

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.

1

A KÉMIAI POTENCIÁL

- A spontán folyamatok irányának, mértékének és az egyensúly helyzetének meghatározására – izoterm, nyílt rendszerekben, állandó nyomáson – a **G szabadentalpia-függvényt** vezetjük be.
- Jobb áttekintést, összehasonlítást és lényegesen egyszerűbb számítási lehetőségeket nyújt ezen feladatok megoldásában – elsősorban az egyensúly leírásában, – ha képezzük az adott anyagra a G_m függvény összetétel szerinti parciális differenciálhányadosát. Az így kapott parciális moláris szabadentalpia általánosan használt neve a **kémiai potenciál**.

2

A KÉMIAI POTENCIÁL

- A kémiai potenciál [egyenértékű megfogalmazásokban]
- parciális moláris szabadentalpia (állandó T -n és p -n):

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

- az a szabadentalpia-változás, amit az adott anyag 1 moljának hozzáadása eredményez a rendszerben.
- a G összetétel-függése.
- Az egyensúly feltétele a legkülönbözőbb rendszerekben: a kémiai potenciál azonossága minden komponensre, minden fázisban. Ebből következően a spontán folyamatok iránya a kémiai potenciálok kiegyenlítődése.

3

3

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 szabadentalpiája a parciális moláris szabadentalpia:

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

4

4

A KÉMIAI POTENCIÁL

A kémiai potenciál különböző feltételek között:

μ_i definíciója G segítségével: (izoterm, izobar)	$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$
μ_i definíciója U segítségével: (izochor, izoentropikus)	$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j}$
μ_i definíciója H segítségével: (izobar, izoentropikus)	$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S,n_j}$
μ_i definíciója A segítségével: (izochor, izoterm)	$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j}$

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

5

5

I. A TÖKÉLETES GÁZ KÉMIAI POTENCIÁLJA

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

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

ahol G^\ominus a gáz standard szabadentalpiája (mindig $p^\ominus = 1$ bar standard nyomáson és tetszőleges T -n).

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

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

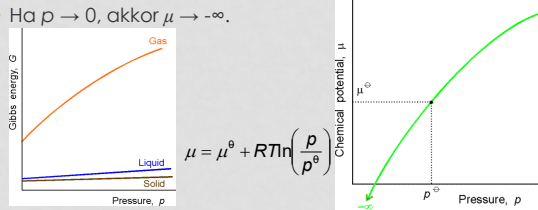
ahol μ^\ominus a standard kémiai potenciál: a tiszta gáz moláris szabadentalpiája (mindig $p^\ominus = 1$ bar nyomáson és tetszőleges T hőmérsékleten).

6

6

I. A TÖKÉLETES GÁZ KÉMIAI POTENCIÁLJA

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



7

II. A REÁLIS GÁZOK KÉMIAI POTENCIÁLJA

- Fontos és pontos termodinamikai összefüggések gyakran nem teljesülnek a mért p -értékekkel.
 - Pl. $A + B \rightleftharpoons C + D$ gázfázisú reakció
 - $K = p_C p_D / (p_A p_B)$ egyensúlyi állandó nem ugyanannyi különböző nyomásokon, így nem használható jól K kifejezése.
 - Általánosabban: gond van a μ értékével és alkalmazásával.
- Lehet viszont illesztéssel olyan **p -jellegű** értékeket találni [és ezeket táblázatban, grafikonban, képletben megjeleníteni], melyek nagy nyomásokon azonos K értékeket eredményeznek, tehát megtarthatjuk K egyszerű és nagyszerű egyenletét.
- Más esetekben is ez a helyzet: ezért vezették be a **fugacitás** („szökési hajlam”) fogalmát.

8

II. A REÁLIS GÁZOK KÉMIAI POTENCIÁLJA

- A **fugacitás definíciója**: A reális gázok kémiai potenciáljának nyomásfüggését leíró egyenletben a mérhető p nyomást az **effektív nyomással** helyettesítjük, amit **f fugacitás**nak nevezünk:

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

- 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 (kölcsonhatások nincsenek).

