

KÉTKOMPONENSŰ RENDSZEREK: ELEGYEK ÉS NAGYHÍGÍTÁSÚ OLDATOK TERMODINAMIKÁJA

- i. Az elegy fogalma.
- ii. A parciális moláris mennyiségek. A parciális moláris térfogat és meghatározása.
- iii. Az elegyedés termodinamikája. Az elegyedés szabadentalpiája és entrópiája. Többelfüggvények.
- iv. Ideális és reális elegyek jellemzése.
- v. Kolligatív sajátosságok termodinamikai leírása: forráspont-emelkedés, fagyáspont-csökkenés, oldhatóság, megoszlás, ozmózis.
- vi. A kolligatív sajátosságok gyakorlati jelentősége.

I. Az elegy fogalma

- **Elegy:** többkomponensű, makroszkopikusan homogén, molekulárisan diszperz rendszer; rendszerint azonos halmazállapotú g, l, s - anyagokból.
 - **korlátlan elegyedés:** két vagy több anyag tetszőleges arányban képez elegyet.
 - **korlátozott elegyedés:** két vagy több anyag csak meghatározott arányoknál képez elegyet.
 - **ideális elegy:** olyan elegy, amelynek képződésekor a szabadentalpia-változás:

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT \sum_i x_i \ln x_i$$
 - **reális elegy:** nem ideális elegy, nem teljesül az előbbi feltétel

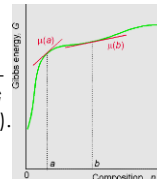
I. Az elegy fogalma

- **Oldat:** olyan homogén elegy, ahol az egyik anyag (l vagy s) koncentrációja sokkal nagyobb a többinél.
 - **oldószer:** az oldat nagy koncentrációban jelenlevő komponense (A)
 - **oldott anyag:** az oldat kis koncentrációban jelenlevő komponense (B, C...)
 - **oldhatóság:** valamely anyag maximális koncentrációja az adott oldószerben, adott T -n és p -n.
- **Keverék:** többkomponensű, nem molekulárisan diszperz, heterogén rendszer (porkeverékek, kolloidok); az alkotórészek (nagy fajlagos felülete fontos szerepet játszik. (A klasszikus termodinamika nem tárgyalja.)

II. Parciális moláris mennyiségek

- Korábban (múlt hét) már tárgyaltuk a parciális moláris szabadentalpiát (**kémiai potenciált**).
 - **Tiszta anyagra** a kémia potenciál azonos a moláris szabadentalpiával: $\mu = G_m$
 - Az **elegyben lévő valamely anyagra** vonatkozó kémiai potenciál a **parciális moláris szabadentalpia**:

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



- azaz a j komponens anyagmennyisége (n_j) függvényében ábrázolt G meredeksége (ha p, T és n' állandó).
- A **kémiai potenciál** (meredekség) **mindig pozitív**

II. Parciális moláris mennyiségek

- **Gibbs-Duhem-egyenlet:** $\sum_j n_j d\mu_j = 0$
 - Tartalma (mondanivalója): az egyik komponens kémiai potenciáljának változása együtt jár a többi komponens kémiai potenciáljának a változásával.

II. Parciális moláris mennyiségek

- Egy szemléletes(ebb) parciális moláris mennyiség: a **parciális moláris térfogat**.
 - **Definíció:** az a térfogati változás, amivel az anyag egy mólya hozzájárul az elegy „végtelen nagy” (térfogatú) mennyiségéhez. (Igy volt ez a parciális moláris szabadentalpia, azaz a kémiai potenciál esetén is.)
 - **Képlete:** $V_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p, T, n_i}$
- Ennek egy konkrét példája a **parciális moláris térfogat** a **víz-etanol** rendszerben.
- Figyeljük meg az ábrán: ha az egyiké nő, akkor a másiké csökken.

