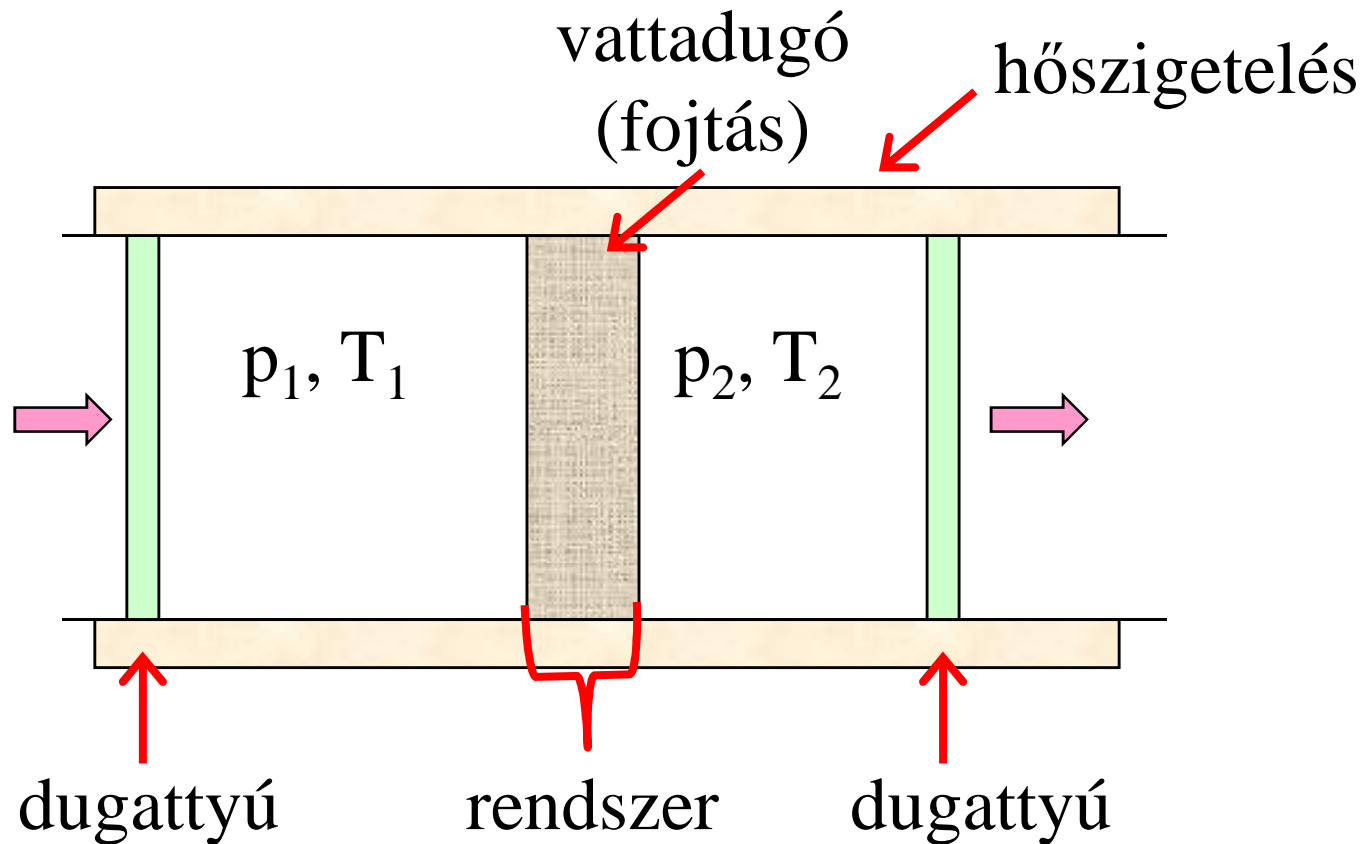
Ha nagynyomású gázokat fojtáson át adiabatikusan kiterjesztünk, akkor változik a hőmérséklet, leggyakrabban lehűlést figyelhetünk meg. (Gázok cseppfolyósításának ez az alapja.)

Szárazjég készítése laboratóriumi körülmények között



A kiterjedő gáz annyira lehűl, hogy egy része megfagy. (A hármaspont nyomása nagyobb a légkörinél, ezért légköri nyomáson folyadék-állapotban nem létezik.)

Joule és Thomson kísérlete



Kétféleképpen tárgyaljuk az adiabatikus fojtásos kiterjedést:

1. A fojtásra mint nyitott rendszerre írjuk fel az I főtételt.
2. A teljes gázmennyiséget és a fojtást együtt zárt rendszernek tekintjük.

1. Nyitott rendszer energiamérlege:

$$\Delta U = Q + W + H_{be} - H_{ki}$$

Itt ΔU a rendszer (fojtás) belsőenergia-változása

Stacionárius: $\Delta U = 0$

Adiabatikus: $Q = 0$

Nincs munkavégzés a fojtáson: $W = 0$

$H_{ki} = H_{be} \rightarrow \Delta H = 0$

Itt ΔH a fojtáson áthaladó gáz entalpia-változása

2. Zárt rendszer

Kezdeti állapot: a teljes gázmennyiség a fojtástól balra van.

Végállapot: a teljes gázmennyiség a fojtástól jobbra van.

Első főtétel: $\Delta U = Q + W$, $W = 0$ (adiabatikus)

A munkavégzés: $W = p_1 A_1 \ell_1 - p_2 A_2 \ell_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$

A_1 a bal -, A_2 a jobboldali dugattyú felülete

ℓ_1 a bal -, ℓ_2 a jobboldali dugattyú teljes elmozdulása

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \quad H_2 = H_1 \quad \longrightarrow \quad \boxed{\Delta H = 0}$$

Mindkét esetben ugyanarra az eredményre jutottunk.

Ha egy gáz fojtáson át adiabatikusan kiterjed, entalpiája nem változik („izentalpiás” folyamat).

Hogyan változik a hőmérséklet?

Tökéletes gáz esetén nem változik. (Az entalpia csak a hőmérséklettől függ, ha H állandó, T sem változik.)

Reális gáz: Joule-Thomson koefficiens:

$$\mu_{JT} = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

A következő két dia tartalmát csak emelt szintű vizsgán kérjük számon

Határozzuk meg a Joule-Thomson koefficiens kapcsolatát a reális gáz mérhető paramétereivel.

Tekintsük az entalpiát a hőmérséklet és nyomás függvényének

$$H = H(T, p) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$
$$dH = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$



$$C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0 \qquad C_p dT = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\underline{\mu_{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{- \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\underline{C_p}}$$

← tökéletes gáz esetén 0

Az entalpia nyomásfüggése:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\mu_{JT} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p}$$