9

II. A REÁLIS GÁZOK KÉMIAI POTENCIÁLJA

- $RT \ln \gamma$ fejezi az intermolekuláris erőket. Kis nyomásokon ez csökken, ezért $\gamma = 1$, amint $p = 0$.

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

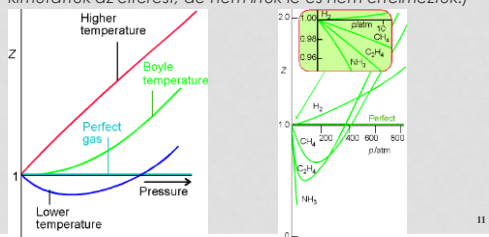
- γ a Z kompresszibilitási együtthatóval kifejezhető:

$$\ln \gamma = \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp$$

10

II. A REÁLIS GÁZOK KÉMIAI POTENCIÁLJA

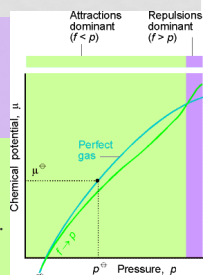
- Emlékeztetőül:
 - A Z értékeket mérni kell, de jól mérhetőek.
 - Z -t a nyomás függvényében ábrázoltuk: hol nagyobb, hol kisebb, de ahogy $p \rightarrow 0$ -hoz, úgy $Z \rightarrow 1$ -hez. (Ezzel csak kimutatjuk az eltérést, de nem írjuk le és nem értelmeztük.)



11

II. A REÁLIS GÁZOK KÉMIAI POTENCIÁLJA

- Ennek okai:
 - Nagy nyomáson a tasztítóerők 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 kölcsönhatás a gázmolekulák között.



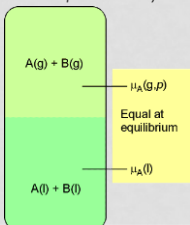
12

III. FOLYADÉKOK KÉMIAI POTENCIÁLJA

- Hogyan függ μ az elegy összetételétől?
 - Alap: egyensúlyban a folyadékban és gőzében a μ kémiai potenciál azonos (ez az egyensúly jellemzője általában is. Lásd a későbbi példákat!):

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

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



13

13

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

- Egy összetett rendszer (pl. kétkomponensű elegy) szabadentalpiája 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 láttuk: $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$
- A kettőből következően két komponensre:

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

14

14

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.

15

15

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

- A tiszta* A anyagra: $\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g) = \mu_A^{\circ} + R\pi \ln\left(\frac{p_A^*}{p^{\circ}}\right)$

- Az A anyag oldatban: $\mu_A(l) = \mu_A(g) = \mu_A^{\circ} + R\pi \ln\left(\frac{p_A}{p^{\circ}}\right)$

- A két egyenletet kivonva egymásból: $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + R\pi \ln\left(\frac{p_A}{p_A^*}\right)$

- A kísérleti adatokat feldolgozva **Raoult** egy **törvényt fogalmazott meg** („rokons vegyületek elegyére”): $p_A = x_A p_A^*$
- Ebből **ideális elegyekre** a következőt kapjuk (ami definíciónak is jó):

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

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

16

16

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

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

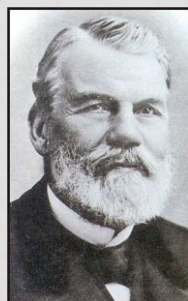
$$p_A = x_A p_A^* \quad \text{és} \quad p_B = x_B p_B^*$$

- 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).

17

17



François-Marie Raoult
1830 – 1901
francia kémikus



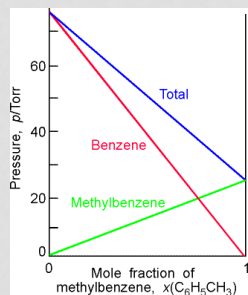
William Henry
1774 – 1836
angol kémikus

18

18

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

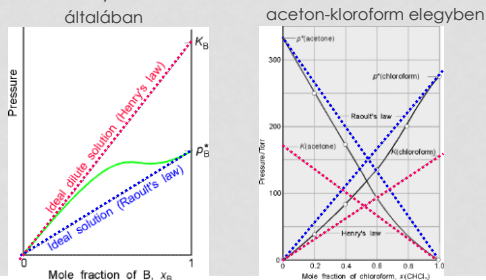
- Két hasonló folyadék elegye: a teljes és a parciális gőznyomások