II. Parciális moláris mennyiségek

25 °C-on a víz és az etanol parciális moláris térfogata:

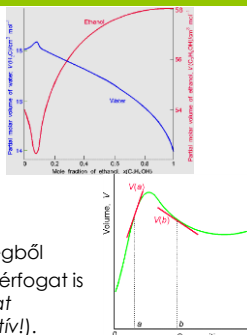
□ A parciális moláris térfogat értéke függ az összetételtől.

□ $dV = V_A dn_A + V_B dn_B$, illetve $0 = n_A dV_A + n_B dV_B$ (**Gibbs-Duhem-egyenlet**)

□ $V = n_A V_A + n_B V_B$ (de a térfogatok nem additívak!)

□ Mérése: dV/dn meredekségből

□ **Negatív** parciális moláris térfogat is van (bár a moláris térfogat (móltérfogat) mindig pozitív!).



III. Az elegyedés termodinamikája

A gázelegyek példáján nézzük meg először.

□ Az elegyedés önkéntes, ezért G -nek csökkennie kell:

□ **Elegyedési szabadentalpia** ($\Delta_{\text{mix}}G$) **tökéletes gázokra**:

□ Előtte (i):

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left(\mu_A^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \right) + n_B \left(\mu_B^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \right)$$

□ Utána (f):

$$G_f = n_A \left(\mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{p^0} \right) + n_B \left(\mu_B^0 + RT \ln \frac{p_B}{p^0} \right)$$

□ A különbség:

$$G_f - G_i = \Delta_{\text{mix}}G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$$

□ Mivel $n_j = n x_j$ és $x_j = \frac{p_j}{p}$: $\Delta_{\text{mix}}G = nRT \sum x_j \ln x_j < 0$

III. Az elegyedés termodinamikája

□ **Elegyedési entrópia** ($\Delta_{\text{mix}}S$) **tökéletes gázokra**:

□ Mivel $(\partial G / \partial T)_{p,n} = -S$, az előző $\Delta_{\text{mix}}G$ deriválásával:

$$\Delta_{\text{mix}}S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T} \right)_{p,n} = -nR \sum x_j \ln x_j > 0$$

□ Az elegyedés hajtóereje az entrópia növekedése: elegyedéskor nő a rendezetlenség.

□ **Elegyedési entalpia** ($\Delta_{\text{mix}}H$) **ideális elegyekre**:

□ $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ alapján: $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ (p és T állandó)

□ **Elegyedési térfogatváltozás ideális elegyekre**:

□ $\Delta_{\text{mix}}V = 0$

□ **Elegyedési belsőenergia-változás ideális elegyekre**:

□ $\Delta_{\text{mix}}U = 0$ (p és T állandó).

IV. Ideális és reális elegyek jellemzése

□ Az **ideális elegyek** ritkák:

□ ilyenek a tökéletes gázok és

□ kémiailag hasonló vegyületek elegyei.

□ Itt az A-A és a B-B molekuláris kölcsönhatások közel egyformák, ehhez hasonlóak az elegyben az A-B kölcsönhatások is.

□ **Reális elegyek**ben ez nem áll fenn: számottevő az A-B kölcsönhatás, ennek következményei vannak az elegyedés termodinamikai függvényeire.

□ Reális elegyekre is megtartjuk az ideális elegyekre érvényes formalizmust.

IV. Ideális és reális elegyek jellemzése

□ **Ideális elegyek**ben az **oldószer** (A) és az **oldott anyag** (B) is követi a **Raoult-törvényt**:

□ $p_A = x_A p_A^*$ és

□ $p_B = x_B p_B^*$.

□ **Reális elegyek**ben **kis koncentrációban** az **oldott anyag** (B) gőznyomása arányos a móltörtjével:

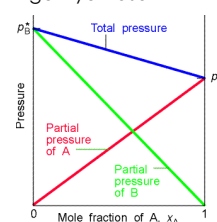
□ $p_B = x_B K_B$.

