

Grofcsik András:

# FIZIKAI KÉMIA I

(A 2006. tavaszi félévben tartott előadás vázlata)

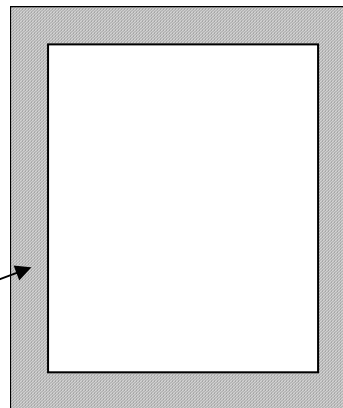
# A termodinamikai rendszer fogalma, típusai és jellemzése

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

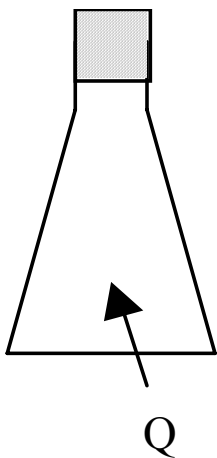
Környezet: ami a rendszeren kívül van.

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

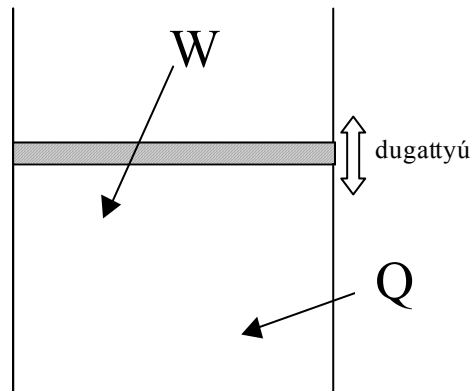
szigetelés



Zárt: energia átmegy a falon, anyag nem.



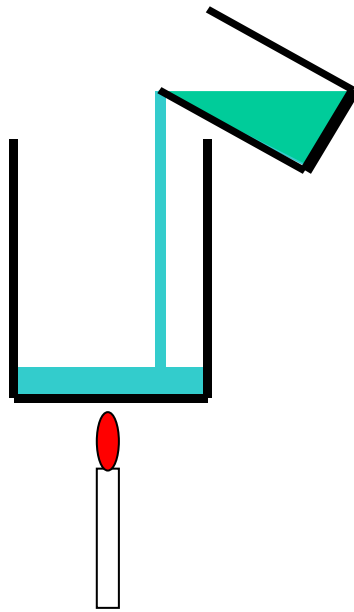
a) állandó térfogat



b) változó térfogat

Q: hő, W: munka

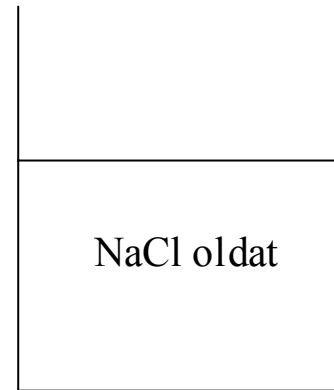
Nyitott (nyílt):



anyagtranszport  
energiatranszport

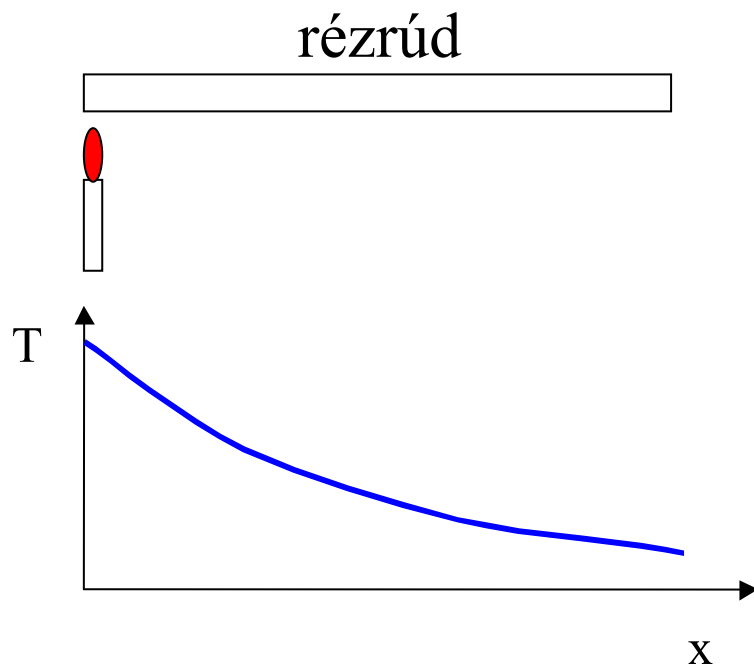
Homogén: makroszkopikus tulajdonságok minden pontban azonosak.