μ_{JT} lehet pozitív, nulla és negatív

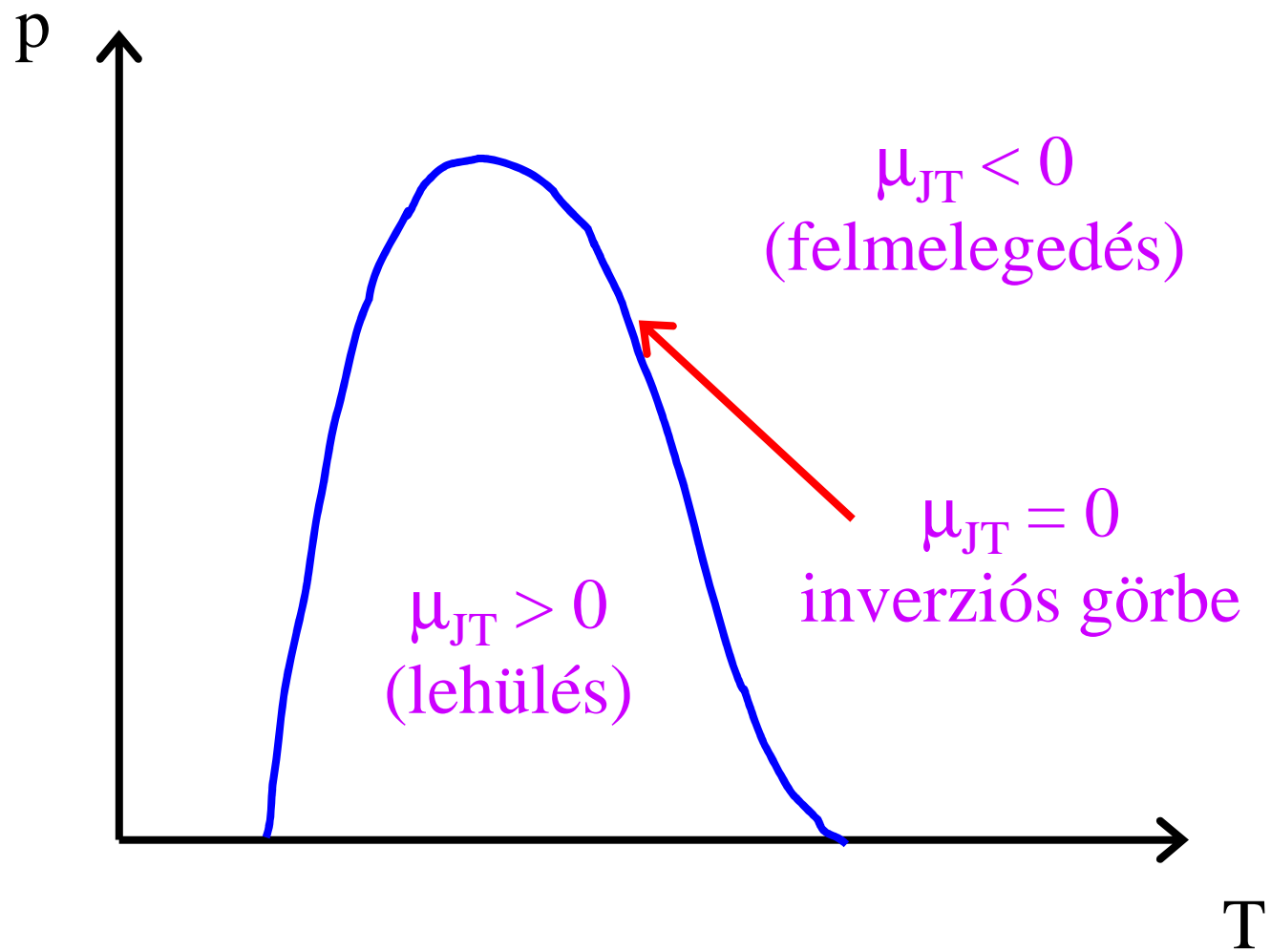
$\mu_{JT} > 0$: a gáz lehűl (dp mindig negatív)

$\mu_{JT} < 0$: a gáz felmelegszik

$\mu_{JT} = 0$: a hőmérséklet nem változik.

(Reális gázok esetén is van olyan állapot, amelyből kiindulva a Joule-Thomson effektus nem jár hőmérséklet-változással.)

p-T diagramon ábrázolhatjuk



Gázok fugacitása

(reális gázok kémiai potenciálja)

Reális rendszerek:

Az ideális rendszerekre kidolgozott egyenleteket meghagyjuk. A koncentrációt kifejező mennyiség helyébe olyan változót írunk be, amely helyesen adja meg reális rendszerben μ -t.

Aktivitásnak nevezzük.

Reális gázok esetén a nyomás helyébe írunk egy változót: **fugacitásnak** nevezzük.

Induljunk ki a tökéletes gáz kémiai potenciáljából:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad \left(G_m = G_m^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \right)$$

Reális gázban meghagyjuk az egyenlet alakját:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{p^0} \quad \begin{array}{l} \text{Nyomás} \rightarrow \text{fugacitás} \\ \text{(effektív nyomás)} \end{array}$$

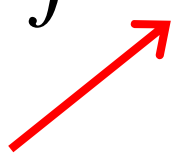
Latin szó: szökési hajlam.

Nyomás dimenziójú.

A fugacitás olyan mennyiség, amellyel a nyomást helyettesítve a tökéletes gáz kémiai potenciáljának (moláris szabadentalpiájának) számítására levezetett összefüggés reális gázokra is érvényes.

Standard állapot: p^0 nyomású tökéletes gázállapot. **Fiktív** (a valóságban nem létező) állapot. (Szigorúan véve a gázok csak zérus nyomás közelében viselkednek tökéletesen.)

A fugacitás és a nyomás kapcsolata: $f = \varphi \cdot p$
fugacitási koefficiens
(dimenziómentes)



Reális gázok elegyében f_i : parciális fugacitás

Reális gázok ideális elegye: A molekulák közötti kölcsönhatás nem hanyagolható el, de a különböző molekulák között ugyanakkora a kölcsönhatás, mint az azonosak között.

Lewis-Randall szabály:

$$f_i = \varphi_i \cdot y_i \cdot p$$

A kémiai potenciál:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{p^0}$$

A következő három dia tartalmát csak emelt szintű vizsgán kérjük számon.

Tökéletes gáz: $G_m(t) = G_m^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$

Reális gáz: $G_m(r) = G_m^0 + RT \ln \frac{\varphi \cdot p}{p^0}$

$$G_m(r) = G_m^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} + RT \ln \varphi$$

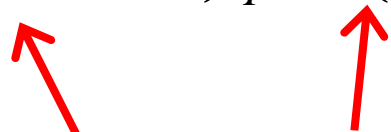
A kettő különbsége:

$$G_m(r) - G_m(t) = RT \ln \varphi$$

Deriváljuk mindkét oldalt a nyomás szerint. A moláris szabadentalpia nyomás szerinti parciális deriváltja a móltérfogattal egyenlő.



$$\left(\frac{\partial G_m(r)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial G_m(t)}{\partial p}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial p}\right)_T$$



$$V_m - \frac{RT}{p} = RT \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial p}\right)_T \quad \left(V_m - \frac{RT}{p}\right) dp = RT d \ln \varphi$$

$$d \ln \varphi = \left(\frac{pV_m}{pRT} - \frac{1}{p}\right) dp = \left(\frac{pV_m}{RT} - 1\right) \frac{dp}{p}$$



p-vel bővítettük



z



$$d \ln \varphi = (z - 1) d \ln p$$

Integráljuk a tökéletes gázállapottól p nyomásig.

