

A KÉMIAI POTENCIÁL

A kémiai potenciál fogalma és számítása egy- és többkomponensű rendszerekben.

- I. A tökéletes gázok kémiai potenciálja
- II. A reális gázok kémiai potenciálja. Fugacitás.
- III. Folyadékok kémiai potenciálja.
- IV. A kémiai potenciál többkomponensű rendszerekben. A Gibbs–Duhem-egyenlet.
- V. Ideális elegyek. A Raoult- és a Henry-törvény.
- VI. Reális elegyek és oldatok. Az aktivitás termodinamikai jelentősége. Standard állapot választása.

A KÉMIAI POTENCIÁL

- A spontán folyamatok és az egyensúly helyzetének meghatározására a **G szabadentalpia-függvényt** vezetjük be.
- Jobb áttekintést és lényegesen egyszerűbb számítási lehetőségeket nyújt, ha képezzük a G függvény összetétel szerinti parciális differenciálhányadosát. Ennek a neve **kémiai potenciál**.
- Az egyensúly feltétele a legkülönbözőbb rendszerekben: a kémiai potenciál azonossága minden komponensre, minden fázisban. Ebből következően a spontán folyamatok iránya a kémiai potenciálok kiegyenlítődése.

A KÉMIAI POTENCIÁL

- A tiszta anyag kémiai potenciálja maga a moláris szabadentalpia:

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

- Az elegy *i*-edik komponensének μ_i kémiai potenciálja a parciális moláris szabadentalpia:

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

A KÉMIAI POTENCIÁL

A kémiai potenciál különböző feltételek között:

μ_j definíciója <i>G</i> segítségével: (izoterm, izobar)	$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,p,n'}$
μ_j definíciója <i>U</i> segítségével: (izochor, izoentropikus)	$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{V,S,n'}$
μ_j definíciója <i>H</i> segítségével: (izobar, izoentropikus)	$\mu_j = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{p,S,n'}$
μ_j definíciója <i>A</i> segítségével: (izochor, izoterm)	$\mu_j = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{V,T,n'}$

Ezerint *U*, *H*, *A* és *G* nemcsak állapotfüggvények, hanem termodinamikai potenciálfüggvények is.

I. A TÖKÉLETES GÁZ KÉMIAI POTENCIÁLJA

- Legegyszerűbb rendszer: a **tökéletes gáz**.
- Szabadentalpiája *p* nyomáson, *T* hőmérsékleten:

$$G = G^{\circ} + nRT \ln \left(\frac{p}{p^{\circ}} \right)$$

ahol G° a gáz standard szabadentalpiája (mindig $p^{\circ} = 1$ bar standard nyomáson és tetszőleges *T*-n).

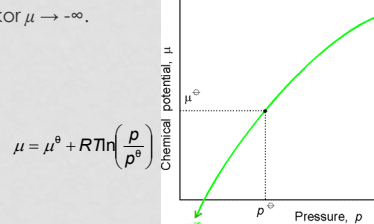
- Kémiai potenciálja *p* nyomáson – az előző egyenlet *n* szerinti deriválásával:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln \left(\frac{p}{p^{\circ}} \right)$$

ahol μ° a standard kémiai potenciál: a tiszta gáz moláris szabadentalpiája (mindig $p^{\circ} = 1$ bar nyomáson és tetszőleges *T* hőmérsékleten).

I. A TÖKÉLETES GÁZ KÉMIAI POTENCIÁLJA

- Tehát a **tökéletes gáz** kémiai potenciálja $\ln p$ -től függ, arányossági tényező az *RT* szorzat.
- A standard állapotot p° -ban éri el.
- Ha $p \rightarrow 0$, akkor $\mu \rightarrow -\infty$.
- Grafikusan:



II. A REÁLIS GÁZOK KÉMIAI POTENCIÁLJA

- Bizonyos termodinamikai összefüggések gyakran nem teljesülnek a mért p -értékekkel.
 - Pl. a $A + B \rightleftharpoons C + D$ gázfázisú reakcióban a $K = p_C p_D / (p_A p_B)$ egyensúlyi állandó nem ugyanannyi különböző nyomásokon.
- A **fugacitás definíciója**: A reális gázok kémiai potenciáljának nyomásfüggését leíró egyenletben a mérhető p nyomást az **effektív nyomással** helyettesítjük, amit f **fugacitásnak** nevezünk:

$$\mu = \mu^\ominus + R T \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

$$\mu = \mu^\ominus + R T \ln \left(\frac{f}{p^\ominus} \right)$$

7

II. A REÁLIS GÁZOK KÉMIAI POTENCIÁLJA

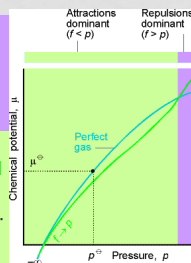
- Két rendezendő kérdésünk van.
 - a **fugacitás és a nyomás kapcsolata**: $f = \gamma p$ ahol γ a dimenzió nélküli fugacitási együttható
 - a **reális gáz p^\ominus standard állapota**: olyan hipotetikus állapot, amelyben a gáz nyomása p^\ominus és tökéletes gázként viselkedik (kölsönhatások nincsenek).
- $R T \ln \gamma$ fejezi ki az intermolekuláris erőket.

$$\mu = \mu^\ominus + R T \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) + R T \ln \gamma$$

8

II. A REÁLIS GÁZOK KÉMIAI POTENCIÁLJA

- Nagy nyomáson a taszítóerők a meghatározók, a **reális gáz kémiai potenciálja nagyobb, mint a tökéletesé**, mert nagy a "szökési hajlam".
- Közepes nyomáson a vonzóerők dominálnak, így a **kémiai potenciál kisebb, mint a tökéletes gázoké**, kisebb a molekulák szökési hajlama.
- Ahogy $p \rightarrow 0$, μ egybeesik a tökéletes gázok μ értékeivel, mivel nincs számottevő kölsönhatás a gázmolekulák között.



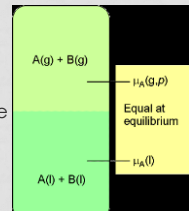
9

III. FOLYADÉKOK KÉMIAI POTENCIÁLJA

- Hogyan függ μ az elegy összetételétől?
 - Kiindulási alap: egyensúlyban a folyadékban és gőzében a μ kémiai potenciál azonos:

$$\mu(l) = \mu(g) = \mu^\ominus(g) + R T \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

- A μ azonossága az oldott anyagra (B) és az oldószere (A) is fennáll.



10

IV. TÖBBKOMPONENSŰ RENDSZEREK. A GIBBS-DUHEM-EGYENLET.

- Egy összetett rendszer (pl. kétkomponensű elegy) szabadentalpiója additíve tevődik össze a komponensek parciális moláris szabadentalpiájából (kémiai potenciáljából):

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

- Ha csak az összetételt változtatjuk (T, p állandó):

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

- Állandó p és T esetén: $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$

- A kettőből következően két komponensre:

$$0 = n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

11

IV. TÖBBKOMPONENSŰ RENDSZEREK. A GIBBS-DUHEM-EGYENLET.

- Az általános, több komponensre érvényes alak, a **Gibbs-Duhem-egyenlet**:

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0$$

- Tartalma (mondanivalója): bármely komponens kémiai potenciáljának változása együtt jár a többi komponens kémiai potenciáljának változásával.

12

V. IDEÁLIS ELEGYEK. A RAOULT- ÉS A HENRY-TÖRVÉNY

- A tiszta* A anyagra: $\mu_A(l) = \mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^*} \right)$
- Az A anyag oldatban: $\mu_A(l) = \mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^*} \right)$
- A két egyenletet kivonva egymásból:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)$$
- A kísérleti adatokat feldolgozva **Raoult** egy **törvényt fogalmazott meg** („*rokon vegyületek elegyére*“): $p_A = x_A p_A^*$
- Ebből **ideális elegyekre** a következőt kapjuk (ami definíciónak is jó):

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln(x_A)$$

azaz, a kémiai potenciált az adott anyag (komponens) elegybeli móltörtje határozza meg.