P1.



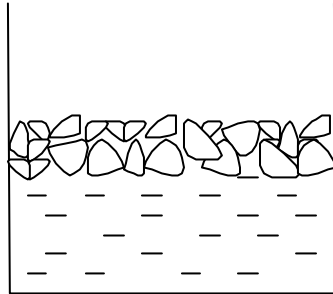
Inhomogén: egyes makroszkopikus tulajdonságok helyről helyre változnak; eloszlásukat folytonos függvény írja le.

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.

A termodinamikai rendszer állapota a mérhető fizikai tulajdonságok összessége.

A rendszer állapotától függő makroszkopikus jellemzőket **állapotjelzők**nek (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.

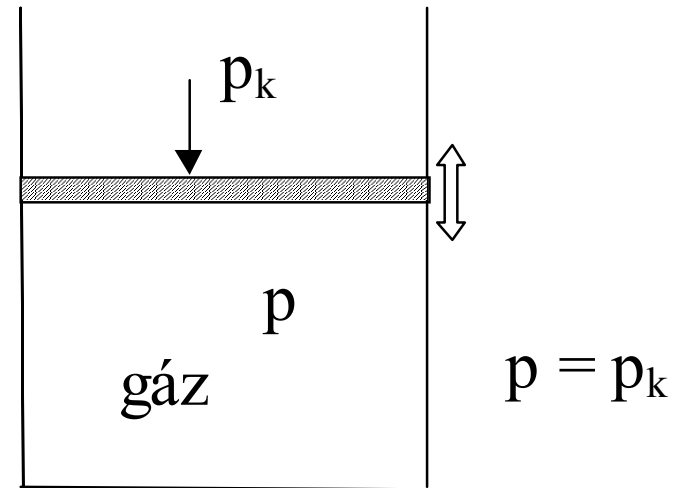
Nem egyensúlyi rendszer: állapotváltozók az időben változnak.

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 (  $p = \text{áll.}$  )

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

adiabatikus (  $Q = 0$  )

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

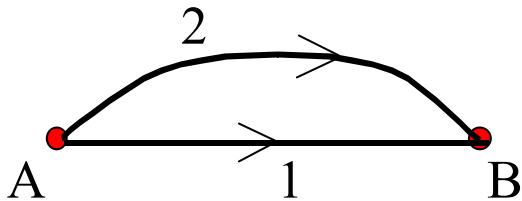
G – szabadentalpia

Változás pl.  $\Delta U$

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



$$W_2 \neq W_1$$

Változásról nem beszélünk.

Infinitezimális érték:  $\delta W$ ,  $\delta Q$  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.

$$\text{Sűrűség } \rho = m/V$$

$$\text{Móltérfogat: } V_m = V/n$$

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

**Állapotegyenlet:** az egyensúlyban levő rendszer állapotfüggvényei között teremtet kapcsolatot.

Pl. tökéletes gáz  
állapotegyenlete:

$$pV = nRT$$

$$R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$V [\text{m}^3]$$

$$T [\text{K}]$$

$$p [\text{Pa}]$$

$$n [\text{mol}]$$

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

# A fázisok és komponensek számának kapcsolata

Fázisok száma: **F**

Komponensek száma: **K**

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

**SZ** = állapotjelzők száma - 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:  $y_{pr} = 1 - (y_m + y_e)$ .

Az állapotjelzők száma tehát minden fázisban  $K+1$  ( $K-1$  móltört adat + a nyomás és a hőmérséklet).

$F$  számú fázisban  $F(K+1)$  adat

Egyenletek száma: minden intenzív mennyiségre  $F-1$  egyenlet (pl.  $p^1 = p^2 = \dots = p^F$ ). Koncentrációkra: megoszlási egyensúly

