

## FÁZISTÖRVÉNY

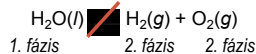
- I. Komponensek, fázisok, szabadsági fokok fogalma, számának megadása.
- II. A fázistörvény megfogalmazása és levezetése.
- III. A fázistörvény alkalmazása – **egykomponensű** rendszerek.
- IV. Fázisátalakulások és detektálásuk.
- V. A fázistörvény alkalmazása – **kétkomponensű** rendszerek.
- VI. Reaktív rendszerek.
- VII. A fázistörvény alkalmazása – **háromkomponensű** rendszerek.

## I. Komponensek, fázisok, szabadsági fokok fogalma, számának megadása.

- 2
- **Fázis (F vagy P):** egy anyagi rendszer makroszkopikus méretű, azonos fizikai tulajdonságokkal bíró része. Egy vagy több komponensből állhat (pl.:  $\text{NH}_3$  gáz, víz-sósav, levegő, vasérc ...).
- **Komponens (K / C):** valamennyi fázis összetételének a megadásához szükséges **független alkotórészek** (elemek, vegyületek, ionok ...) **minimális száma**.
  - Meghatározása nem reaktív rendszerekben egyszerű, reaktív többfázisú rendszerekben gyakran bonyolult.
  - **Alkotó(rész): minden** jelenlévő kémiai anyagfélétség.
- **Szabadsági fok (Sz / F):** azon intenzív változók száma, amelyeket egymástól függetlenül változtathatunk anélkül, hogy az egyensúlyi rendszerben megváltozna a fázisok száma.

## I. Komponensek, fázisok, szabadsági fokok fogalma, számának megadása.

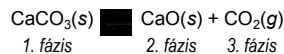
3 **Hidrogéngázt, oxigéngázt és vizet tartalmazó rendszer** (példa a komponensek számának számítására):



- Három alkotórész ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  és  $\text{H}_2\text{O}$ ) és két fázis (folyékony és gáz, **F = 2**) van jelen.
- Szobahőmérsékleten az  $\text{O}_2$  és  $\text{H}_2$  nem reagálnak egymással, illetve a víz nem bomlik elemeire,
- ezért a rendszert három komponens alkotja (**K = 3**).

## I. Komponensek, fázisok, szabadsági fokok fogalma, számának megadása.

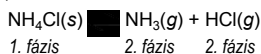
4 **Szilárd kalcium-karbonát hevítése** (példa a komponensek számának számítására):



- Ha tudjuk a  $\text{CO}_2(g)$ -t, azaz a 3. (gáz)fázis összetételét,
- továbbá a  $\text{CaO}(s)$ -t, a 2. fázisét is,
- akkor ez a két adat az 1. fázis összetételét a fenti sztöchiometriai egyenlet révén meghatározza.
- Ezért ebben a rendszerben
  - három fázis (**F = 3**, lásd fent) és
  - két komponens (**K = 2**) található (habár három alkotórész van).

## I. Komponensek, fázisok, szabadsági fokok fogalma, számának megadása.

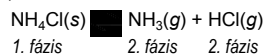
5 **Szilárd ammónium-klorid termék bomlása** (példa a komponensek számának számítására):



- Három alkotórész és két fázis (szilárd és gáz, **F = 2**) van jelen.
- Az ammónia- és a sósavgáz a reakcióegyenlet által megszabott (1:1) sztöchiometriai arányban vannak a gázfázisban,
- tehát mindkét fázis megadásához elegendő egyetlen anyagfélétség, pl. az  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (**K = 1**).

## I. Komponensek, fázisok, szabadsági fokok fogalma, számának megadása.

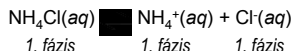
6 **Szilárd ammónium-klorid + sósavgáz magas T-en** (példa a komponensek számának számítására):



- Három alkotórész és két fázis (szilárd és gáz, **F = 2**) van jelen.
- Az ammónia- és a sósavgáz NINCS a reakcióegyenlet által megszabott (1:1) sztöchiometriai arányban a gázfázisban,
- tehát a két fázis megadásához két anyagfélétség megadása szükséges, pl. az  $\text{NH}_4\text{Cl}$  és  $\text{HCl}$  (**K = 2**).