19

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

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



20

VI. REÁLIS ELEGYEK ÉS OLDATOK: AKTIVITÁSOK

- A reális gázok effektív nyomásának kifejezésére bevezettük 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 koefficientst.
- A helyzet itt bonyolultabb, ezért külön tárgyaljuk
 - az **A oldószer** aktivitását és
 - a **B oldott anyag** aktivitását.
- Fontos kérdés a viszonyítási alap, a **standard állapot** definiálása. (Gázoknál ez egyszerűbb: p^\ominus)

21

VI. REÁLIS ELEGYEK ÉS OLDATOK: AKTIVITÁSOK

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

22

VI. REÁLIS ELEGYEK ÉS OLDATOK: AKTIVITÁSOK

- Az **A oldószer aktivitása** (móltörttekkel)
 - Célszerűen: $a_A = \gamma_A x_A$
 - Értelemszerűen: $a_A \rightarrow x_A$ ha $x_A \rightarrow 1$
 $\gamma_A \rightarrow 1$ ha $x_A \rightarrow 1$
 - 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).
 - Ez fizikailag is megvalósuló állapot.
 - Az **a** aktivitás funkciója: „effektív móltört”
 - Az aktivitás tényleges értéke: $a_A = p_A/p_A^*$, így az értéke gőznyomásméréssel meghatározható.

23

VI. REÁLIS ELEGYEK ÉS OLDATOK: AKTIVITÁSOK

- Az **B oldott anyag aktivitása**
 - Ideális oldat**ban az oldott anyag koncentrációja (móltörtje) kicsi ($x_B \rightarrow 0$), ettől az ($x_B \rightarrow 1$) tiszta anyag (mint kézenfekvő standard) állapot távol van.
 - Ideálisan híg oldatok (**Henry-tv.**: $p_B = x_B K_B$)
 - A **Henry-törvényt** követő B oldott anyag kémiai potenciálja:
$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln(p_B/p_B^*) = \mu_B^* + RT \ln(K_B/p_B^*) + RT \ln x_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B$$

24

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 alkalmazzuk a (mólkoncentrációra vonatkozó) aktivitást mindkét anyagra:

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

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

$$a_B = p_B/p_B^\ominus = \gamma_B x_B$$

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

25

25

VI. REÁLIS ELEGYEK ÉS OLDATOK: AKTIVITÁSOK

A molalitás-skálájú aktivitás:

- Elegyeknél (oldatoknál) gyakran az m molalitást alkalmazzuk. Ennek megfelelő aktivitás definíció szükséges.
- Ideálisan híg oldatokban B oldott anyagra $n_B \ll n_A$, ezért jó közelítéssel $x_B \approx n_B/n_A$.
- Ekkor: $\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln k + RT \ln(m_B/m^\ominus)$.
 - [Itt $x_B = k(m_B/m^\ominus)$, ahol k dimenzió nélküli állandó és $m^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$.]
- Az első két tagot összevonva: $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln(m_B/m^\ominus)$.
 - [Itt μ_B^\ominus a B oldott anyag standard μ -ja ha, $m_B = m^\ominus$.]
- Ekkor: $a_B = \gamma_B(m_B/m^\ominus)$, ahol $\gamma_B \rightarrow 1$ amint $m_B \rightarrow 0$.
- Reális oldatban oldott anyagra: $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$.

26

26

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)	(1) tiszta oldott anyag hipotetikus állapot	$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B$ $a_B = p_B/p_B^\ominus$ és $a_B = \gamma_B x_B$	$\gamma_B \rightarrow 1$ ha $x_B \rightarrow 0$
	(2) b^\ominus molalitású oldott anyag állapot	$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$ $a_B = \gamma_B (b/b^\ominus)$	$\gamma_B \rightarrow 1$ ha $b \rightarrow 0$

† A fogalomba beletartozik, hogy a tiszta folyékony vagy szilárd állapotú anyag aktivitása $a = 1$. A nyomás mindkét esetben 1 bar.