$K+2$  intenzív állapotjelző van. Összesen  $(K+2)(F-1)$  egyenlet

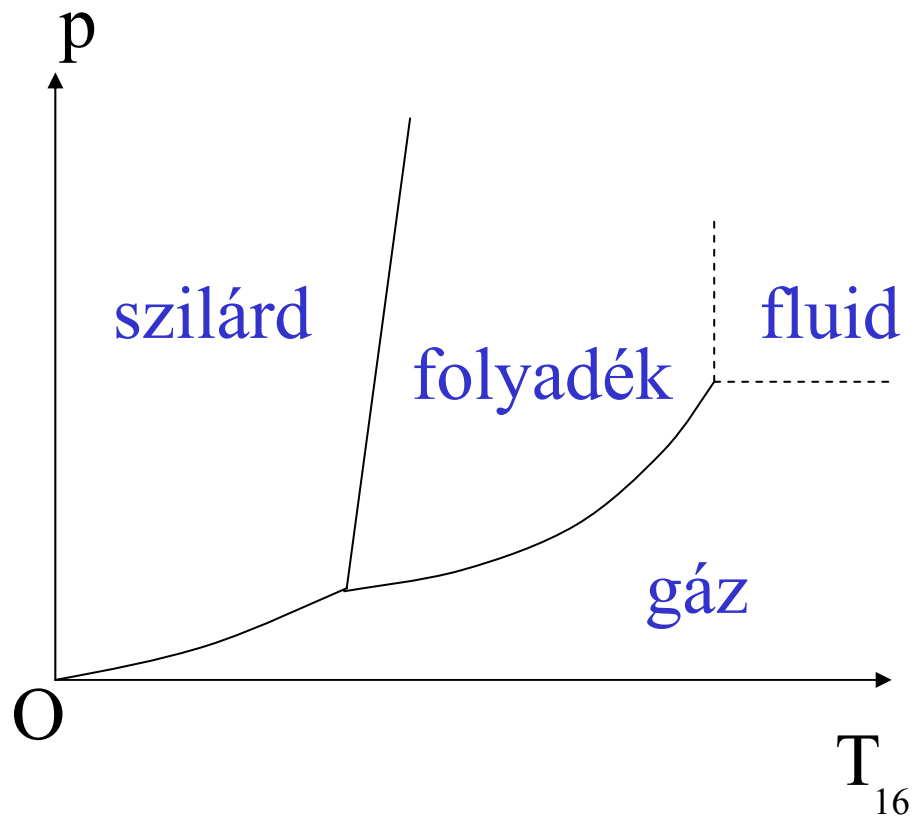
$$S_z = F(K+1) - (K+2)(F-1) = K-F+2$$

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

(Gibbs-féle fázisszabály)

## Egykomponensű rendszerek

F	Sz
1	2 (T, p)
2	1
3	0 (hármaspont)





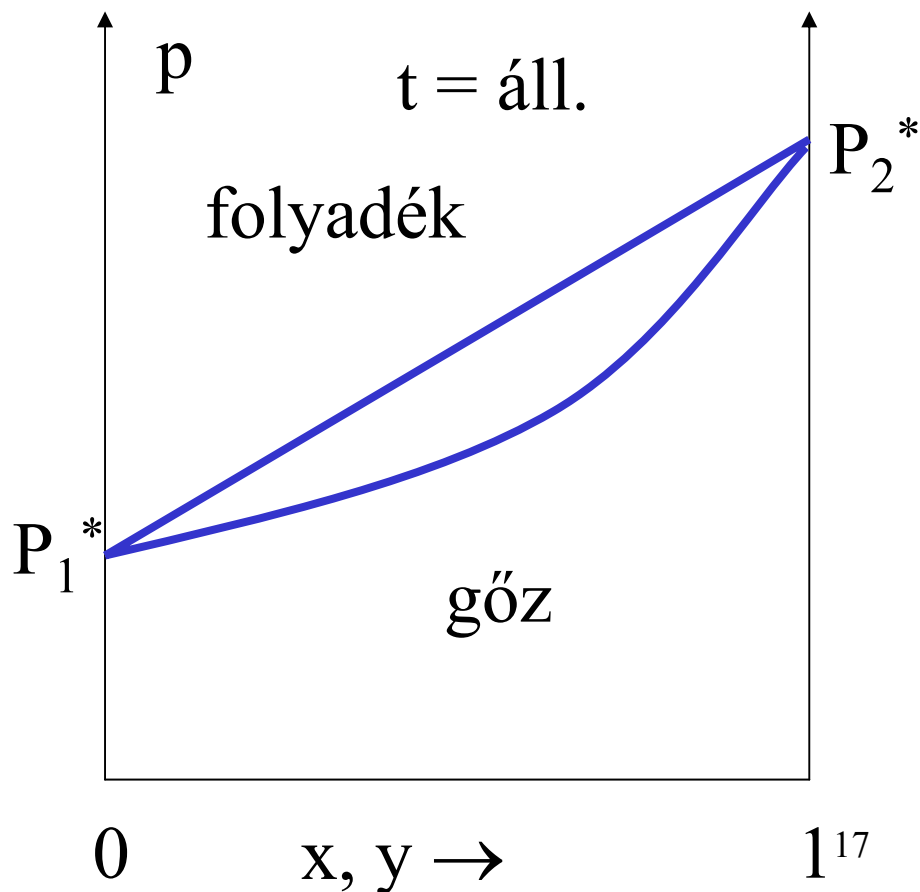
$$S_z = K - F + 2$$

(Gibbs-féle fázisszabály)

## Kétkomponensű rendszerek

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

Síkban csak úgy  
ábrázolhatjuk, ha az  
egyik állapotjelzőt  
rögzítjük.