□ Ez a **Henry-törvény** (főleg oldott gázokra), de itt az arányossági tényező nem p_A^* , hanem K_B , az ún. Henry-állandó (anyagonként egyedi érték).

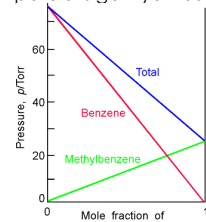
□ **Ideálisan híg oldatok**: az **oldószer** a **Raoult-törvényt**, az **oldott anyag** a **Henry-törvényt** követi.

IV. Ideális és reális elegyek jellemzése

□ **Ideális binér elegy** teljes gőznyomása és komponenseinek gőznyomása



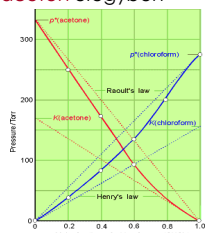
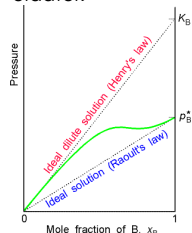
□ Két hasonló folyadék (**benzol** és **toluol**) elegye: a **teljes** és a **parciális gőznyomások**



IV. Ideális és reális elegyek jellemzése

13

- **Reális biner elegy:** a Raoult- és a Henry-törvény és az ideális oldatok
- A Raoult- és a Henry-törvény érvényességének tartományai **kloroform – aceton** elegyben



IV. Ideális és reális elegyek jellemzése

14

- **Reális elegyek és oldatok** termodinamikája:
 - Az egyszerű termodinamika formalizmus megtartása érdekében – a gázok fugacitásához hasonlóan – bevezettük a koncentráció helyettesítésére az **a** aktivitást (és a γ aktivitási koefficientst).
 - Külön tárgyaltuk
 - az oldószer aktivitását és
 - az oldott anyag aktivitását.
 - Fontos kérdés a viszonyítási alap: a standard állapot definiálása.

□ Előző előadás

IV. Ideális és reális elegyek jellemzése

Reális folyadékelegyek többletfüggvényei

15

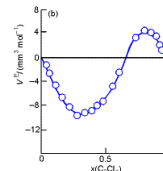
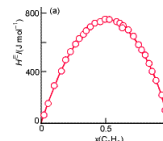
- Az A–A és B–B, így az A–B kölcsönhatások nagysága különböző. Ettől függően a folyadékok
 - korlátlanul elegyednek,
 - korlátozottan elegyednek vagy
 - szételegyednek (nem elegyednek).
- A **többletfüggvény** a mért reális és az ideális érték közötti különbség, pl.: $S^E = \Delta_{\text{mix}} S - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ideal}}$.
- (**Reguláris elegy:** $S^E = 0$ de $H^E \neq 0$.)

IV. Ideális és reális elegyek jellemzése

Reális folyadékelegyek többletfüggvényei

16

- **Kísérleti többletfüggvények:**
 - H^E a benzol – ciklohexán elegyben (*endoterm elegyedés*):
 - V^E a tetraklór-etilén – ciklopentán elegyben (*kiterjedés, illetve összehúzódás is előfordul*)



V. Kolligatív tulajdonságok

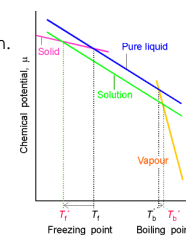
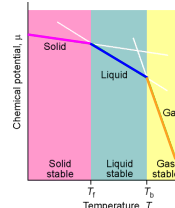
17

- Híg oldatok néhány tulajdonsága nem a moláris koncentrációtól, hanem az oldott részecskék (pl. ionok) számától, azaz „mennyiségétől” függ.
- Ez a következő jelenségekben érvényesül:
 - forráspont-emelkedés,
 - fagyáspont-csökkenés,
 - oldhatóság,
 - megoszlás,
 - ozmózis.
- Ezeket a jelenségeket korábban **kísérletileg kimutatták**, akkor **kvantitatívan (képlettel) is leírták**, utólag pedig **termodinamikailag értelmezték**.