27

27

EGYKOMPONENSŰ RENDSZEREK TERMODINAMIKÁJA

- I. A fázis és komponens fogalma
- II. Fázisdiagramok. A CO_2 , a víz és a He fázisdiagramja.
- III. Fázisstabilitás és fázisátmenet
- IV. A kémiai potenciál alkalmazása egykomponensű többfázisú rendszerek egyensúlyának leírására
- V. A nyomás hatása a fázisegyensúlyokra
- VI. A hőmérséklet hatása a fázisegyensúlyokra. A Clapeyron-egyenlet.
- VII. Folyadék-gőz rendszerek: Clausius-Clapeyron-egyenlet. Párolgási entropia: a Trouton-szabály.
- VIII. Fázisátalakulások osztályozása.
- IX. Felületi feszültség. Kapillárisjelenségek.

28

28

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.

29

29

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 kémiaileg 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).

30

30

I. A FÁZIS ÉS KOMPONENS FOGALMA

Fázisok:

- Gáz (gőz) halmazállapot (g) (**gázfázis**)
 - tiszta gáz (1 komponens) vagy gázelegy (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.
- [Plazma állapot: nem hétköznapi, de fontos.]

31

31

II. FÁZISDIAGRAMOK

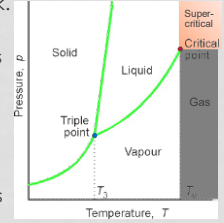
- Kísérleti úton meghatározott ábrák. Egyensúlyi állapotokat tükröznek.

- Sík részek: csak egy-egy fázis stabilis (a gáztörvények egy ilyen síkon belül érvényesek).
- Vonalak (fázishatárok): két-két fázis stabilis, egymással egyensúlyban vannak.

- Hármaspont (T_3): három fázis stabilis egyensúlyban.

- Kritikus pont (T_c): ennél nagyobb hőmérsékleteken csak gázfázis van, kisebb hőmérsékleten gőzfázis.

- Szuperkritikus állapot



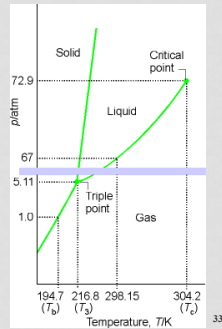
32

32

II. FÁZISDIAGRAMOK

- A CO_2 fázisdiagramja:

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



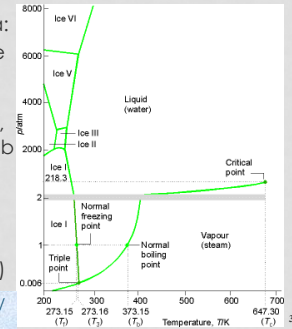
33

33

II. FÁZISDIAGRAMOK

- A H_2O fázisdiagramja:

- A nyomást növelve az olvadáspont **csökken!** (A $\text{H}_2\text{O}(l)$ sűrűsége nagyobb, mőtérfogata kisebb mint a jégé.)
- Nagy nyomásokon különböző szilárd fázisok jelennek meg (II, III, V, VI, VII)



<http://lenteq.ttk.pte.hu/LenteBlog/blog/10109.html>

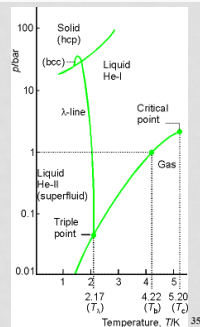
34

34

II. FÁZISDIAGRAMOK

- A ^4He fázisdiagramja:

- egyrészt különleges viselkedést tükröz (folyadék-folyadék átmenet, szuperfolyékonyság),
- másrészt az alacsony hőmérsékletek fizikájában nélkülözhetetlen.



35

35

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	
$S_\alpha \leftrightarrow S_\beta$	módosulátváltozás		rendszerint lassú

36

36

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**.

37

37

IV. A KÉMIAI POTENCIÁL ALKALMAZÁSA FÁZISÁTMENETEK LEÍRÁSÁRA

- Legyen p, T állandó, de a μ nem azonos minden fázisban, azaz nincs egyensúlyban a rendszer.
- Ha $\mu_1 > \mu_2$, akkor dn mennyiségű anyag megy át az 1. helyről a 2. helyre (ez lehet kémiai átalakulás is).