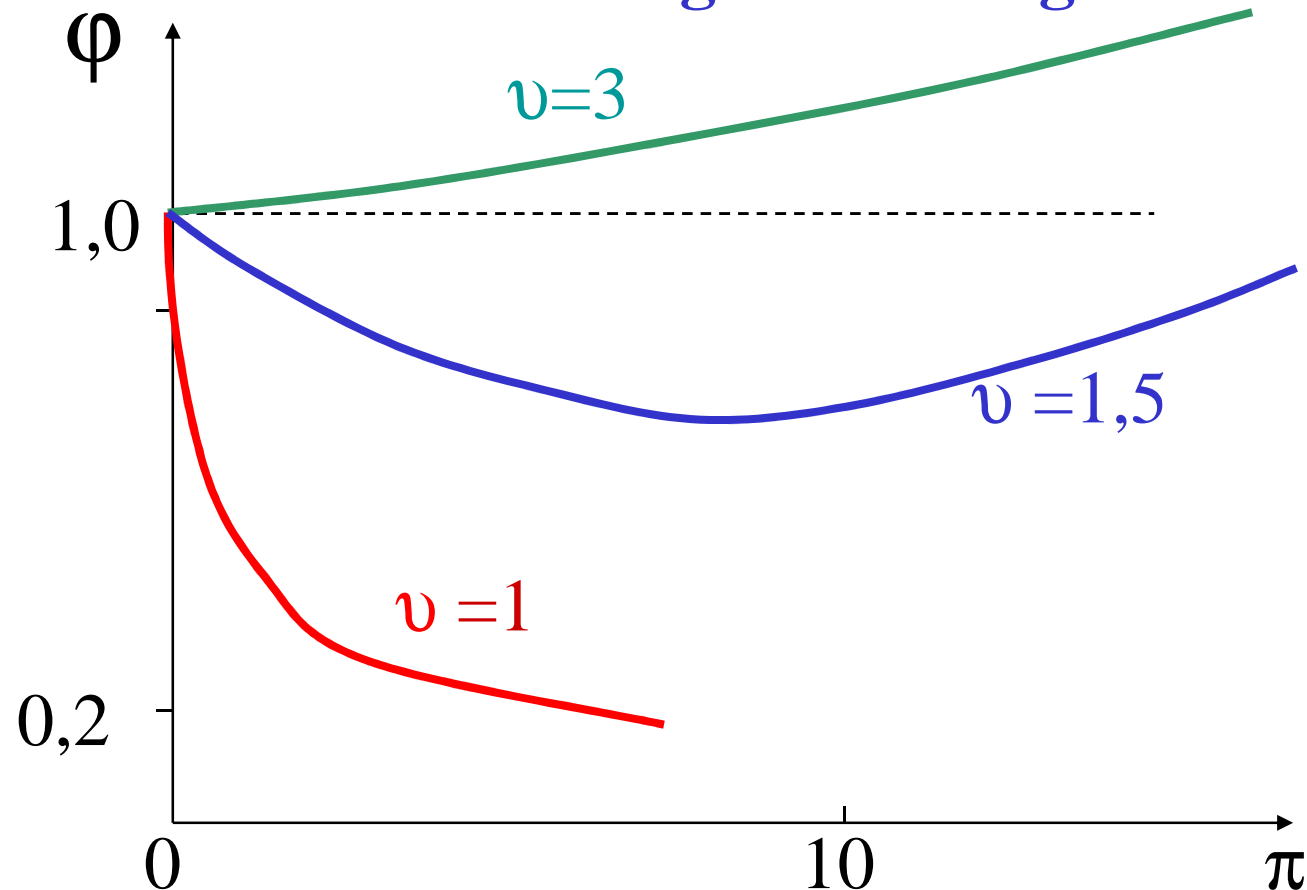
$$\ln \varphi = \int_0^p (z - 1) d \ln p$$

Ha ismerjük z nyomásfüggését, kiszámíthatjuk φ -t.



Az általánosított kompresszibilitási diagram alapján egy minden gázra érvényes fugacitási diagramot szerkeszthetünk. (A fugacitási koefficiienst ábrázoljuk a redukált nyomás függvényében különböző redukált hőmérsékleteken.)

Általánosított redukált fugacitási diagram



Aktivitások és standard állapotok

Általában így írjuk fel a kémiai potenciált:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Standard kémiai
potenciál

Aktivitás (mindig dimenziómentes)

1.) Tökéletes gázok $a_i = \frac{p_i}{p_0}$ (parciális nyomás per
standard nyomás)

Standard állapot: p^0 nyomás
tökéletes viselkedés

2.) Reális gázok

$$a_i = \frac{f_i}{p^0} \quad (\text{parciális fugacitás per standard nyomás})$$

Reális gázok ideális elegye (a molekulák közötti kölcsönhatás nem elhanyagolható, de a különböző molekulák között ugyanakkora kölcsönhatást tételezünk fel, mint az azonosak között.)

Lewis – Randall szabály: $f_i = \varphi_i \cdot y_i \cdot p$

fugacitási
koefficiens móltört össz-
nyomás

Standard állapot: $p \rightarrow 1 \text{ bar}$

$$y_i \rightarrow 1$$

$$\varphi_i \rightarrow 1$$

$$f_i \rightarrow 1 \text{ bar}$$

p^0 nyomású (fugacitású) tökéletes gázállapot -
fiktív, azaz nem létező állapot.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{p^0} = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\varphi_i y_i p}{p^0}$$

3.)Folyadék-elegyek (a komponenst oldószernek tekintjük) Raoult-törvényt alkalmazzuk

$$\mu_i = \mu_1^* + RT \ln a_i = \mu_1^* + RT \ln \left({}^x \gamma_i x_i \right)$$

(Az aktivitási koefficiensnek bal oldalon „x” felső indexet adunk, utalva arra, hogy a móltörtre vonatkozik.)

Standard állapot $x_i \rightarrow 1$

${}^x \gamma_i \rightarrow 1$

$a_i \rightarrow x_i$

p^0 nyomású tiszta folyadék

4.) Oldatok (a komponenst oldott anyagnak tekintjük)
Henry-törvényt alkalmazzuk. Az összetételt
koncentrációban vagy molalitásban fejezzük ki.

A) koncentráció (mol/dm³)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \left({}^c \gamma_i \frac{c_i}{c^0} \right)$$

$$a_i = {}^c \gamma_i \cdot \frac{c_i}{c^0}$$

${}^c \gamma_i$: koncentrációra vonatkozó
aktivitási koefficiens

c^0 : egységnyi koncentráció (1 mol/dm³)

$$\begin{aligned} \infty \text{ hígításban} \quad c_i &\rightarrow 0 \\ &c\gamma_i \rightarrow 1 \\ &a_i \rightarrow c_i \end{aligned}$$

Standard állapotnak nem választhatjuk a ∞ híg oldatot, mert a_i 0-hoz tart, logaritmusá $-\infty$ -hez.

A standard állapot mindig az egységnyi aktivitású állapot.

$$c_i \rightarrow 1 \text{ mol/dm}^3$$

$$c\gamma_i \rightarrow 1$$

$$a_i \rightarrow c_i/c^0$$

Ez egy hipotetikus (fiktív) állapot : egységnyi koncentráció, de olyan viselkedés, mintha ∞ híg lenne az oldat.

B) molalitás (m_i , mol oldott anyag / kg oldószer)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \left({}^m\gamma_i \cdot \frac{m_i}{m^0} \right)$$

${}^m\gamma_i$: molalításra vonatkozó
aktivitási koefficiens

m^0 : egységnyi molalitás (1 mol/kg)