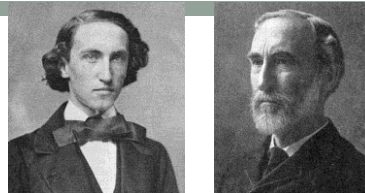
## I. Komponensek, fázisok, szabadsági fokok fogalma, számának megadása.

**Ammónium-klorid híg vizes oldata a folyadékfázisban** (példa a komponensek számának számítására):



- Első „érzésre”  $K = 2$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  és  $\text{H}_2\text{O}$ ).
- Az anyagfélések száma  $\delta$  ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  és  $\text{OH}^-$  – de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nincs!).
- Ezek között kapcsolatot teremt
  - 1 anyagmérleg egyenlet:  $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = [\text{Cl}^-]$
  - 1 töltésmérleg egyenlet:  $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$
  - és 2 egyensúlyi állandó:  $K_w$  és  $K_b(\text{NH}_4^+)$
  - $K = \delta - (1+1+2) = 2$

## Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903)



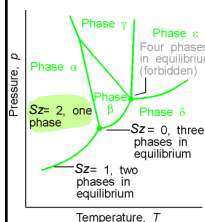
J. W. Gibbs – pár évig tartó európai tanulmányútja kivételével – élete legnagyobb részét a Yale Egyetemen töltötte. Családot sohasem alapított; a nővérel élt közös háztartásban. Hosszú éveken keresztül töprengett következtetéseiről, majd rendkívül precízen kifejtve azokat, dolgozatait egy jelentéktelen folyóiratban (The Transactions of the Connecticut Academy of Sciences) publikálta. Barátai és diákjai nagy tisztelettel tekintettek a szerény emberre és a kiváló tanárra. A kortárs amerikai tudósok figyelmét túlságosan lekötötte a kémia gyakorlati kérdéseinek vizsgálata, így Gibbs életében nem ismerték fel elméletének kiemelkedő fontosságát. Ma azonban sokan úgy emlegetik, mint Amerika első nagy tudósainak egyikét.

## II. A fázistörvény megfogalmazása és levezetése.

- Az **intenzív változók**:  $p$ ,  $T$  és az  $x_j$  móltörtök.
- Egy fázis összetételének a megadásához  $K-1$  móltört kell.
- $F$  fázisban  $F(K-1)$  összetételt jellemző változó van; összesen tehát:  $F(K-1)+2$  változó.
- Egyensúlyban minden  $J$  komponensre:
  - $\mu_{j,\alpha} = \mu_{j,\beta} = \dots$   $F$  számú fázisra, azaz  $F-1$  egyenlet komponensenként.
  - $K$  komponensre összesen:  $K(F-1)$  egyenlet.
- Minden egyenlet eggyel csökkenti a  $F(K-1)+2$  intenzív változók megváltoztatható számát.
- A teljes szabadsági fokok száma tehát:

$$Sz = [F(K-1)+2] - K(F-1) = K - F + 2$$

## III. A fázistörvény alkalmazása – egykomponensű rendszerek.



**Egykomponensű rendszerek ( $K = 1$ ):**

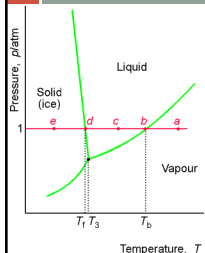
- síkrészek:  $Sz = 1-1+2 = 2$ 
  - $T$  és  $p$  is szabadon változtatható.
- vonalakon:  $Sz = 1-2+2 = 1$ 
  - Vagy  $T$ , vagy  $p$  változtatható szabadon.
- $T_3$  pontban:  $Sz = 1-3+2 = 0$ 
  - Invariáns rendszer.
- Egyszerre négy fázis nem lehet egyensúlyban!