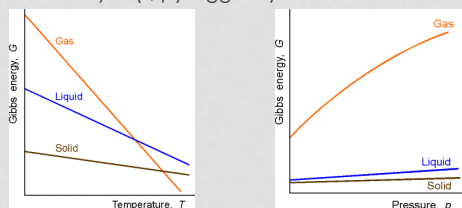
Kezdeti állapot	Spontán változás	Végső állapot
$\mu_1 > \mu_2$	$\mu_1 \xrightarrow{dn} \mu_2$ $- \mu_1 dn + \mu_2 dn$ $dG = (\mu_2 - \mu_1) dn < 0$	$\mu_1 = \mu_2$ $dG = 0$

38

38

IV. A KÉMIAI POTENCIÁL ALKALMAZÁSA FÁZISÁTMENETEK LEÍRÁSÁRA

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



$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \Rightarrow -S_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$$

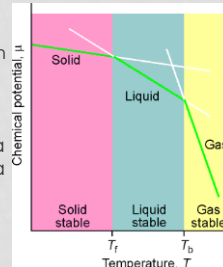
$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \Rightarrow V_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T$$

39

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 (mivel a rendszer S entrópiája ebben a sorrendben egyre nagyobb).
- A T és p változásának hatására a fázisok egymásba – oda és vissza – átalakulnak.
- A fázisátalakulásoktól definiált hőmérsékleten következnek be és függenek a p nyomástól.



40

V. A NYOMÁS HATÁSA FÁZISEGYENSÚLYOKRA

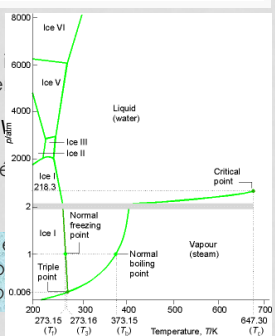
A p külső nyomás hatása a

- Általános termodinamikai hogy p növelésével a μ ké

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

- Általában $V_m(l) > V_m(s)$, ezé azaz az nagyobb nyomáson anyagok olvadáspontja.

- A víz kivétel:** $V_m(l) > V_m(s)$, hatására a T_{fus} olvadáspont (Gyakorlat: gleccserek, kö



41

V. A NYOMÁS HATÁSA FÁZISEGYENSÚLYOKRA

A P külső nyomás hatása a p gőznyomásra:

- Csak a kondenzált (folyadék) fázisra hat a nyomás.
- Tapasztalat:** ΔP külső nyomás hatására nő a p gőznyomás, mert a molekulák „kípréselődnek” a gőzfázisba.
- Leírás:** 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 $d\mu(g) = V_m(g)dp$, ill. $d\mu(l) = V_m(l)dp$.
- Tökéletes gázra: $V_m(g) = RT/p$ azaz $d\mu(g) = RTdp/p$.
- Integrálás után (p^* a normális gőznyomás): $p = p^* e^{\left(\frac{V_m(l)\Delta p}{RT} \right)}$

42

VI. A HŐMÉRSÉKLET HATÁSA AZ EGYENSÚLYI GŐZNYOMÁSRA. A 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:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$
 ΔS_m : a fázisátmenet moláris entrópiaváltozása
 ΔV_m : a fázisátmenet moláris térfogatváltozása
- Három esetet tárgyalunk:
 - szilárd \rightarrow folyadék,
 - folyadék \rightarrow gáz,
 - szilárd \rightarrow gáz.

43

43

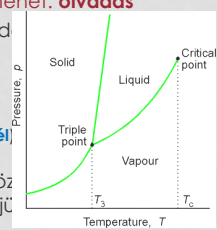
VI. A HŐMÉRSÉKLET HATÁSA AZ EGYENSÚLYI GŐZNYOMÁSRA. A CLAPEYRON-EGYENLET.