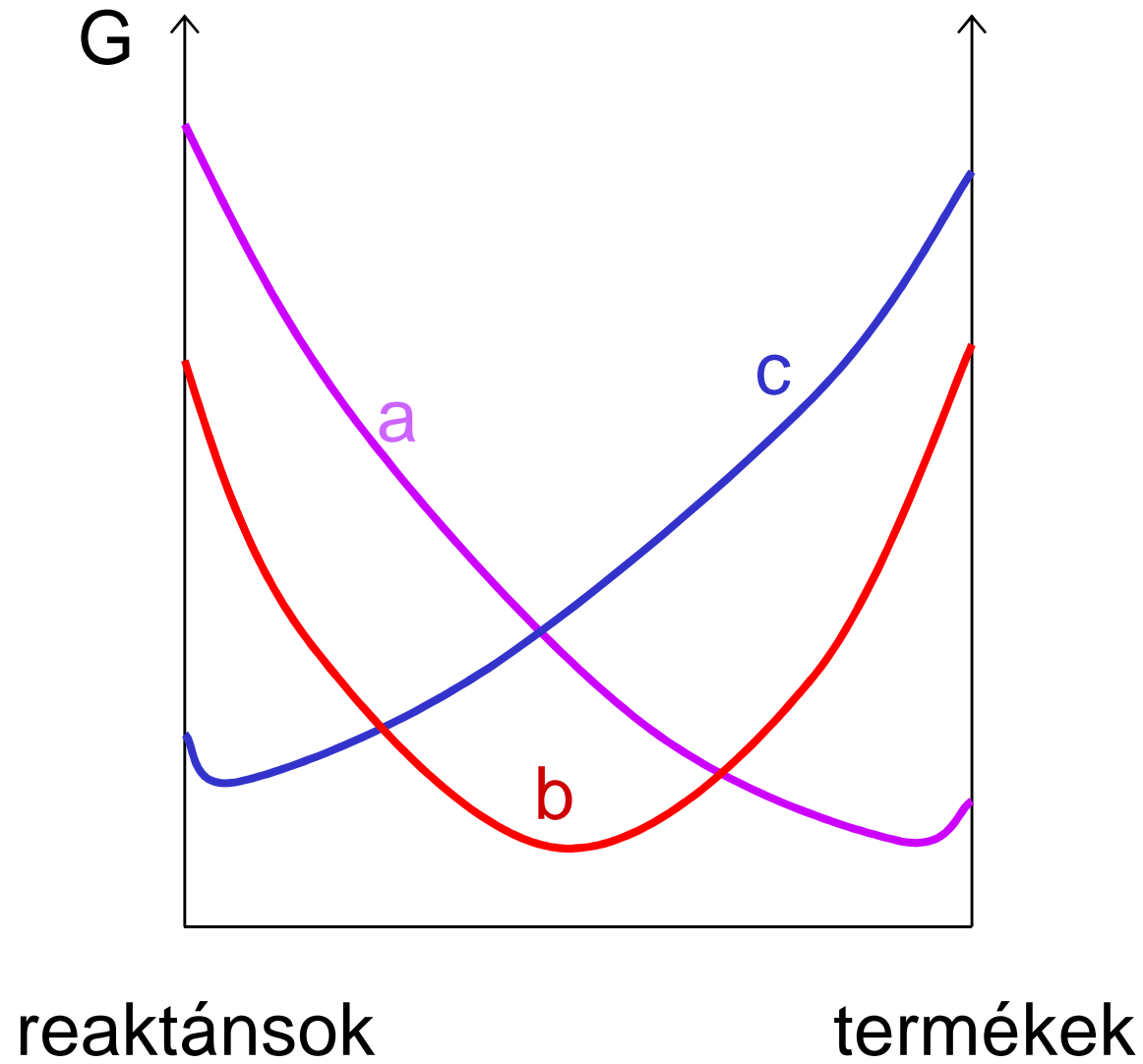
Standard állapot: fiktív (egységnyi molalitás, ideális viselkedés).

A termodinamikai egyensúlyi állandó

Kémiai affinitás - Az alábbi megfontolásokat alkalmazzuk:

- 1.) Adott hőmérsékleten és nyomáson az egyensúlyt a rendszer szabadentalpiájának a minimuma jelenti.
- 2.) A szabadentalpia a kémiai potenciálokból additíve tevődik össze: $G = \sum n_i \mu_i$
- 3.) A kémiai potenciálok függnek az összetételtől: $(\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i)$. Egy reakcióelegyben van tehát egy olyan összetétel, amelyhez minimális G tartozik. Ez az egyensúlyi összetétel.

Kvalitatív tárgyalás - Az ábrán 3 eset látható



- a) G minimuma közel van a termékekhez: a reakció „teljesen végbemegy”.
- b) Egyensúlyban a kiindulási anyagok és termékek hasonló arányban vannak jelen.
- c) Az egyensúly a tiszta reaktánsokhoz van közel, „nem játszódik le” a reakció.

Kvantitatív tárgyalás

$$\sum \nu_A M_A = \sum \nu_B M_B \quad \text{pl. } N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

3 eset lehetséges az összetételtől függően

$$1) \quad \sum \nu_A \mu_A > \sum \nu_B \mu_B \quad \text{pl. } \mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} > 2\mu_{NH_3}$$

Balról jobbra mehet a reakció, mert ez jár
G csökkenésével

$$2) \quad \sum \nu_A \mu_A < \sum \nu_B \mu_B \quad \text{pl. } \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2} < 2\mu_{\text{NH}_3}$$

Jobbról balra mehet a reakció.

$$3) \quad \sum \nu_A \mu_A = \sum \nu_B \mu_B \quad \text{pl. } \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2} = 2\mu_{\text{NH}_3}$$

Egyensúly!

$$\sum \nu_B \mu_B - \sum \nu_A \mu_A = 0$$

$$\Delta_r \mu = \Delta_r G = 0$$

Reakció-szabadentalpia

$$\text{pl. } \Delta_r G = 2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} = 0$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\Sigma \left(\nu_B \mu_B^0 + \nu_B RT \ln a_B \right) - \Sigma \left(\nu_A \mu_A^0 + \nu_A RT \ln a_A \right) = 0$$

A Σ (szumma) jelentése: össze kell adni az utána lévő mennyiségeket.

$$\Sigma \nu_B \mu_B^0 - \Sigma \nu_A \mu_A^0 + RT \left(\Sigma \ln a_B^{\nu_B} - \Sigma \ln a_A^{\nu_A} \right) = 0$$

Logaritmusok összege = szorzat logaritmus

Logaritmusok különbsége = hányados logaritmus

$$\Sigma \nu_B \mu_B^0 - \Sigma \nu_A \mu_A^0 + RT \ln \frac{\Pi a_B^{\nu_B}}{\Pi a_A^{\nu_A}} = 0$$

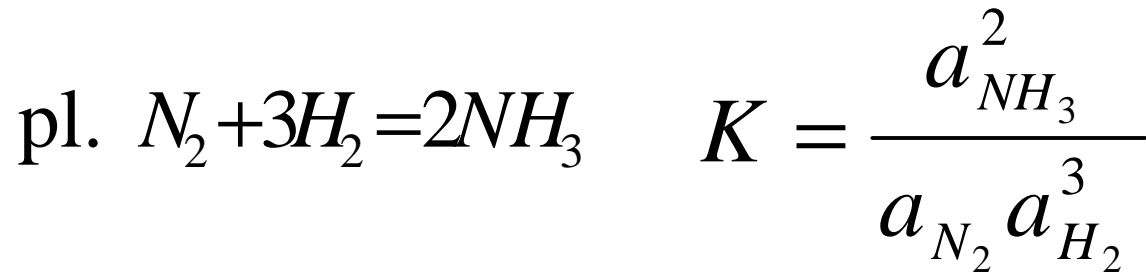
A Π (produktum) jelentése: össze kell szorozni az utána lévő mennyiségeket.

$$\Delta_r \mu^0 = \Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

standard reakció-
szabadentalpia

egyensúlyi
állandó

$$K = \frac{\prod a_B^{\nu_B}}{\prod a_A^{\nu_A}}$$



A K egyensúlyi állandó csak a hőmérséklettől függ.

Nem függ a nyomástól és a koncentrációtól.

A koncentrációk (ill. parciális nyomások) úgy “állnak be”, hogy teljesüljön K állandósága.