$$Sz = K - F + 2$$

## III. A fázistörvény alkalmazása – egykomponensű rendszerek.

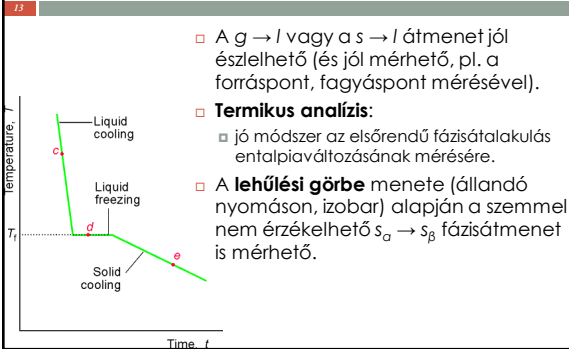
- **Egykomponensű rendszer**, egy (egyensúlyi) fázis:
  - Végtelen sok  $p$ - $T$  pár lehetséges  $\rightarrow Sz = 2$ .
- Egykomponensű rendszer, két egyensúlyi fázis:
  - A két ( $\alpha, \beta$ ) fázisban a  $\mu$ -k azonosak:  $\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$ .
  - Egy darab két ismeretlenes egyenlet. Sok megoldás van, de  $p$  rögzítése meghatározza  $T$ -t (vagy  $T$  rögzítése  $p$ -t). Ez egy szabadsági fokot jelent:  $Sz = 1$ .
- Egykomponensű rendszer, három egyensúlyi fázis:
  - A három ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) fázisban a kémiai potenciálok azonosak, de ha  $\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$  és  $\mu_\beta(p, T) = \mu_\gamma(p, T)$ , akkor  $\mu_\alpha(p, T) = \mu_\gamma(p, T)$ .
  - Két ismeretlenes egyenletrendszernek csak egy  $p$  és  $T$  adatkár megoldása van.  $\rightarrow$  Nincs szabadsági fok:  $Sz = 0$ .

## IV. Fázisátalakulások és detektálásuk.



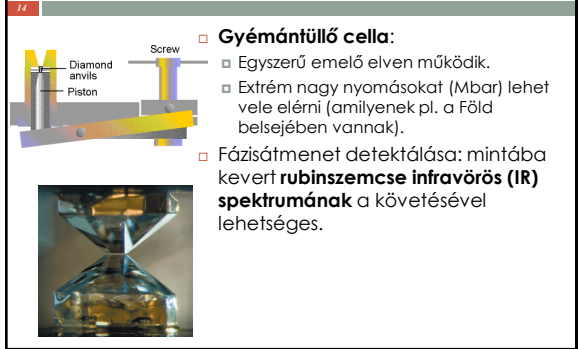
- $T$  csökkenésével ( $p = \text{állandó}$ ):
  - Gőz (a)  $\rightarrow$  folyadék (c)  $\rightarrow$  szilárd (e) átmenet jelentkezik.
  - A b pontban van a forráspont ( $T_b$ ), ill. a kondenzáció is.
  - A d pontban van a fagyáspont ( $T_1$ ), ill. az olvadáspont is.
- Lehet egy függőleges vonal mentén a nyomás hatására bekövetkező változásokat is követni (ekkor  $T = \text{állandó}$ ).

## IV. Fázisátalakulások és detektálásuk.

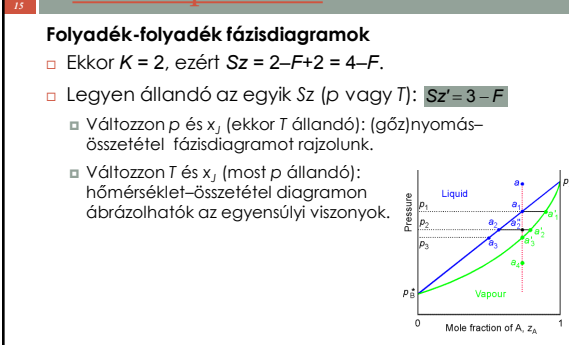


- A  $g \rightarrow l$  vagy a  $s \rightarrow l$  átmenet jól észlelhető (és jól mérhető, pl. a forráspont, fagyáspont mérésével).
- **Termikus analízis:**
  - jó módszer az elsőrendű fázisátalakulás entalpiaváltozásának mérésére.
- A **lehülési görbe** menete (állandó nyomáson, izobar) alapján a szemmel nem érzékelhető  $s_\alpha \rightarrow s_\beta$  fázisátmenet is mérhető.