# 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 hőmérsékleti 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 hőmérsékletmérés alapjául. (Minden valóságos gáz zérus nyomáshoz közelítve tökéletes gázként viselkedik)

Így a Celsius-skálán kifejezett hőmérséklet:

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

A pontos értékeket behelyettesítve:

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

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 hármaspontja tehát pontosan 273,16 K

# Nyomás

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

Egysége: Pascal (N/m<sup>2</sup>)

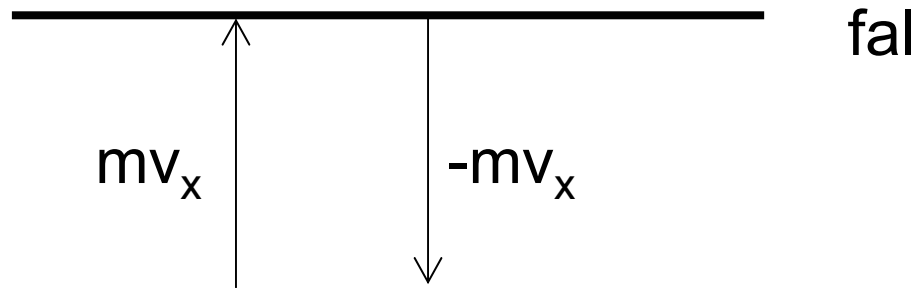
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

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

1 torr = 1 Hgmm: 1 mm magas higanyoszlop hidrosztatikai nyomása ( $p = \rho \cdot g \cdot h$ )

Gázokban a nyomás a molekulák által szállított impulzus áramsűrűsége.

$$\text{Erő: } F = \frac{d(mv)}{dt}$$



$$\Delta mv_x = 2mv_x$$

$$p = \frac{1}{A} \left\langle \frac{\sum (\Delta mv_x)}{\Delta t} \right\rangle \quad (\text{A zárójel időátlagolást jelent.})$$

Parciális nyomás:  $p_i = y_i \cdot p$ ,  $\sum p_i = p$  ( $y_i$  : móltört)

Ökészetes 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

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

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.

$$\text{Einstein: } E = mc^2$$

Gyakorlatilag a belső energia abszolút értékét nem tudjuk pontosan megadni, csak a változását:  $\Delta U$ .

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

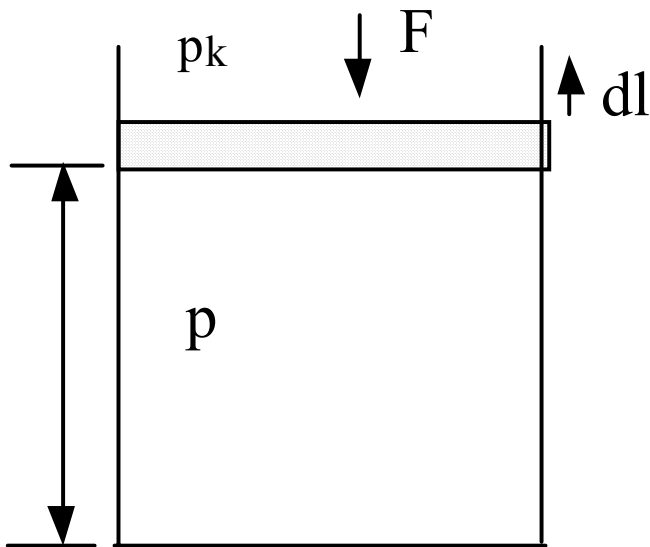
Nyitott rendszer: lásd később.

# A munka

A mechanikai munka az erő és az elmozdulás skalárszorzata:

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

Termodinamikában a legtöbbször a térfogati munkával találkozunk.