Kémiai egyensúlyok gázfázisban

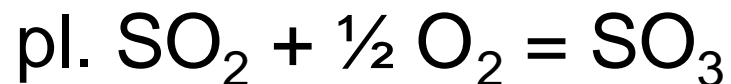
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \qquad K = \frac{\prod a_B^{\nu_B}}{\prod a_A^{\nu_A}}$$

Tökéletes gázok: $a_i = \frac{p_i}{p^0}$

$$K = \frac{\prod \left(\frac{p_B}{p^0} \right)^{\nu_B}}{\prod \left(\frac{p_A}{p^0} \right)^{\nu_A}} \qquad K = \frac{\prod p_B^{\nu_B}}{\prod p_A^{\nu_A}} \cdot (p^0)^{\sum \nu_A - \sum \nu_B}$$

$$K = K_p \cdot (p^0)^{-\Delta \nu}$$

$\Delta \nu$: molekulaszám-változás



$$\Delta \nu = 1 - 0,5 - 1 = -0,5$$

K_p is állandó, mivel $(p^0)^{-\Delta v}$ adott reakcióra állandó,
de lehet dimenziója: $[\text{nyomás}]^{\Delta v}$. Pl. $\text{Pa}^{-1/2}$, $\text{bar}^{-1/2}$
(az előbbi reakcióra)

Számértéke függ attól, milyen mértékegységben
fejezzük ki a nyomást.

Reális gázok: $a_i = \frac{f_i}{p^0} = \frac{\varphi_i y_i p}{p^0}$ (Lewis-Randall szabály)

$$K = \frac{\prod \left[\varphi_B^{v_B} (y_B p)^{v_B} \right]}{\prod \left[\varphi_A^{v_A} (y_A p)^{v_A} \right]} \cdot (p_0)^{\sum v_A - \sum v_B}$$

$$K = \frac{\prod \varphi_B^{\nu_B}}{\prod \varphi_A^{\nu_A}} \cdot \frac{\prod (y_B p)^{\nu_B}}{\prod (y_A p)^{\nu_A}} \cdot (p^0)^{-\Delta \nu}$$

$$K = K_\varphi \cdot K_p \cdot (p^0)^{-\Delta \nu}$$

Állandó, csak a hőmérséklettől függ. Ez az “igazi” egyensúlyi állandó.

függnek a nyomástól, de a szorzatuk nem

Példa: $1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 = \text{NH}_3$ 450°C-on

$p(\text{bar})$	K_ϕ	$K_p \cdot 10^3$ $(\text{bar})^{-1}$	$K \cdot 10^3$
10	0,995	6,6	6,6
30	0,975	6,8	6,6
50	0,95	6,9	6,6
100	0,89	7,3	6,5
300	0,70	8,9	6,2

A nyomás hatása a kémiai egyensúlyra

Az egyensúlyi állandó független a nyomástól. Az egyensúlyi összetételt azonban gázreakciókban befolyásolhatjuk a nyomás változtatásával.

Tekintsük a résztvevőket tökéletes gáznak.

$$K = \frac{\Pi \left(\frac{p_B}{p_0} \right)^{\nu_B}}{\Pi \left(\frac{p_A}{p_0} \right)^{\nu_A}}$$

Dalton-törvény: $p_i = y_i \cdot p$

$$K = \frac{\prod \left(\frac{y_B p}{p^0} \right)^{\nu_B}}{\prod \left(\frac{y_A p}{p^0} \right)^{\nu_A}} = K_y \left(\frac{p}{p^0} \right)^{\Delta \nu}$$

$$\Delta \nu = \sum \nu_B - \sum \nu_A$$

$$K_y = \frac{\prod y_B^{\nu_B}}{\prod y_A^{\nu_A}}$$

K_y : a móltörtekkel kifejezett tömeghatástört
(reakció-hányados)

$$K_y = K \cdot \left(\frac{p}{p^0} \right)^{-\Delta \nu}$$

K_y nem állandó, ha van
molekulaszám-változás

A nyomás hatása az egyensúlyi összetételre tehát
 $\Delta \nu$ előjelétől függ.

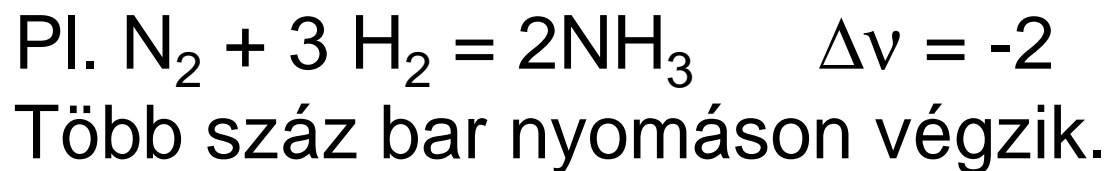
Ha $\Delta v > 0$ (nő a molekulák száma) : a nyomás növelése csökkenti K_y -t, tehát az egyensúly a kiindulási anyagok irányába tolódik el.

Ha $\Delta v < 0$ (“mólszám-csökkenés”): p növelése növeli K_y -t, a nagyobb nyomás a termékeknek kedvez.

Le Chatelier elv: az egyensúlyban lévő rendszer a külső megzavarásra úgy válaszol, hogy a zavarás hatásait csökkentse.

Egyensúlyi gázreakció: p növelésével az egyensúly a molekulák számának csökkenése irányába tolódik el, ami a p növekedése ellen hat.

Térfogat-csökkenéssel járó reakciókat ($\Delta v < 0$) nagy nyomáson célszerű lefolytatni.



Térfogat-növekedéssel járó reakciókat ($\Delta v > 0$) kis nyomáson vagy közömbös (inert) gáz jelenlétében érdemes lefolytatni.

(Az inert gáz ugyanakkora össz-nyomáson nem változtatja meg K_y -t, de megnő az átalakulás mértéke.)

Gáz–szilárd heterogén kémiai egyensúlyok

Heterogén reakció: legalább az egyik reaktáns vagy termék különböző fázisban van, mint a többi.

Iparilag fontosak a gáz–szilárd heterogén reakciók.



1. Az esetek többségében a szilárd anyagnak nincs mérhető tenziója, így a reakció a szilárd – gáz határfelületen játszódik le.

Az egyensúlyi állandó levezetését hasonlóan végezzük, mint korábban, de figyelembe vesszük, hogy a szabadentalpia kifejtése más a szilárd anyagnál, mint a gáznál. Ezért külön írjuk fel őket.

$$\Delta_r G = \sum \nu_B(g) \mu_B(g) - \sum \nu_A(g) \mu_A(g) + \sum \nu_B(s) \mu_B(s) - \sum \nu_A(s) \mu_A(s) = 0$$

Az egyszerűség kedvéért a **gáz**-komponenseket tekintsük tökéletes gáznak.

$$\mu_i(g) = \mu_i^0(g) + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \qquad \mu_i^0(g) = G_{mi}^0(g)$$

Szilárd komponensek: végig tiszta állapotban vannak jelen, nem változik a reakció során a koncentrációjuk.

$$\mu_i(s) = G_{mi}(s)$$

Feltételezzük, hogy a moláris szabadentalpia nem függ a nyomástól.