## IV. Fázisátalakulások és detektálásuk.

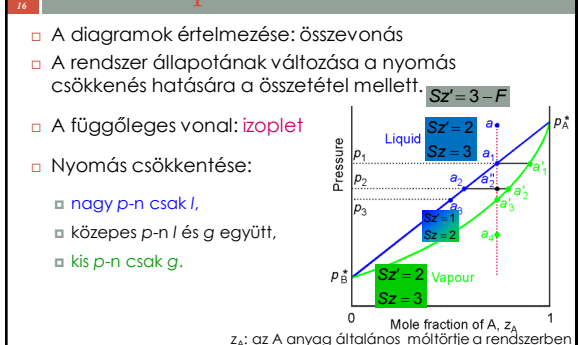


## V. A fázistörvény alkalmazása – kétkomponensű rendszerek.



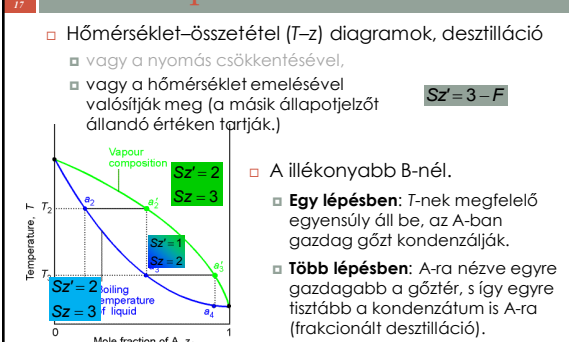
- Folyadék-folyadék fázisdiagramok**
- Ekkor  $K = 2$ , ezért  $Sz = 2 - F + 2 = 4 - F$ .
  - Legyen állandó az egyik  $Sz$  ( $p$  vagy  $T$ ):  **$Sz' = 3 - F$** 
    - Változzon  $p$  és  $x_j$  (ekkor  $T$  állandó): (gőz)nyomás-összetétel fázisdiagramot rajzolunk.
    - Változzon  $T$  és  $x_j$  (most  $p$  állandó): hőmérséklet-összetétel diagramon ábrázolhatók az egyensúlyi viszonyok.

## V. A fázistörvény alkalmazása – kétkomponensű rendszerek.



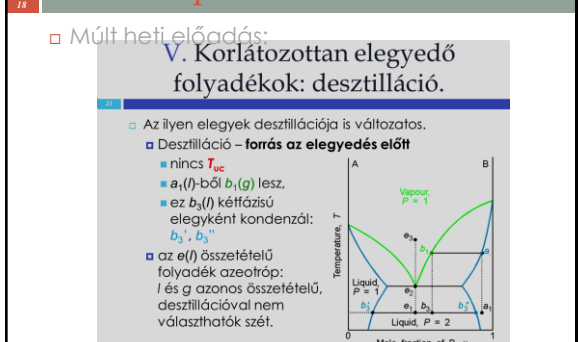
- A diagramok értelmezése: összevonás
- A rendszer állapotának változása a nyomás csökkenés hatására a összetétel mellett,  **$Sz' = 3 - F$**
- A függőleges vonal: **izopleth**
- Nyomás csökkentése:
  - nagy  $p$ -n csak  $l$ ,
  - közepes  $p$ -n  $l$  és  $g$  együtt,
  - kis  $p$ -n csak  $g$ .

## V. A fázistörvény alkalmazása – kétkomponensű rendszerek.



- Hőmérséklet-összetétel ( $T$ - $z$ ) diagramok, desztilláció
  - vagy a nyomás csökkentésével,
  - vagy a hőmérséklet emelésével valósítják meg (a másik állapotjelzőt állandó értéken tartják).
- A illékonyabb B-nél.
- **Egy lépésben:**  $T$ -nek megfelelő egyensúly áll be, az A-ban gazdag gőzt kondenzálják.
- **Több lépésben:** A-ra nézve egyre gazdagabb a gőztér, s így egyre tisztább a kondenzátum is A-ra (frakcionált desztilláció).

## V. A fázistörvény alkalmazása – kétkomponensű rendszerek.



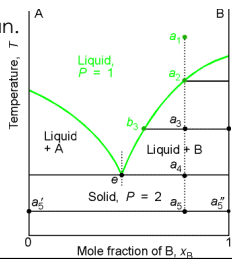
- Múlt heti előadás: **V. Korlátozottan elegyedő folyadékok: desztilláció.**
- Az ilyen elegyek desztillációja is változatos.
  - Desztilláció – **forrás az elegyedés előtt**
    - nincs  $T_{uc}$
    - $a_1(l)$ -ből  $b_1(g)$  lesz,
    - ez  $b_1(l)$  kétfázisú elegyként kondenzál:  $b_1', b_1''$
  - az  $e(l)$  összetételű folyadék azeotrop:  $l$  és  $g$  azonos összetételű, desztillációval nem választhatók szét.