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

- A **Clapeyron-egyenlet** alakja olvadási fázisátmenetnél:

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

- $\Delta_{fus} H$ mindig pozitív,
- $\Delta_{fus} V$ is általában pozitív (kivéve a víznél), nagy és pozitív.
- Integrálunk p^* és p , illetve T és T^* között ($\Delta_{fus} H$ -t és $\Delta_{fus} V$ -t állandónak tekintjük)



$$p = p^* + \frac{\Delta_{fus} H (T - T^*)}{\Delta_{fus} V \cdot T^*}$$

- Egyszerűsítéssel és átrendezéssel:

- Ez a fázisdiagram egyenesének az egyenlete.

44

44

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**:

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

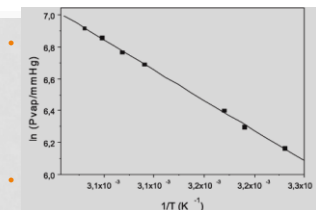
- Integrálás után:

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

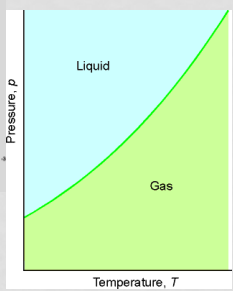
45

45

VII. A CLAUSIUS-CLAPEYRON-EGYENLET.



$\ln p$ ábrázolva az $1/T$ függvényében $-\Delta_{vap} H/R$ meredekségű egyenest ad.



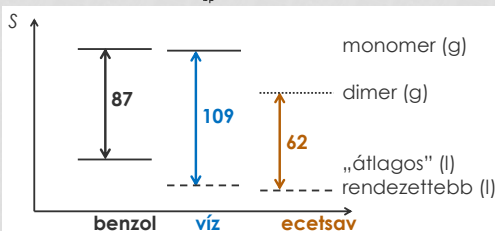
$$p = p^* e^{-\left[\frac{\Delta_{vap} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]}$$

46

46

VII. A CLAUSIUS-CLAPEYRON-EGYENLET.

- Trouton szabály:** a folyadékok párolgási entrópiája közel azonos. $\frac{\Delta_{vap} H}{T_{bp}} = \Delta_{vap} S \approx 85 - 90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



47

47

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

48

48

VIII. A FÁZISÁTALAKULÁSOK OSZTÁLYOZÁSA

Elsődrendű fázisátalakulások:

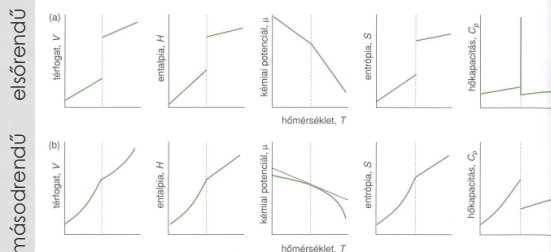
- ahol a $d\mu/dT$ függvény nem folytonos
- pl. $g \rightarrow l, l \rightarrow s, s \rightarrow g, \dots$

Másodrendű és λ -fázisátalakulások:

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

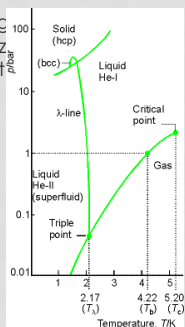
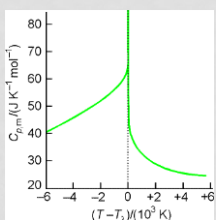
VIII. A FÁZISÁTALAKULÁSOK OSZTÁLYOZÁSA

- Termodinamikai sajátosságok változása különböző típusú fázisátalakulások során:



VIII. A FÁZISÁTALAKULÁSOK OSZTÁLYOZÁSA

- A He λ -görbéje: az átmenetet meg hőkapaacitás erősen növekedni kez, megugrik (végtelenbe tart), s az át meredeken csökken.



IX. FELÜLETI FESZÜLTSG. GÖRBÜLT FELÜLETEK. KAPILLÁRISJELENSÉGEK.

- A folyadékok olyan alak felvételére törekszenek, melynek felülete minimális \rightarrow gömb alakú **cseppek**
- Más erők jelenlétében (pl. gravitáció) ez módosulhat.
- Az a dw munka, ami ahhoz szükséges, hogy a minta felületének a nagysága $d\sigma$ mértékben megváltozzon: $dw = \gamma \cdot d\sigma$ (γ : felületi feszültség, $J m^{-2} \equiv N m^{-1}$)
- Állandó T és V esetén $dw = dA = \gamma \cdot d\sigma$, és mivel $dA < 0$ így $d\sigma < 0$.