G nyomásfüggése: $dG = Vdp - SdT$ $\left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m$

Szilárd anyagok esetében a móltérfogat kicsi

Pl. C(grafit)

$$V_m = \frac{12 \text{ g / mol}}{2,25 \text{ g / cm}^3} = 5,33 \text{ cm}^3 / \text{mol} = 5,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

A szilárd komponensek esetében tehát μ_i nyomásfüggésétől eltekintünk, és a kémiai potenciált azonosnak vesszük a standard moláris szabadentalpiával:

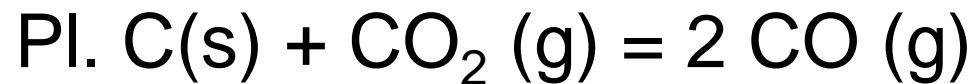
$$\mu_i(s) = G_{mi}^*(s)$$

$$\begin{aligned} & \sum \nu_B(s) G_{mB}^0(s) - \sum \nu_A(s) G_{mA}^0(s) + \sum \nu_B(g) G_{mB}^0(g) - \\ & - \sum \nu_A(g) G_{mA}^0(g) + RT \ln \frac{\prod \left(\frac{p_B}{p^0} \right)^{\nu_B(g)}}{\prod \left(\frac{p_A}{p^0} \right)^{\nu_A(g)}} = 0 \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^0(s) + \Delta_r G^0(g) = \Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

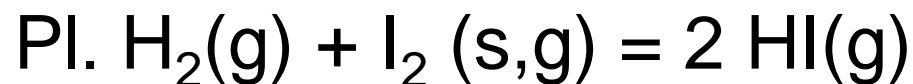
Gáz-szilárd heterogén egyensúlyokban tehát a következő szabályokat kell alkalmazni:

- a) $\Delta_r G^0$ kiszámításánál minden résztvevő standard szabadentalpiáját figyelembe kell venni.
- b) Az egyensúlyi állandóban csak a gáz halmazállapotú komponensek parciális nyomásai szerepelnek.



$$\Delta_r G^0 = 2G_m^0(\text{CO}) - G_m^0(\text{C}) - G_m^0(\text{CO}_2) \quad K = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right)}$$

2. Ha a szilárd anyagnak mérhető tenziója van



A jód a szilárd és gázfázisban is jelen van.

a) Homogén gázreakciónak vesszük.

$$K = \frac{\left(\frac{p_{\text{HI}}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{I}_2}}{p^0}\right)}$$

Ez is állandó (a szilárd jód tenziója), ezért beolvasztható K-ba.

(A gőzfázisban az elreagált jód pótlódik a szilárd fázisból szublimáció révén, ezért állandó a parciális nyomása a gőztérben.)

b) Heterogén gázreakciónak vesszük.

$$K' = \frac{\left(\frac{p_{HI}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)}$$

Kihagyjuk a jódot, mint szilárd fázisban jelenlévő komponenst.

Mindkét módszerrel ugyanahhoz az eredményhez jutunk.

K kiszámításához a gázállapotú jód, K' kiszámításához a szilárd jód standard kémiai potenciálját kell felhasználnunk.

Kémiai egyensúlyok folyadékfázisban

1. Nagy töménységben fordulnak elő a komponensek (pl. szerves folyadékok között lejátszódó reakciók). Ilyen tipikusan egyensúlyra vezető reakció az észterképződés.

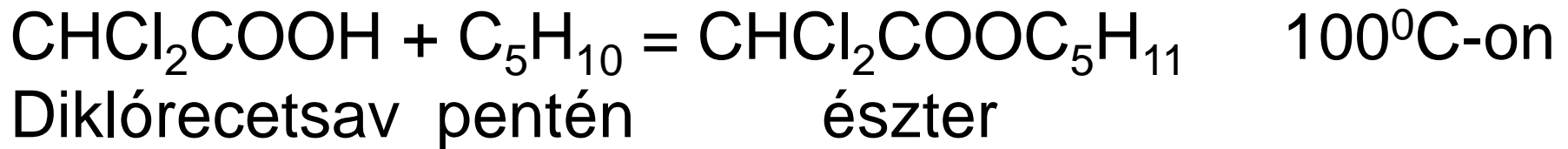
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad K = \frac{\prod a_B^{\nu_B}}{\prod a_A^{\nu_A}}$$

Az összetételt móltörtben fejezzük ki.

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad K = \frac{\prod a_B^{\nu_B}}{\prod a_A^{\nu_A}} \quad K = K_\gamma \cdot K_x$$

Ideális elegyben $K_x = \text{állandó}$.

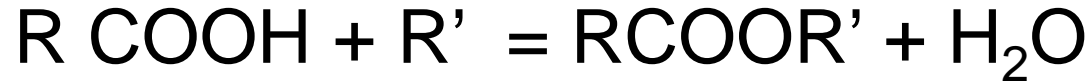
Reális elegyben is előfordul, hogy K_x állandó, ha az aktivitási koefficiensek nem nagyon függenek az összetételtől ($K\gamma = \text{áll}$). Pl.



$$K_x = \frac{x_{\text{észter}}}{x_{\text{pentén}} \cdot x_{\text{diklórecetsav}}}$$

A kiindulási diklórecetsav-pentén mólarányt 1 - 15 mol között változtatva $K_x \approx 2,25$ -nek adódott.

Tipikus egyensúlyra vezető reakció az észterképződés:



$$K_x = \frac{x_{\text{észter}} \cdot x_{\text{víz}}}{x_{\text{sav}} \cdot x_{\text{alkohol}}}$$

2. Oldatreakciók: igen gyakran alkalmaznak oldószert folyadékfázisú reakciók végrehajtására.

Az oldószer nem vesz részt a reakcióban, de biztosítja a megfelelő közeget. Így gázokat és szilárd anyagokat is reagáltathatunk folyadékfázisban. Ilyenkor nem móltörtben fejezzük ki az összetételt, hanem c-ben vagy m-ben.

Pl. ha **kémiai koncentrációt** használunk:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\gamma_i c_i}{c^0} \quad \Delta_r \mu^0 = -RT \ln K$$

$$K = \frac{\prod \left(\frac{\gamma_B c_B}{c^0} \right)^{\nu_B}}{\prod \left(\frac{\gamma_A c_A}{c^0} \right)^{\nu_A}} = \frac{\prod \gamma_B^{\nu_B}}{\prod \gamma_A^{\nu_A}} \cdot \frac{\prod c_B^{\nu_B}}{\prod c_A^{\nu_A}} \cdot (c^0)^{\sum \nu_A - \sum \nu_B}$$

$$K = K_\gamma \cdot K_c \cdot (c^0)^{-\Delta \nu} \quad K_c = \frac{\prod c_B^{\nu_B}}{\prod c_A^{\nu_A}}$$

Ha **molalitást** használunk:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{{}^m \gamma_i m_i}{m^0}$$

$$K = K_\gamma \cdot K_m \cdot (m^0)^{-\Delta \nu}$$

Híg oldatokban ($c < 1 \text{ mol/l}$) K_c , ill. K_m gyakorlatilag állandó, ha semleges molekulák egyensúlyáról van szó.

Ha ionok is részt vesznek, figyelembe kell venni az aktivitási koefficienseket.

Az egyensúlyi állandó hőmérséklet-függése

Az alábbi összefüggés alapján látjuk, hogy adott reakció egyensúlyi állandója csak a hőmérséklettől függ.

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (\text{A standard kémiai potenciálok csak a hőmérséklettől függnnek.})$$

Fejezzük ki $\ln K$ -t, majd deriváljuk T szerint.

$$\ln K = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta_r G^0}{T} \qquad \frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right)$$

Alkalmazzuk a hányados-függvény deriválási szabályát.

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u'v - uv'}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - G}{T^2} = \frac{-TS - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

(Gibbs-Helmholtz egyenlet)

Ezt a műveletet alkalmazhatjuk $\Delta_r G^0/T$ -re, tehát a hőmérséklet szerinti derivált helyébe beírhatjuk a standard reakcióentalpiát mínusz előjellel.

Ezek szerint az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggését a következő kifejezés írja le:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

van't Hoff egyenlet. (A parciális deriválás jele helyett álló d betűket használunk, mert K csak T-től függ.)