13

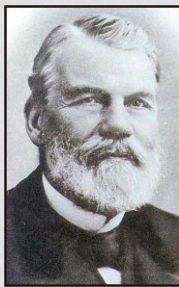
V. IDEÁLIS ELEGYEK. A RAOULT- ÉS A HENRY-TÖRVÉNY

- Ideális elegyekben** mindkét komponens (A és B is) követi **Raoult-törvényt**:

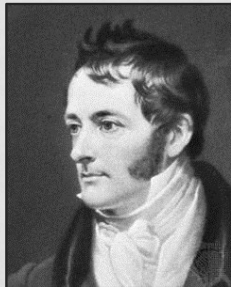
$$p_A = x_A p_A^* \quad \text{és} \quad p_B = x_B p_B^*$$

- Vannak olyan, ún. **ideálisan híg oldatok**, ahol kis koncentrációban az oldott anyag gőznyomása arányos annak móltörtjével, és – a tiszta anyag gőznyomása helyett – egy nyomás jellegű, de más értékű anyagi állandóval: $p_B = x_B K_B$
- Ez a **Henry-törvény** (főleg oldott gázokra). K_B az ún. Henry-állandó (anyagonként egyedi, a tiszta anyag gőznyomásától eltérő érték).

14



François-Marie Raoult
1830 – 1901
francia kémikus



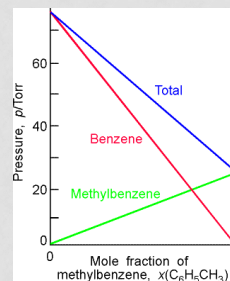
William Henry
1774 – 1836
angol kémikus

15

V. IDEÁLIS ELEGYEK. A RAOULT- ÉS A HENRY-TÖRVÉNY

- Két hasonló folyadék elegye: a teljes és a parciális gőznyomások (a **Raoult-törvény** érvényes)

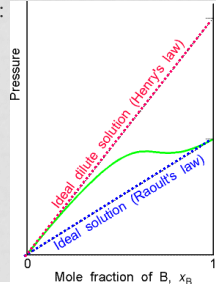
- Pl: **benzol+toluol**
- etilbenzol+sztirol
- hexán+heptán
- metanol+etanol



16

V. IDEÁLIS ELEGYEK. A RAOULT- ÉS A HENRY-TÖRVÉNY

- A **Raoult-törvény** és a **Henry-törvény** érvényesülésének tartományai:



17

VI. REÁLIS ELEGYEK ÉS OLDATOK: AKTIVITÁSOK

- A reális gázok effektív nyomásának kifejezésére bevezítettük az $f = \gamma p$ fugacitás fogalmát.
- Az egyszerű termodinamikai formalizmus megtartása érdekében a **reális elegyek és oldatok** leírásában a koncentráció helyett alkalmazzuk az **a** aktivitást és ezzel együtt a γ aktivitási koefficiens.
- Külön tárgyaljuk
 - az **A oldószer** aktivitását és
 - a **B oldott anyag** aktivitását.

18

VI. REÁLIS ELEGYEK ÉS OLDATOK: AKTIVITÁSOK

a) Az A oldószer aktivitása (móltörttekkel)

- Az A oldószer kémiai potenciálja folyadékban a fölötte lévő egyensúlyi gőz nyomásából számítható:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)$$

- Ideális elegyben mindkét komponens követi a Raoult-törvényt ($p_A = x_A p_A^*$), így: $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$
- A standard állapot az oldószerre és oldott anyagra is az $x_A = 1$ (a tiszta folyadék, 1 bar nyomáson).

19

VI. REÁLIS ELEGYEK ÉS OLDATOK: AKTIVITÁSOK

a) Az A oldószer aktivitása (móltörttekkel)

- Az A oldószer kémiai potenciálja folyadékban a fölötte lévő egyensúlyi gőz nyomásából számítható:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)$$

- Reális elegy nem követi a Raoult-törvényt, de megtarthatjuk az összefüggést, ha x helyett a -t alkalmazuk: $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln a_A$

- Célszerűen: $a_A = \gamma_A x_A$

- Ebből az A oldószer kémiai potenciálja:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

- Az oldószer standard állapota: $x_A = 1$, azaz maga a tiszta folyadék (l).