IX. FELÜLETI FESZÜLTSG. GÖRBÜLT FELÜLETEK. KAPILLÁRISJELENSÉGEK.

- **Buborék:** az a térrész, amelyben a gőz (és levegő) egy vékony folyadékfilm csapdájában van.

- **Üreg:** a folyadékban lévő, gőzzel töltött lyuk.



Csepp:



2-szeres felület!

IX. FELÜLETI FESZÜLTSG. GÖRBÜLT FELÜLETEK. KAPILLÁRISJELENSÉGEK.

Surface Tension of some Liquids

Table 2.1: Surface tensions γ of some liquids at different temperatures T .

Substance	T	γ (mNm ⁻¹)	Substance	T	γ (mNm ⁻¹)			
Water	10°C	74.23	Mercury	25°C	485.48			
	25°C	71.99		Phenol	50°C	38.20		
	50°C	67.94			Benzene	25°C	28.22	
	75°C	63.57				Toluene	25°C	27.93
	100°C	58.91					Dichloromethane	25°C
Argon	90 K	11.90	n-pentane		25°C	15.49		
	Methanol	25°C	22.07	n-hexane	25°C	17.89		
Ethanol		10°C	23.22	n-heptane	25°C	19.65		
		25°C	21.97	n-octane	10°C	22.57		
	50°C	19.89		25°C	21.14			
1-propanol	25°C	23.32		50°C	18.77			
1-butanol	25°C	24.93		75°C	16.39			
2-butanol	25°C	22.54		100°C	14.01			
Acetone	25°C	23.46	Formamide	25°C	57.03			

IX. FELÜLETI FESZÜLTSG. GÖRBÜLT FELÜLETEK. KAPILLÁRISJELENSÉGEK.

Laplace-egyenlet (üregek): $p_{in} = p_{out} + \frac{2\gamma}{r}$

- A görbült felület belső oldalán (a határfelület konkáv oldalán, az üreg belsejében) a nyomás mindig nagyobb, mint a külső nyomás.
- Ez a különbség nullához tart, ha a görbület sugara a végtelenhez (sík felülethez). $r = 0,10 \text{ mm}$
 $\Delta p = 1,5 \text{ kPa}$
 $h = 15 \text{ cm}$



Kelvin-egyenlet (cseppekre):

- a folyadék gőznyomása görbült felület esetén:

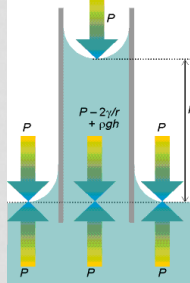
$$p = p^* e^{\frac{V_m(\Delta p)}{RT}} = p^* e^{\frac{2\gamma V_m}{RT r}}$$

55

55

IX. FELÜLETI FESZÜLTSG. GÖRBÜLT FELÜLETEK. KAPILLÁRISJELENSÉGEK.

Laplace-egyenlet (üregek): $p_{in} = p_{out} + \frac{2\gamma}{r}$



$$2\gamma/r = \rho gh$$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho gr}$$

Felületi feszültség mérése:

- r alapján (cseppszám),
- kapillárisemelkedés alapján.

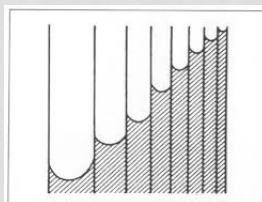
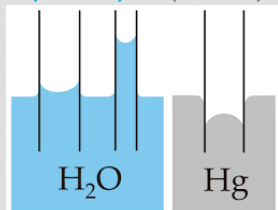
56

56

IX. FELÜLETI FESZÜLTSG. GÖRBÜLT FELÜLETEK. KAPILLÁRISJELENSÉGEK.

- Kapillárisemelkedés, kapilláriscsökkenés: $h = \frac{2\gamma}{\rho gr}$

nedvesíti (konvex) nem nedvesíti (konkáv)



57