A reakcióhőnek tehát döntő befolyása van az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggésére. Mielőtt értelmezzük, lássuk be, hogy $d \ln K / dT$ előjele megegyezik dK / dT előjelével (mivel $d \ln K / dT = 1/K \cdot dK / dT$).

Endoterm reakciók esetén ($\Delta_r H^0 > 0$) a jobb oldal pozitív, tehát az egyensúlyi állandó nő a hőmérséklet növelésével.

Exoterm reakciók ($\Delta_r H^0 < 0$) egyensúlyi állandója csökken a hőmérséklet növelésével.

Le Chatelier elve: a rendszer a hőmérséklet növelését az endoterm (hőemésztő) irányba történő eltolódással, a hőmérséklet csökkentését pedig exoterm (hőtermelő) irányú eltolódással igyekszik kompenzálni.

Exoterm reakciókat tehát az egyensúly szempontjából minél alacsonyabb hőmérsékleten célszerű lefolytatni. A hőmérséklet csökkentésének azonban korlátai vannak, mert a reakció sebessége nagyon lecsökkenhet.

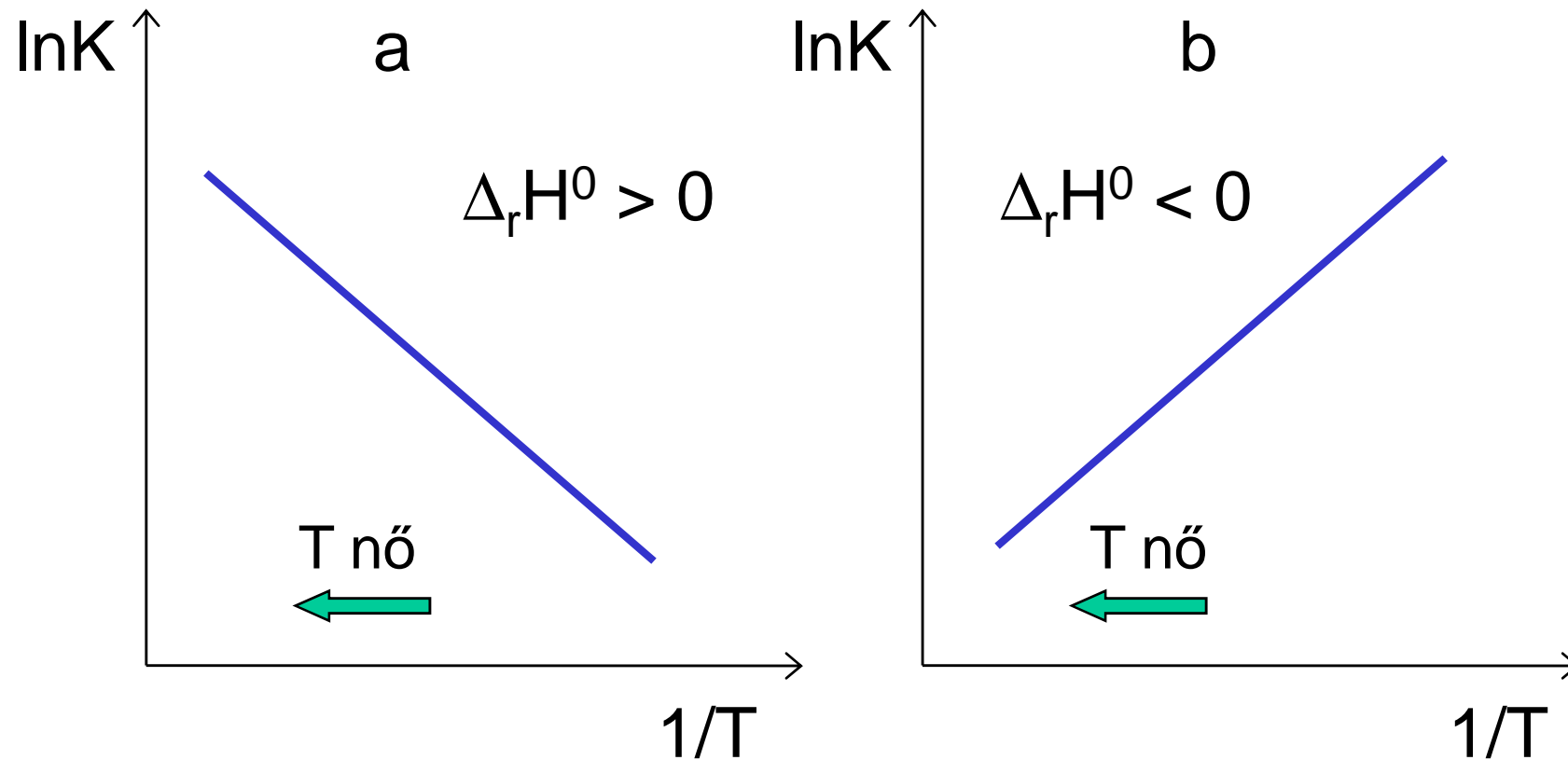
A van't Hoff egyenlet teljesen egzakt, levezetése során semmilyen elhanyagolást vagy közelítést nem alkalmaztunk. Pontos integrálásához ismerni kell a standard reakcióhőt a hőmérséklet függvényében.

Nem túl nagy hőmérséklet-intervallumban a reakcióhőt állandónak tekinthetjük. Ekkor a van't Hoff egyenlet integrálja a következő:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + konst.$$

Az egyensúlyi állandó logaritmusát az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelynek iránytangense a reakcióhőtől függ.

lnK - 1/T diagram endoterm (a) és exoterm (b) reakciók esetén



Egyensúlyok elektrolitokban

Elektrolit: olyan anyag, amelynek oldata vagy olvadáka vezeti az áramot.

Elektrolitos disszociáció: oldatokban semleges molekulák ionokra bomlanak szét .

+ : kation
- : anion

Elemi töltés: $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

(Az elektron töltése: $-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.)

Egy mólnyi ion töltése:

$$z \cdot e \cdot N_A = z \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = \\ = z \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

z: töltésszám N_A : Avogadro-állandó

Faraday-konstans: $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

A Faraday-állandó tehát 1 mólnyi, egyszeresen pozitív töltésű ion (pl. Na^+ vagy H^+) töltése.

Összetétel megadása az elektrokémiában:

Koncentráció (molaritás): c [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
(mol oldott anyag per dm^3 vagy m^3 oldat)

Molalitás (Raoult-koncentráció): m [$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$]
(mol oldott anyag per kg oldószer)

Molalitás előnye: pontosabb bemérés,
nem változik a hőmérséklettel

Az ionok jelenléte miatt még a nagyon híg oldatok sem tekinthetők ideálisnak (erős elektrosztatikai kölcsönhatás van az ionok között). Ennek ellenére gyakran használható K_c egyensúlyi állandóként (Az aktivitási koefficiensek koncentráció-függésétől eltekintünk, így K_γ -t állandónak vesszük).

Disszociációs egyensúly



K^+ : kation

A^- : anion



c_0 : bemért koncentráció

α : disszociáció-fok

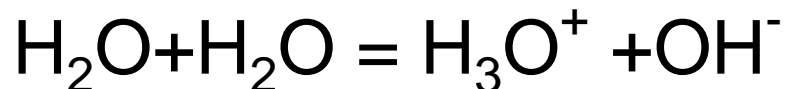
$$K_c = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha}$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

A disszociáció-fok (α) a disszociált molekulák száma per az összes molekulák száma.