20

VI. REÁLIS ELEGYEK ÉS OLDATOK: AKTIVITÁSOK

b) A B oldott anyag aktivitása

- Ideálisan híg oldatok (Henry-tv.: $p_B = x_B K_B$)
- A Henry-törvényt követő B oldott anyag kémiai potenciálja:

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^* + RT \ln(p_B/p_B^*) = \mu_B^* + RT \ln(K_B/p_B^*) + RT \ln x_B = \\ &= \mu_B^\dagger + RT \ln x_B \end{aligned}$$

21

VI. REÁLIS ELEGYEK ÉS OLDATOK: AKTIVITÁSOK

b) A B oldott anyag aktivitása

- Reális oldatokban nagyobb koncentrációnál a legtöbb oldat nem követi a Henry-törvényt. A μ képlet alakját megtartandó alkalmazuk az aktivitást:

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B$$

- A standard állapot ugyanaz mint ideális oldatokban, az eltérést az ideálístól az a_B , illetve γ_B tartalmazza:

$$a_B = p_B/K_B = \gamma_B x_B$$

- Ha $x_B \rightarrow 0$ (az oldat hígul), úgy $a_B \rightarrow x_B$ és $\gamma_B \rightarrow 1$
- A reális oldat, ahogy hígul, fokozatosan közelíti az ideális viselkedést.

22

VI. REÁLIS ELEGYEK ÉS OLDATOK: AKTIVITÁSOK

- Standardállapotok (összefoglalás):

komponens	standardállapot	kémiai potenciál	korlátok
A oldószer (Raoult-törvény)	tiszta oldószer	$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$ $a_A = p_A/p_A^*$ és $a_A = \gamma_A x_A$	$\gamma_A \rightarrow 1$ ha $x_A \rightarrow 1$ (tiszta oldószer)
B oldott anyag (Henry-törvény)	tiszta oldott anyag (hipotetikus állapot)	$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B$ $a_B = p_B/K_B$ és $a_B = \gamma_B x_B$	$\gamma_B \rightarrow 1$ ha $x_B \rightarrow 0$

23

EGYKOMPONENSŰ RENDSZEREK TERMODINAMIKÁJA

- A fázis és komponens fogalma
- Fázisdiagramok. A CO_2 és a víz fázisdiagramja.
- Fázisstabilitás és fázisátmenet
- A kémiai potenciál alkalmazása egykomponensű többfázisú rendszerek egyensúlyának leírására
- A nyomás hatása a fázisegyensúlyokra
- A hőmérséklet hatása a fázisegyensúlyokra. A Clapeyron-egyenlet.
- Folyadék-gőz rendszerek: Clausius-Clapeyron-egyenlet. Párolgási entrópia: a Trouton-szabály.

24

EGYKOMPONENSŰ RENDSZEREK TERMODINAMIKÁJA

Tárgyalásunk alapelvei:

- **Egyensúlyi rendszereket (állapotokat) vizsgálunk és írunk le.** (A, T, p, V, x_i függvényében a fázisok stabilisak vagy átalakulnak.)
 - Egyensúlyban bármely komponens kémiai potenciálja (μ) minden fázisban azonos.
 - Egyensúly csak **zárt rendszerben** alakulhat ki.
- **A változások (fázisátmenetek) reverzibilisek.** (A módosulátváltozások gyakran nem reverzibilisek.)
 - Az átalakulások időbeliségét nem tárgyaljuk.

25

I. A FÁZIS ÉS KOMPONENS FOGALMA

- A **fázis fogalma**: egy anyagi rendszer makroszkópikus méretű, azonos fizikai tulajdonságokkal bíró része.
- Egy adott fázisban egy vagy több komponens is lehet (pl. tiszta NH_3 , illetve a levegő).
- A **komponens fogalma**: egy anyagi rendszer kémiaiilag megkülönböztethető összetevője, alkotórésze (pl. elemek, vegyületek, ionok).
 - A komponens egy vagy több fázisban is jelen lehet az adott rendszerben (pl. a H_2O az egymással érintkező vízgőzben, folyadékban és jégben is jelen van).

26

I. A FÁZIS ÉS KOMPONENS FOGALMA

Fázisok:

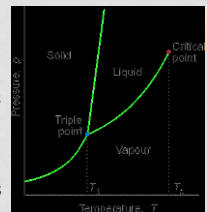
- Gáz (gőz) halmazállapot (g) (**gázfázis**)
 - tiszta gáz (1 komponens) vagy gázeleg (több komponens) – egzaktul tárgyalható rendszerek.
- Folyadék halmazállapot (l) (**folyadékfázis**)
 - tiszta folyadék (1 komponens) vagy elegy, ill. oldat (2 vagy több komponens).
- Szilárd halmazállapot (s) (**szilárdfázis**)
 - 1 komponens – gyakran több módosulatban: allotrópok, pl. C, P, S, jég.
 - több komponens: ötvözetek, szilárd oldatok stb.