## V. A fázistörvény alkalmazása – kétkomponensű rendszerek.

19

### Folyadék-szilárd fázisdiagramok

- Két, nem elegyedő fém (pl. Sb és Bi).
- A fázisdiagram hasonló az előzőhöz, csak most  $l$  és  $s$  van.
- Hűtési kor:
  - kiindulás ( $a_1$ ):  $K = 2$ ,  $F = 1$
  - $a_2$ -ben  $l$  és  $B(s)$ , azaz  $F = 2$
  - $a_3$ -ban:  $F = 2$ , emelőszabály
  - $a_4$ -től:  $F = 2$ , tiszta A és B

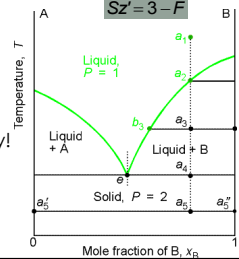


## V. A fázistörvény alkalmazása – kétkomponensű rendszerek.

20

Eutektikum („könnyen olvadó”): az  $e$  összetételnél

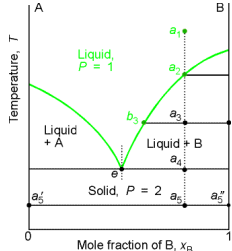
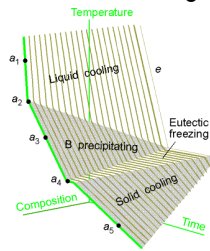
- $l$  és  $s$  összetétele azonos
- legalacsonyabb  $T_{fus}$
- csak itt van határozott dermedéspont
- sem A, sem B nem válik ki
- $Sz' = 0$ , ha  $K = 2$  és  $F = 3$
- gyakorlati jelentősége nagy!
  - 67s% Sn + 33s%Pb: 183 °C
  - 23s% NaCl + 77s%víz: -21 °C



## V. A fázistörvény alkalmazása – kétkomponensű rendszerek.

21

- **Termikus analízis: lehülési görbéket** mérünk.
- Eutektikus összetételnél csak egy töréspont van: ez az **eutektikus megtorpanás!**

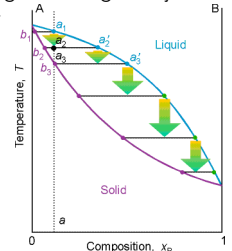


## V. A fázistörvény alkalmazása – kétkomponensű rendszerek.

22

### Ultrasztiszta anyagok előállítása, szennyezések szabályozása:

- Technikailag nagyon tiszta anyagok szükségesek, jól szabályozott, minimális szennyezéssel, pl. félvezetőkben.
- Ezek **frakcionált kristályosítással** is előállíthatók, de ez lassú és pazarló eljárás.

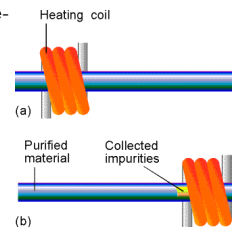


## V. A fázistörvény alkalmazása – kétkomponensű rendszerek.

23

### Ultrasztiszta anyagok előállítása, szennyezések szabályozása:

- Technikailag nagyon tiszta anyagok szükségesek, jól szabályozott, minimális szennyezéssel, pl. félvezetőkben.
- **Zónaolvasztásos finomítás:** a szennyező jobban oldódik az olvadékban, mint a szilárd fázisban.
- Rúd alakú mintán olvadákszóna halad végig – sokszor.

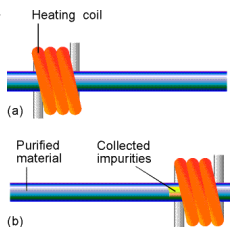


## V. A fázistörvény alkalmazása – kétkomponensű rendszerek.

24

### Ultrasztiszta anyagok előállítása, szennyezések szabályozása:

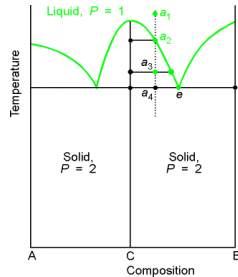
- Technikailag nagyon tiszta anyagok szükségesek, jól szabályozott, minimális szennyezéssel, pl. félvezetőkben.
- **Zónaolvasztásos szennyezőszint beállítás: dópolás** (valamely „szennyező” mesterséges, de jól szabályozott, egyenletes szintű adagolása).