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

$$\delta W_{terf} = -p_k \cdot dV$$

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

## Megjegyzések:

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

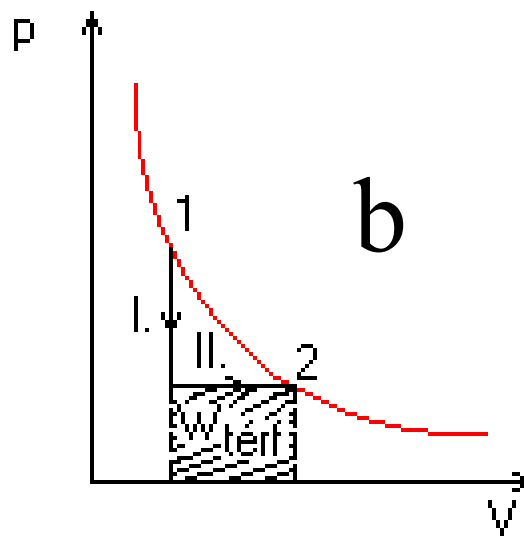
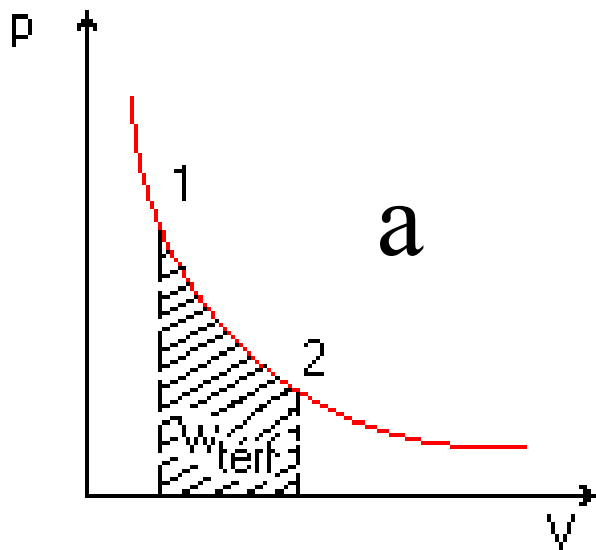
reverzibilis változás:  $p = p_K$

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. ( $\gamma$ )	Felület (A)	$\delta W_{\text{fel}} = \gamma dA$
Elektrosztat.	Potenciál ( $\varphi$ )	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.

# A hő

A hő a rendszer határfelületén fellépő, anyagtranszport nélküli energiatranszport-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/kg·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<sup>0</sup>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 ( $\Delta V=0$ ), a belsőenergia-változás a hővel egyenlő.

$$\Delta U = Q_v \quad (\text{állandó térfogaton, ha egyéb munka nincs})$$

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

Képezzük a teljes differenciálját.

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Ha csak térfogati munka lehet és a változás reverzibilis:

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

$$\text{akkor } dH = \delta Q + Vdp$$

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:

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

$C_{mp}$  hatványsorok formájában:

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

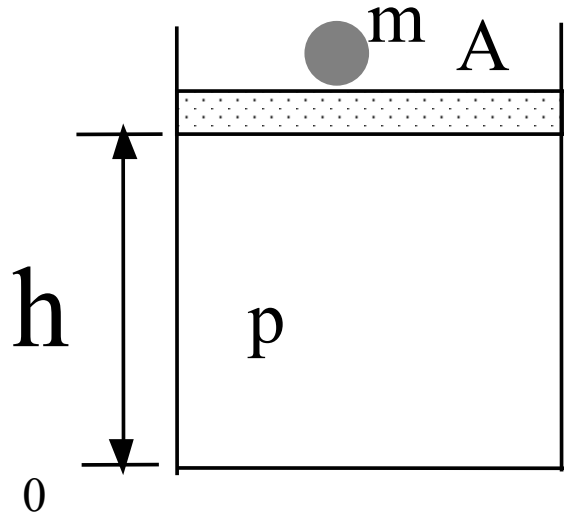
$$\Delta H = n \left[ a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c(T_2^{-1} - T_1^{-1}) + \frac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right]$$

## Fázisátalakulások:

$\Delta H_m$  (párolgás): - moláris párolgáshő

$\Delta H_m$  (olvadás): - moláris olvadáshő

Az entalpia a környezetével mechanikai egyensúlyban lévő rendszer együttes energiáját adja meg.