V. Kolligatív tulajdonságok

18

- Kolligatív sajátságok közös jellemzői:
 - az oldott anyag nem illékony, és
 - nem oldódik a szilárd oldószerben.

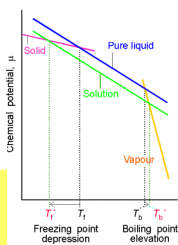
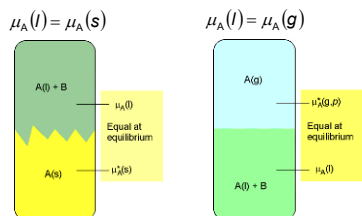


- Az oldott anyag csökkenti az **oldószer** μ kémiai potenciálját.

V. Kolligatív tulajdonságok

19

- A kolligatív sajátságok értelmezéséhez: keressük azt a T -t, ahol az oldószer (A) kémiai potenciálja a különböző fázisokban azonos, pl.:



V. Kolligatív tulajdonságok

20

a) forráspont-emelkedés:

- A tiszta oldószer $\mu_A^*(l)$ kémiai potenciálja lecsökken $\mu_A^*(l) + RT \ln x_A$ értékre. Ez lesz egyenlő a megnövelt forráspontban a tiszta gőz $\mu_A^*(g)$ kémiai potenciáljával.
- Ebből néhány lépésben $\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l) = \Delta_{\text{vap}}G$, $\Delta_{\text{vap}}G = \Delta_{\text{vap}}H - T\Delta_{\text{vap}}S$ és $x_A + x_B = 1$ felhasználásával:
- Az eredeti, kísérletileg talált formula: $\Delta T = K_f m_B$, ahol K_f az ebulioszkópos állandó, m_B a molalitás.
- Korábban móltömeg meghatározásra használták. Ma már nem jelentős módszer.

$$\Delta T = \left(\frac{RT^*{}^2}{\Delta_{\text{vap}}H} \right) x_B$$

V. Kolligatív tulajdonságok

21

a) forráspont-emelkedés:

Oldószer	Forráspont (°C)	Molális forráspontemelkedés (K · kg/mol)
Víz	100,0	0,51
Fenol	181,7	3,04
Ecetsav	118,1	3,07
Benzol	80,2	2,53
Szén-diszulfid	46,2	2,37
Széntetraklorid	76,5	4,95
Naftalin	218,0	5,80
Dietil-éter	35,4	2,10
Ón(IV)-klorid	114,1	9,45

V. Kolligatív tulajdonságok

22

b) fagyáspont-csökkenés:

- A tiszta oldószer $\mu_A^*(l)$ kémiai potenciálja lecsökken $\mu_A^*(l) + RT \ln x_A$ értékre. Ez lesz egyenlő a lecsökkent fagyáspontban a tiszta szilárd oldószer $\mu_A^*(s)$ kémiai potenciáljával.
- Ebből néhány lépésben:
- Az eredeti, kísérletileg talált formula: $\Delta T = K_f m_B$, ahol K_f a krioszópos állandó, m_B a molalitás.
- A jelenség gyakorlatilag is fontos (hűtőkeverékek, jeges utak sózása, tejvízezés kimutatása).

$$\Delta T = \left(\frac{RT^*{}^2}{\Delta_{\text{fus}}H} \right) x_B$$

V. Kolligatív tulajdonságok

23

b) fagyáspont-csökkenés:

Oldószer	Olvadáspont (°C)	Molális fagyáspontcsökkenés (K · kg/mol)
Víz	0,0	1,86
Naftalin	80,2	6,80
Kloroform	-63,5	4,68
Benzol	5,5	5,12
Kámfor	179	39,7
Etil-alkohol	-114,6	1,99
Ciklohexán	6,4	20,2
Széntetraklorid	-22,8	29,8
Ecetsav	16,6	3,9
Foszfor	44	39,9
Kálium-klorid	772	25,3
Vas	1536	~80

V. Kolligatív tulajdonságok

24

c) Oldhatóság (oldékonyság):

- A jelenség: számos szilárd anyag véges mértékben oldódik egyes oldószerekben (telített oldat). Ez függ a T -től (nagyobb vagy kisebb). Vannak tetszőleges arányban egymásban „oldódó” anyagok (pl. víz és NaOH.)