27

II. FÁZISDIAGRAMOK

Kísérleti úton meghatározott ábrák. Egyensúlyi állapotokat tükröznek.

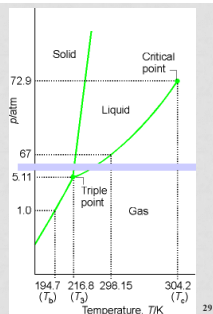
- Sík részek: csak egy-egy fázis stabilis
- Vonalak (fázishatárok): két-két fázis stabilis, egymással egyensúlyban vannak.
- Háromspont (T_3): három fázis stabilis egyensúlyban.
- Kritikus pont (T_c): ennél nagyobb hőmérsékleteken csak gázfázis van, kisebb hőmérsékleten gőzfázis.
- Szuperkritikus állapot



28

II. FÁZISDIAGRAMOK

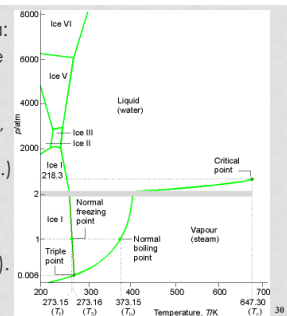
- A CO_2 fázisdiagramja:
 - Mivel a háromspont 1 atm felett van, atmoszferikus nyomáson a folyadék nem létezik.
 - A CO_2 -palackban folyadék vagy nagy-nyomású gáz van.
 - A szilárd CO_2 szublimál, ezért nevezik „száraz jég”-nek.



29

II. FÁZISDIAGRAMOK

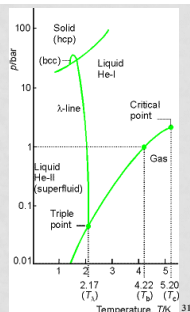
- A H_2O fázisdiagramja:
 - A nyomást növelve az olvadáspont **csökken!** (A $H_2O(l)$ sűrűsége nagyobb, mint a jégé.)
 - Nagy nyomásokon különböző szilárd fázisok jelennek meg (II, III, V, VI, VII).



30

II. FÁZISDIAGRAMOK

- A ⁴He fázisdiagramja:
 - egyrészt különleges viselkedést tükröz (folyadék-folyadék átmenet, szuperfolyékonyság),
 - másrészt az alacsony hőmérsékletek fizikájában nélkülözhetetlen.



III. FÁZISSTABILITÁS, FÁZIS-ÁTALAKULÁS (FÁZISÁTMENET)

Tapasztalatok:

- Ezek **fizikai** (és nem kémiai) változások.

	→ neve	← neve	Megjegyzés
$l \leftrightarrow g$	párolgás	kondenzálás	Kétféle forráspont van: • normális: 1 atm • standard: 1 bar
$s \leftrightarrow l$	olvadás	fagyás	Kétféle olvadáspont/fagyáspont van: • normális: 1 atm • standard: 1 bar
$s \leftrightarrow g$	szublimálás	lerakódás	
$s_a \leftrightarrow s_b$	módsulatváltozás	rendszerint lassú	

32

III. FÁZISSTABILITÁS, FÁZIS-ÁTALAKULÁS (FÁZISÁTMENET)

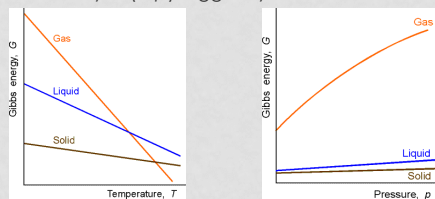
Fázisátmenetek:

- Egyensúlyban** egy anyag kémiai potenciálja a rendszerben mindenütt (minden fázisban) azonos:
 - egyensúly van a fázison belül és
 - egyensúly van a fázisok között.
- Ha ez nem áll fenn, akkor a rendszerben elindulnak olyan spontán folyamatok, amelyek a kémiai potenciálok kiegyenlítését eredményezik.
- Ezek egyike a fázisátmenet (azaz egyik fázis átalakulása a másikba), ami tisztán **fizikai változás**.