$$p = \frac{mg}{A}$$

Az  $m$  tömegnek az edény aljához viszonyított helyzeti energiája:

$$E_h = mgh = pAh = pV$$

$$H = U + E_h = U + pV$$

# A tökéletes gáz fogalma

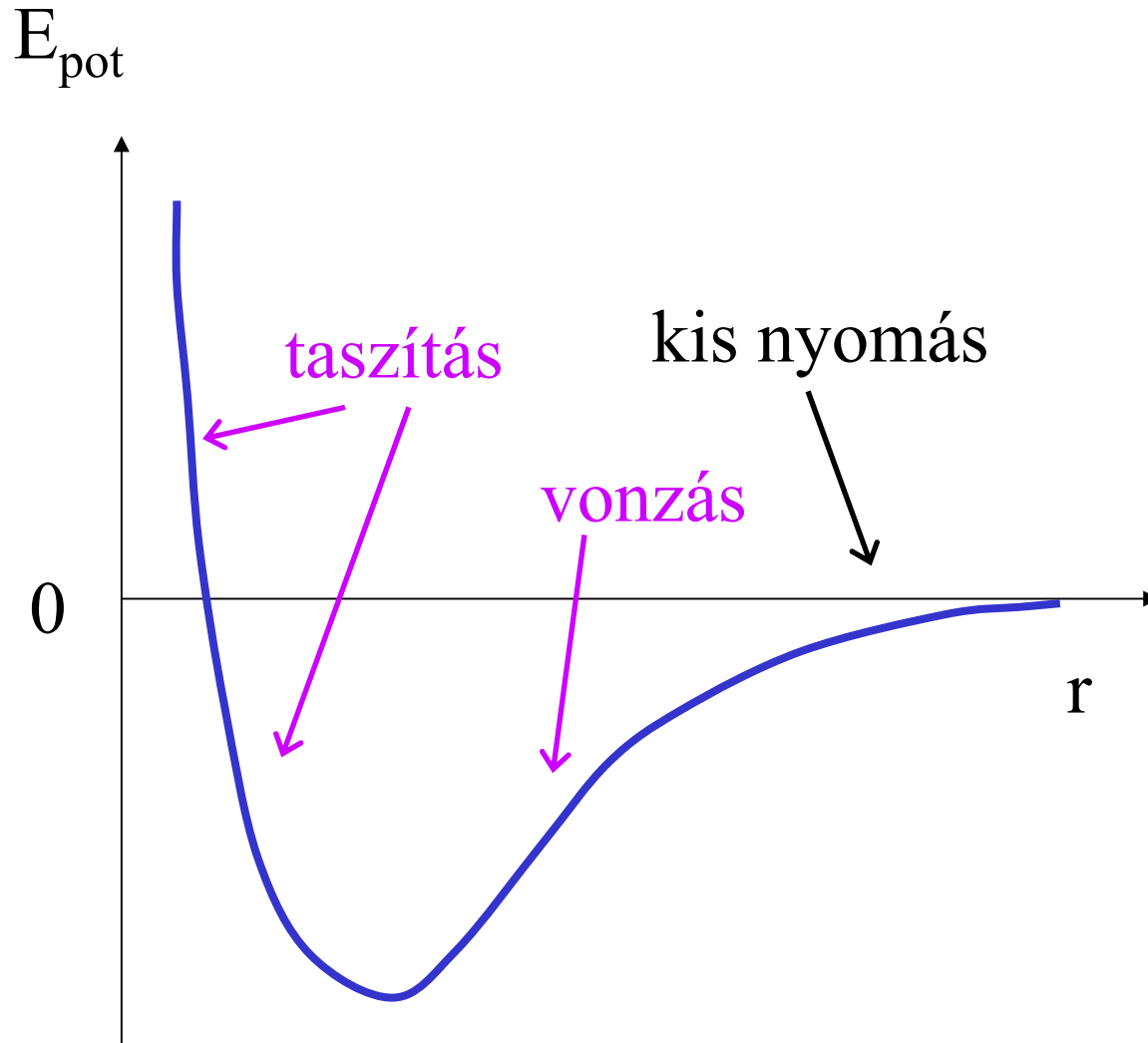
A tökéletes gáz jellemzői:

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.

Entalpia:

$$H = U + pV$$

↑

csak a hőmérséklettől függ

(Boyle – Mariotte törvény: állandó  
hőmérsékleten  $pV = \text{állandó}$ )

Tökéletes gáz entalpiája is csak a hőmérséklettől függ.