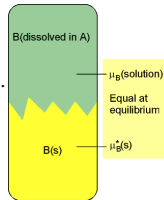
V. Kolligatív tulajdonságok

25

c) Oldhatóság (oldékonyság):

- **Nem kolligatív sajátosság**, de a termodinamikai leírás azonos:
 - a feloldott B anyag $\mu_B = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$ kémiai potenciálja és
 - az edény alján lévő tiszta szilárd anyag $\mu_B^*(s)$ kémiai potenciálja a telítési egyensúlyban megegyezik.
- Most x_B -t keressük:

$$\ln x_B = -\frac{\Delta_{fus}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$



V. Kolligatív tulajdonságok

26

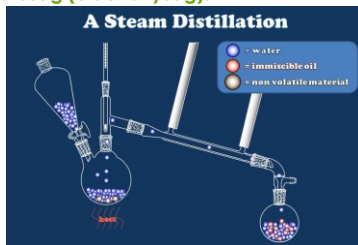
c) Oldhatóság (oldékonyság):

- **gázok** oldhatósága **folyadékokban**:
 - p hatása: **Henry-törvény**
 - T hatása: $\Delta H < 0$, ezért a gázok kiforralhatók, pl. O_2 , CO_2 eltávolítása vízből, oldószerekből
- **gázok** oldhatósága **olvadékokban**:
 - T hatása: $\Delta H > 0$, ezért magas T -n jobban oldódnak!!!, lehűtve zárványokat okoznak (*kohászatban fontos*)
- **folyadékok** oldhatósága **folyadékokban**:
 - **korlátlanul** elegyednek (szétválasztás: desztilláció)
 - **korlátozott mértékben** elegyednek (több fázis)
 - lényegében **nem** elegyednek; gyakorlatban fontos a „megoszlás”; a vízgőzdesztilláció.

V. Kolligatív tulajdonságok

27

c) Oldhatóság (oldékonyság):



<https://www.youtube.com/watch?v=opcULC0ijsY>

vízgőzdesztilláció

V. Kolligatív tulajdonságok

28

c) Oldhatóság (oldékonyság):

- Ha a $p(T)$ eléri a légköri nyomást, akkor a nemelegyedő folyadék formi kezd.
- Ez alacsonyabb hőmérsékleten történik meg, mintha csak a B komponens lenne jelen.
- A „forráspontcsökkenés” mértéke nem függ a hozzáadott víz mennyiségétől!

$$p(T) = p_A^*(T) + p_B^*(T)$$



vízgőzdesztilláció

V. Kolligatív tulajdonságok

29

a) Nernst–Berthelot-megoszlás:

- egy (harmadik) C anyag megoszlása két gyakorlatilag nem elegyedő (A és B, illetve 1. és 2.) folyadék között.
- Célszerű, ha az oldékonyság a két fázisban nagyon különbözik, mert ekkor jelentős mértékű a megoszlás.
- A harmadik anyag (C) μ -ja a két oldatban azonos: $\mu_C^*(1) + RT \ln x_C(1) = \mu_C^*(2) + RT \ln x_C(2)$
- megoszlási állandó = $x_C(1) / x_C(2)$.
- **Gyakorlati alkalmazás:** „kírázás”; a több lépéses extrakció számos ipari eljárásban használatos.