33

IV. A KÉMIAI POTENCIÁL ALKALMAZÁSA FÁZISÁTMENETEK LEÍRÁSÁRA

- Ismernünk a kémiai potenciál változását a körülmények (T, p) függvényében:

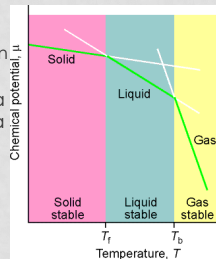


$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \Rightarrow -S_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \Rightarrow V_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T$$

IV. A KÉMIAI POTENCIÁL ALKALMAZÁSA FÁZISÁTMENETEK LEÍRÁSÁRA

Összesítve a T -függés három görbéjét:

- a μ kémia potenciál a T hatására a szilárd \rightarrow folyadék \rightarrow gázfázis sorrendben egyre meredekebben csökken.
- A T és p változásának hatására a fázisok egymásba – oda és vissza – átalakulnak.
- A fázisátalakulások jól definiált hőmérsékleten következnek be és függenek a p nyomástól.



35

V. A NYOMÁS HATÁSA FÁZISEGYENSÚLYOKRA

- A p külső nyomás hatása a T_{fus} olvadáspontira:**

- p növelésével a μ kémiai potenciál is nő:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m \quad \text{azaz } d\mu = V_m dp$$

- Általában $V_m(l) > V_m(s)$, ezért p növelésével T_{fus} nő, azaz nagyobb nyomáson nagyobb a szilárd anyagok olvadáspontja.

- A víz kivétel:** $V_m(l) < V_m(s)$, ezért a nyomásnövelés hatására a T_{fus} olvadáspont értéke csökken. (Gyakorlat: gleccserek, korcsolya)

<https://www.youtube.com/watch?v=qM3zP72-rJE>

36

V. A NYOMÁS HATÁSA FÁZISEGYENSÚLYOKRA

A P külső nyomás hatása a p gőznyomásra:

- **Tapasztalat:** ΔP külső nyomás hatására nő a p gőznyomás, mert a molekulák „kiperéselődnek” a gőzfázisba.
 - Kezdetben a kémiai potenciál azonos a két fázisban: $\mu(g)^* = \mu(l)^*$
 - A ΔP külső nyomásváltozás esetén is azonosak a kémiai potenciálok, azaz: $d\mu(g) = d\mu(l)$ és $d\mu(g) = V_m(g)dp$, illetve $d\mu(l) = V_m(l)dP$.
 - Tökéletes gázra: $V_m(g) = RT/p$ azaz $d\mu(g) = RTdp/p$.
- **Leírás:** $\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = \frac{V_m(l)\Delta P}{RT}$, illetve $p = p^* e^{\left(\frac{V_m(l)\Delta P}{RT}\right)}$

VI. A HŐMÉRSÉKLET HATÁSA A GŐZNYOMÁSRA: CLAPEYRON-EGYENLET.

- A két fázis egyensúlyban van: $\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$, illetve marad is: $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$
- Az általános termodinamikából tudjuk, hogy $d\mu = V_m dp - S_m dT$, és ez teljesül mindkét fázisra: $V_{\alpha,m} dp - S_{\alpha,m} dT = V_{\beta,m} dp - S_{\beta,m} dT$.
- Átrendezéssel az ún. **Clapeyron-egyenletet** kapjuk:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

ΔS_m : a fázisátmenet moláris entrópiaváltozása
 ΔV_m : a fázisátmenet moláris térfogatváltozása
- Három esetet tárgyalunk:
 - a) szilárd \rightarrow folyadék,
 - b) folyadék \rightarrow gáz,
 - c) szilárd \rightarrow gáz.

38

VI. A HŐMÉRSÉKLET HATÁSA A GŐZNYOMÁSRA: CLAPEYRON-EGYENLET.

a) szilárd \rightarrow folyadék (s \rightarrow l) fázisátmenet: **olvadás**

- A **Clapeyron-egyenlet** alakja olvadásra/fagyásra:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} S}{\Delta_{fus} V} = \frac{\Delta_{fus} H}{\Delta_{fus} V \cdot T} \quad dp = \frac{\Delta_{fus} H}{\Delta_{fus} V} \frac{dT}{T}$$

- $\Delta_{fus} H$ mindig pozitív,
- $\Delta_{fus} V$ is általában pozitív (**kivéve a víznél!**), de kicsiny, így a dp/dT nagy és pozitív.
- Integrálunk p^* és p , illetve T^* és T között, ($\Delta_{fus} H$ -t és $\Delta_{fus} V$ -t állandónak tekintjük): $p = p^* + \frac{\Delta_{fus} H}{\Delta_{fus} V} \ln \frac{T}{T^*}$
- Egyszerűsítéssel és átrendezéssel: $p = p^* + \frac{\Delta_{fus} H}{\Delta_{fus} V} \frac{(T - T^*)}{T^*}$
- Ez a fázisdiagram egyenesének az egyenlete.