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

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

# 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

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

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

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

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

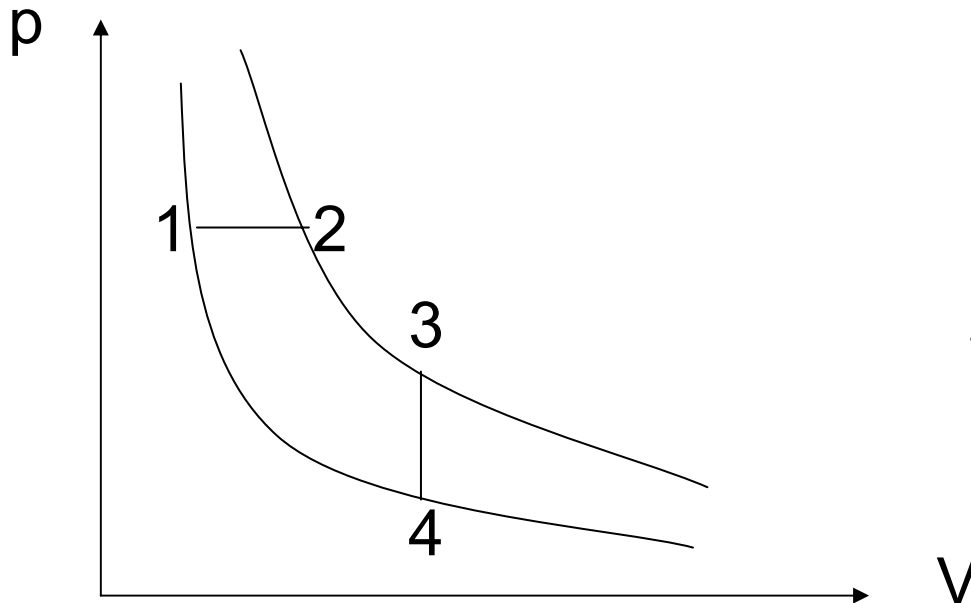
$$C_{mp} = C_{mv} + R$$

$$\boxed{C_{mp} - C_{mv} = R} \quad (\text{tökéletes gáz})$$

# Tökéletes gázok állapotváltozásai (izobár, izosztér, izoterm)

A reverzibilis állapotváltozásokat tárgyaljuk.

A gázok valóságos folyamatai nagyon jól megközelítik a reverzibilis folyamatokat.



1 - 2: izobár  
3 - 4: izosztér  
2 - 3: izoterm

# zobár

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:

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

## izosztér (izochor)

Térfogati munka:

$$W = 0$$

Hő (belsőenergia-változás):

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

Entalpia-változás:

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

zoterm

$$\Delta U = 0$$

$$Q = -W$$

$$\Delta H = 0$$

Térfogati munka:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -pdV$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

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

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

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



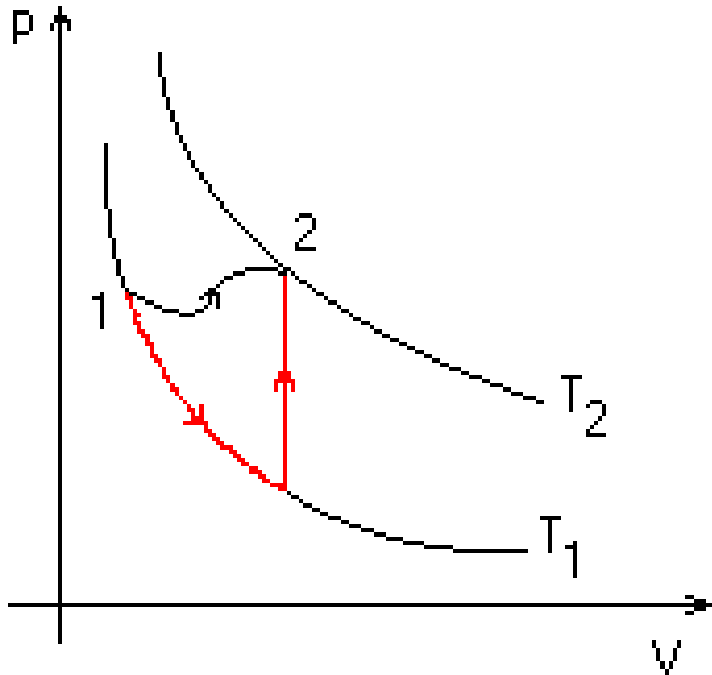
Hő

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

Ök. gázok esetén tetszőleges folyamatban:

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

U állapotfüggvény. A folyamatot  
gondolatban két lépésben  
hajtjuk végre



- I. izoterm (kiterjesztés V<sub>2</sub>-re)
- II. izosztér (melegítés T<sub>2</sub>-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	$\Delta U$	$\Delta H$
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