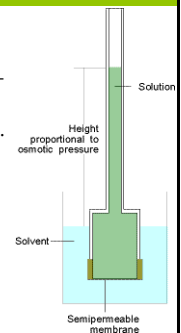
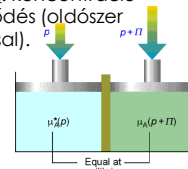


V. Kolligatív tulajdonságok

30

e) Ozmózis:

- **A jelenség:** oldat és oldószer közötti féligáteresztő (szemipermeabilis) hártya oldalán megjelenő nyomás.
- **Ok:** különböző kémiai potenciálok.
- **Tendencia:** koncentrációkiegyenlítés (oldószer vándorlással).



V. Kolligatív tulajdonságok

31

e) Ozmózis:

- Az ellennyomást
 - vagy a megemelkedő folyadékoszlop jelenti (ekkor hígulás következik be, így eltértünk a kezdeti állapottól).
 - vagy súllyal (erővel) gyakoroljuk (ekkor nincs hígulás, egyszerűbb a rendszer, pontosabb a mérés) [sőt nagy nyomással fordított ozmózis érhető el].
- **Szemléltetése:** a szőlőszem desztillált vízben megduzzad, tömény sóoldatban „kiszárad”.
 - A víz mindig a töményebb fázis felé diffundál, ennek révén a koncentrációkülönbség – és a kémiai potenciál – kiegyenlítődik.

V. Kolligatív tulajdonságok

32

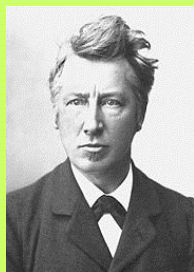
- Egyensúlyban μ a hártya mindkét oldalán azonos:

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi)$$
- Az oldott anyag következtében:

$$\mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A$$
- A nyomás hatása: $\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m dp$
- A három egyenletből: $-RT \ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_m dp$
- Híg oldatokban $\ln x_A \approx -x_B \approx -n_B/n_A$, továbbá V_m állandó, így a **van't Hoff-egyenletet** kapjuk:

$$\Pi V = n_B RT \text{ vagy (mivel } n_B/V = [B]) \Pi = [B]RT$$
- **Ez az egyenlet ideálisan híg oldatokra érvényes.**
- **Óriásmolekulák nem ideális oldatára:**

$$\Pi = [B]RT (1 + B[B] + \dots)$$
- A gyakorlatban kalibrációs görbéket készítenek.



„He was a Dutch physical and organic chemist and **the first winner of the Nobel Prize in Chemistry**. He is best known for his discoveries in chemical kinetics, chemical equilibrium, osmotic pressure, and stereochemistry. His work in these subjects helped found the discipline of physical chemistry as it is today.”

33

Jacobus Henricus van 't Hoff, Jr.

1852 – 1911

VI. A kolligatív tulajdonságok gyakorlati jelentősége

34

- **Fagyáspont-csökkenés:**
 - hűtőkeverékek,
 - útsózás,
 - tejvizezés kimutatása
- **Forráspont-emelkedés:**
 - ma már alig használják mólómegeg-meghatározásra
- **Megoszlás:**
 - extrakció (kiválás) laborban és iparban
- **Oldhatóság:**
 - oldatkészítés,
 - oldhatóság T-függése

VI. A kolligatív tulajdonságok gyakorlati jelentősége

35

- **Ozmózis:**
 - Sejtbiológiában különösen fontos jelenség. Emberi sejtekben kb. 8 bar-nyi ozmózisnyomás van. Ez megfelel a 0,9 % (m/m) nátrium-klorid ún. fiziológias sóoldatnak. Ezt alkalmazzák infúzióknál, injekcióknál.
 - A sós ételek után ezért vagyunk szomjasak.
 - A hemodialízis is ezen alapszik.
 - Az ozmometria ma is jelentős módszer az (átlagos) mólómegeg meghatározására a klinikai gyakorlatban.
 - Növényekben 20 bar ozmózisnyomás is lehet.
 - Ipari alkalmazások:
 - víz sótalanítása (fordított ozmózis),
 - cukorgyártás.