39

VII. A CLAUSIUS-CLAPEYRON-EGYENLET.

b) folyadék \rightarrow gőz (l \rightarrow g) fázisátmenet: **párolgás**

- A **Clapeyron-egyenlet** alakja párolgásra/kondenzálásra:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} S}{\Delta_{vap} V} = \frac{\Delta_{vap} H}{\Delta_{vap} V \cdot T}$$

- $\Delta_{vap} H$ mindig pozitív,
- $\Delta_{vap} V$ nagy pozitív (víznél is!), így a dp/dT meredekség mindig pozitív, de kisebb mint s \rightarrow l esetben. Ugyanakkor $\Delta_{vap} V \approx V_m(g)$.
- Ha a gáz tökéletes gáz, akkor $V_m(g) = RT/p$.
- Ezeket egybevéve kapjuk a **Clausius-Clapeyron-egyenletet**: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2}$
- Integrálás után: $p = p^* e^{\left[\frac{\Delta_{vap} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right]}$

40

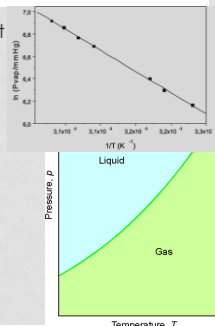
VII. A CLAUSIUS-CLAPEYRON-EGYENLET.

- Két mért (p, T) párból határozott integrállal $\Delta_{vap} H$ számítható:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{vap} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- Jobb megoldás, ha több (p, T) adatként mérünk. Grafikusan: $\ln p$ ábrázolva az $1/T$ függvényében $-\Delta_{vap} H/R$ meredekségű egyenest ad.

$$p = p^* e^{\left[\frac{\Delta_{vap} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right]}$$



Temperature, T

VII. A CLAUSIUS-CLAPEYRON-EGYENLET.

c) szilárd \rightarrow gőz (s \rightarrow g) fázisátmenet: **szublimálás**

- A szublimáció nagyon hasonló a l \rightarrow s átmenethez.
- A szublimáció Clausius-Clapeyron-egyenlete:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H}{RT^2}$$

- Integrálva: $p = p^* e^{\left[\frac{\Delta_{sub} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right]}$
- Két mért (p, T) adatként: $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{sub} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

42

A FÁZISÁTALAKULÁSOK OSZTÁLYOZÁSA

Elsőrendű fázisátalakulások:

- ahol a $d\mu/dT$ függvény nem folytonos
 - pl. $g \rightarrow l$, $l \rightarrow s$, $s \rightarrow g$, ...

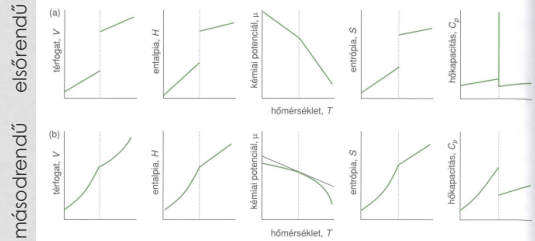
Másodrendű és λ -fázisátalakulások:

- $\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$
- $d\mu/dT$ folytonos, de $d^2\mu/dT^2$ nem!
 - pl. módosulat-változások

43

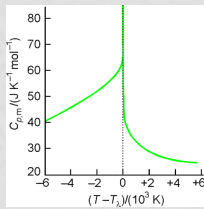
A FÁZISÁTALAKULÁSOK OSZTÁLYOZÁSA

- Termodinamikai sajátosságok változása különböző típusú fázisátalakulások során:



A FÁZISÁTALAKULÁSOK OSZTÁLYOZÁSA

- A He λ -görbéje: az átmenetet megelőzően a hőkapacitás erősen növekedni kezd, majd hirtelen megugrik (végtelenbe tart), s az átmenet után meredeken csökken.



45