α változik a koncentrációval (hígításkor nő)

Víz autoprotolitikus egyensúlya

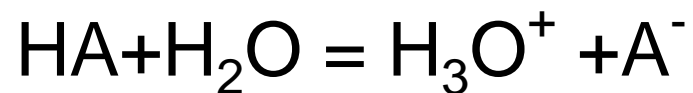


$$K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$$

A víz aktivitása nem szerepel a jobb oldalon (a nevezőben), mert állandónak tekinthető, így beolvasztható az egyensúlyi állandóba.

$$25\text{ }^\circ\text{C-on: } K_w \approx 10^{-14} \quad \text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Savak disszociációs egyensúlya



Savi disszociációs állandó:

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})}$$

Ennek a negatív tizes alapú logaritmusát szokták megadni:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

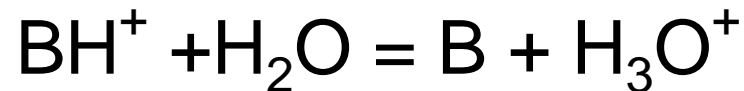
Minél erősebb a sav, annál kisebb a $\text{p}K_a$ értéke.

Bázisok disszociációs egyensúlya



$$K_b = \frac{a(BH^+) \cdot a(OH^-)}{a(B)} \quad pK_b = -\lg K_b$$

Bázisokra is használják a savi disszociációs állandót:



$$K_a = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(B)}{a(BH^+)} \quad pK_a = -\lg K_a$$

A két egyensúlyi állandó szorzata: $K_a \cdot K_b = K_w$

Aktivitások és kémiai potenciálok elektrolitokban

A kémiai potenciál definícióegyenlete:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

Mivel a kationok és anionok mindig együtt vannak jelen, az ionok egyéni kémiai potenciálja és aktivitása nem határozható meg.

Pl. vizes NaCl oldatban a kémiai potenciálok:

$$\mu_{Na^+} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{Na^+}} \right)_{T, p, n_{Cl^-}, n_{H_2O}}, \quad \mu_{Cl^-} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{Cl^-}} \right)_{T, p, n_{Na^+}, n_{H_2O}}$$

$$\mu_{NaCl} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{NaCl}} \right)_{T, p, n_{H_2O}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{Na^+}} \right)_{T, p, n_{Cl^-}, n_{H_2O}} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{Cl^-}} \right)_{T, p, n_{Na^+}, n_{H_2O}}$$

vagyis: $\mu_{NaCl} = \mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-}$

Kísérletileg csak a semleges oldatot alkotó ionok kémiai potenciáljának az összege határozható meg. Írjuk fel külön-külön a Na^+ és a Cl^- ionok kémiai potenciálját, majd adjuk össze:

$$\mu_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^0 + RT \ln a_{\text{Na}^+} \quad \mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+}^0 + RT \ln a_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln(a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

A nátrium- és klorid-ionok aktivitásának geometriai átlagát közepes aktivitásnak nevezzük:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-}}$$

$$\text{Így } \mu_{NaCl} = \mu_{NaCl}^0 + RT \ln a_{\pm}^2$$

A másik példánk $CaCl_2$ oldat.

$$\mu_{CaCl_2} = \mu_{Ca^{2+}} + 2\mu_{Cl^-}$$

$$\mu_{CaCl_2} = \mu_{CaCl_2}^0 + RT \ln(a_{Ca^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2)$$

Bevezetve a közepes aktivitást: $a_{\pm} = \sqrt[3]{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{Cl^{-}}^2}$

$$\mu_{CaCl_2} = \mu_{CaCl_2}^0 + RT \ln a_{\pm}^3$$

Írjuk fel általánosan egy ν_A anionból és ν_K kationból álló elektrolit disszociációját.

$$A_{\nu_A} K_{\nu_K} = \nu_A \cdot A^{z_A} + \nu_K \cdot K^{z_K}$$

ahol z_A és z_K az anionok, ill. kationok töltése.

A közepes aktivitás:

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_A^{v_A} \cdot a_K^{v_K}}$$

ahol $v = v_A + v_K$.

Az elektrolit kémiai potenciálja:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a_{\pm}^v = \mu^0 + vRT \ln a_{\pm}$$

A (dimenziómentes) aktivitásokat az m molalitások és a γ aktivitási koefficiensek segítségével a következőképpen fejezhetjük ki:

$$a_A = \gamma_A \cdot \frac{m_A}{m^0} \quad , \quad a_K = \gamma_K \cdot \frac{m_K}{m^0}$$

ahol az m^0 az egységnyi molalitás (1 mol/kg) azért szükséges, hogy az aktivitás dimenziómentes legyen. Helyettesítsük be ezeket az aktivitásokat a közepes aktivitás kifejezésébe:

$$a_{\pm} = \sqrt[{\nu}]{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \left(\frac{m_A}{m^0}\right)^{\nu_A} \cdot \gamma_K^{\nu_K} \cdot \left(\frac{m_K}{m^0}\right)^{\nu_K}} = \sqrt[{\nu}]{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_K^{\nu_K} \cdot \frac{m_A^{\nu_A} \cdot m_K^{\nu_K}}{(m^0)^{\nu}}}$$

Ha bevezetjük a γ_{\pm} közepes aktivitási koefficiens és az m_{\pm} közepes molalitás fogalmát:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[5]{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_K^{\nu_K}} \quad , \quad m_{\pm} = \sqrt[5]{m_A^{\nu_A} \cdot m_K^{\nu_K}} \quad ,$$

akkor a közepes aktivitást a következő kifejezés adja meg: $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \frac{m_{\pm}}{m^0}$

Példaként számítsuk ki a 0,2 mol/kg molalitású $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oldat közepes molalitását.

$$m_{\pm} = \sqrt[5]{0,4^2 \cdot 0,6^3} = 0,51 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

A Debye-Hückel elmélet alapjai

Elektrolitok esetében híg oldatban is jelentős az eltérés az ideális viselkedéstől.

Az eltérésért elsősorban az ionok között fellépő elektrosztatikus kölcsönhatások felelősek.

Debye és Hückel 1923-ban dolgozott ki egy elméletet, amely számot ad híg oldatokban az ideális viselkedéstől való eltérésről. Ezt az elméletet csak kvalitatíve tárgyaljuk.

A kationok és az anionok nem egyenletesen oszlanak el az oldatban.

Egy kiválasztott kation környezetében több anion van, mint kation, és fordítva, egy kiválasztott anion környezetében kation-felesleg van.

Az így kialakult gömbszimmetrikus felhőt ionatmoszférának hívjuk.

Hogyan hat az ellentétes töltésű ionfelhő a kémiai potenciálra?

A levezetés abból indul ki, hogy az eltérés az ideális viselkedéstől az elektrosztatikus kölcsönhatások miatt van.

.A vonzó kölcsönhatás miatt az ionok energiája, és ezért a kémiai potenciálja is kisebb, mintha nem lenne kölcsönhatás. Így az aktivitási koefficiens kisebb 1-nél.

A levezetés végeredménye:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_K \cdot z_A| \cdot A \cdot I^{1/2}$$

Az I ionerősség az oldatban lévő összes ionok molalitásától (koncentrációjától) függ:

$$I = 0,5 \cdot \sum m_i \cdot z_i^2 \quad \text{vagy} \quad I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2$$

Az ionerősség nagyon fontos fogalom az elektrokémiában.

Az "A" konstans az oldószer permittivitásától, sűrűségétől és a hőmérséklettől függ. Vizes oldatban 25 °C-on $A = 0,509 \text{ (mol/kg)}^{-1/2}$.

Az egyenlet szerint γ_{\pm} logaritmusában az ionerősség négyzetgyökének a függvényében egyenest ad.

Mivel a törvény csak kis koncentrációk tartományában érvényes, ezért Debye-Hückel határtörvénynek nevezzük.