## VI. Reaktív rendszerek.

25

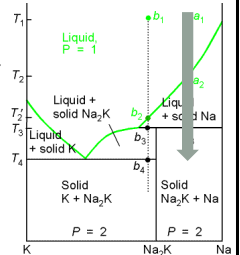
- Kivételesen átlépünk a **reaktív rendszerek**be: a komponensek reagálnak és vegyület képződik:
- $A + B \rightarrow C$  (így  $K = 2$ )
- [A és C], valamint [B és C] is eutektikumot képez.
  - (pl.  $Ga + As = GaAs$ ).
- Két – [A,C], ill. [B,C] – binér eutektikus rendszer fázis-diagramja egymás mellett.



## VI. Reaktív rendszerek.

26

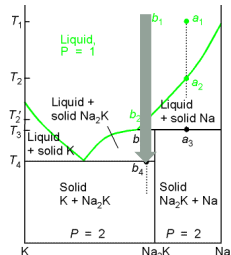
- Kivételesen átlépünk a **reaktív rendszerek**be: a komponensek reagálnak és vegyület képződik:
- $A + B \rightarrow C$  (így  $K = 2$ )
- **Inkongruens olvadás:** a szilárdan stabilis C vegyület (pl.  $Na_2K$ ) folyadék állapotban (magas T-n) elbomlik.
- Lehűlés az  $a_1$  izoplejt mentén:
  - $a_2$ -től Na(s), és K-ban dús l
  - $a_3$ -ban csak Na(s) és  $Na_2K$ (s)



## VI. Reaktív rendszerek.

27

- Kivételesen átlépünk a reaktív rendszerekbe: a komponensek reagálnak és vegyület képződik:
- $A + B \rightarrow C$  (így  $K = 2$ )
- **Inkongruens olvadás:** a szilárdan stabilis C vegyület (pl.  $Na_2K$ ) folyadék állapotban (magas T-n) elbomlik.
- Lehűlés a  $b_1$  izoplejt mentén:
  - $b_2$ -ben Na(s) kiválás
  - $b_3$ -tól  $Na_2K$ (s) keletkezés
  - $b_4$ -ben eutektikum (2 fázis): K(s) és  $Na_2K$ (s)



## VII. A fázistörvény alkalmazása – háromkomponensű rendszerek.

28

- A fázistörvény:  $Sz = 3 - F + 2 = 5 - F$ , azaz a szabadsági fokok száma elérheti a 4-et is.
- Ha p és T állandó, akkor még szabadon változtatható két komponens móltörtjét.
  - **Háromszög-fázisdiagramok:** nincs rajtuk sem p, sem T tengely, csak 3 összetétel-tengelyük van – és a fázisok.
  - Ezeket is kísérletesen kell felvenni.
  - Mindig az adott (mért) p-n és T-n érvényesek.

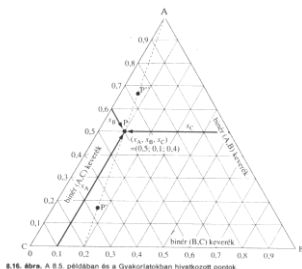
## VII. A fázistörvény alkalmazása – háromkomponensű rendszerek.

29

**Háromszög-fázisdiagramok:** nincs rajtuk sem p, sem T tengely, csak 3 összetétel-tengelyük van – és a fázisok.

Ezeket is kísérletesen kell felvenni.

Mindig az adott (mért) p-n és T-n érvényesek.



8.16. ábra. A 8.5. példában és a Gyakorlatban hivatkozott pontok.

(c)  $x_A = 0,80$ ,  $x_B = 0$ ,  $x_C = 0,20$   
 (d)  $x_A = 0,60$ ,  $x_B = 0,25$ ,  $x_C = 0,15$   
 (e)  $x_A = 0,20$ ,  $x_B = 0,40$ ,  $x_C = 0,40$

## VII. A fázistörvény alkalmazása – háromkomponensű rendszerek.

30

- **Kisózás:** háromfázisú megoszlás egy oldat és két szilárd fázis között.
- Több változatban is ismert és használt:
  - valamely (értékes, pl. termék) só kicsapása egy oldatból egy másik (semleges) só hozzáadásával,
  - hidrophil kolloidok kicsapása só hozzáadásával (a kolloidot védő vízréteget a só elvonja),
  - oldott szerves anyagok kiválasztása vizes oldatból só hozzáadásával (a só csökkenti a víz aktivitását).