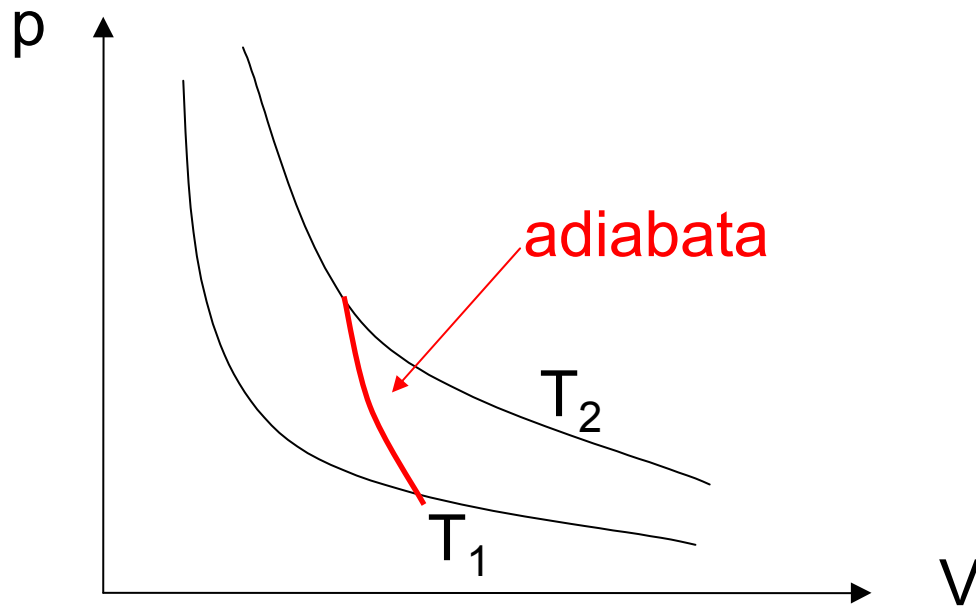
Adiabatikus:  $Q = 0$ ,  $\Delta U = W$

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.

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



## Az adiabata egyenletének levezetése

a) V és T kapcsolata

$$dU = \delta W$$

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

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

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

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

Itt vezetjük be azt a feltételt, hogy a folyamat reverzibilis

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

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

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

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

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

$C_{mv}$ -vel átosztunk

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

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

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

$$TV^{\kappa-1} = \text{állandó}$$

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.

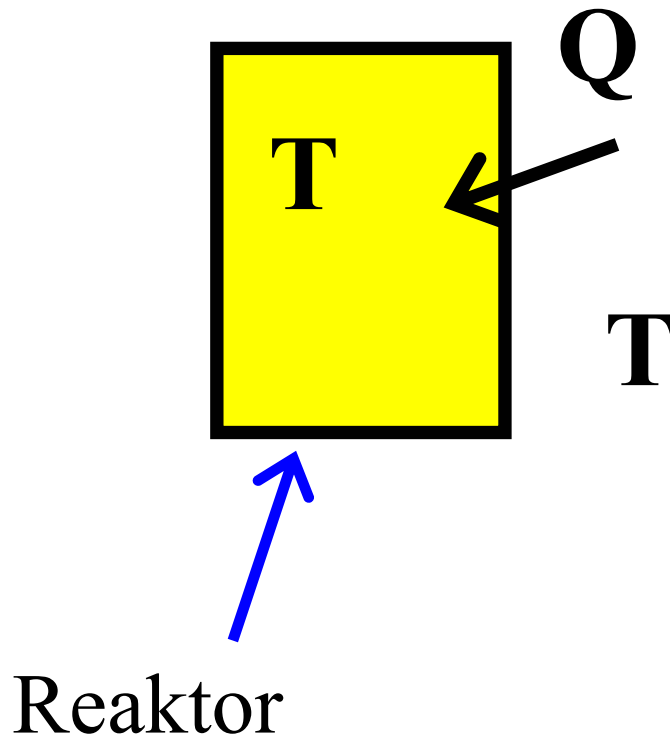
**Endoterm** (hőtemésztő) reakcióhoz energiára van szükség.

## 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  $p^0 = 10^5$  Pa nyomású tiszta reagensekből ugyanilyen nyomású és azonos hőmérsékletű tiszta termékek keletkeznek.

A standardizálás tehát : 1. tiszta komponenseket  
2.  $p^0$  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,

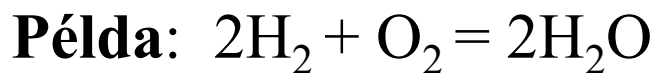
A a kiindulási anyagok, B a termékek indexe.

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

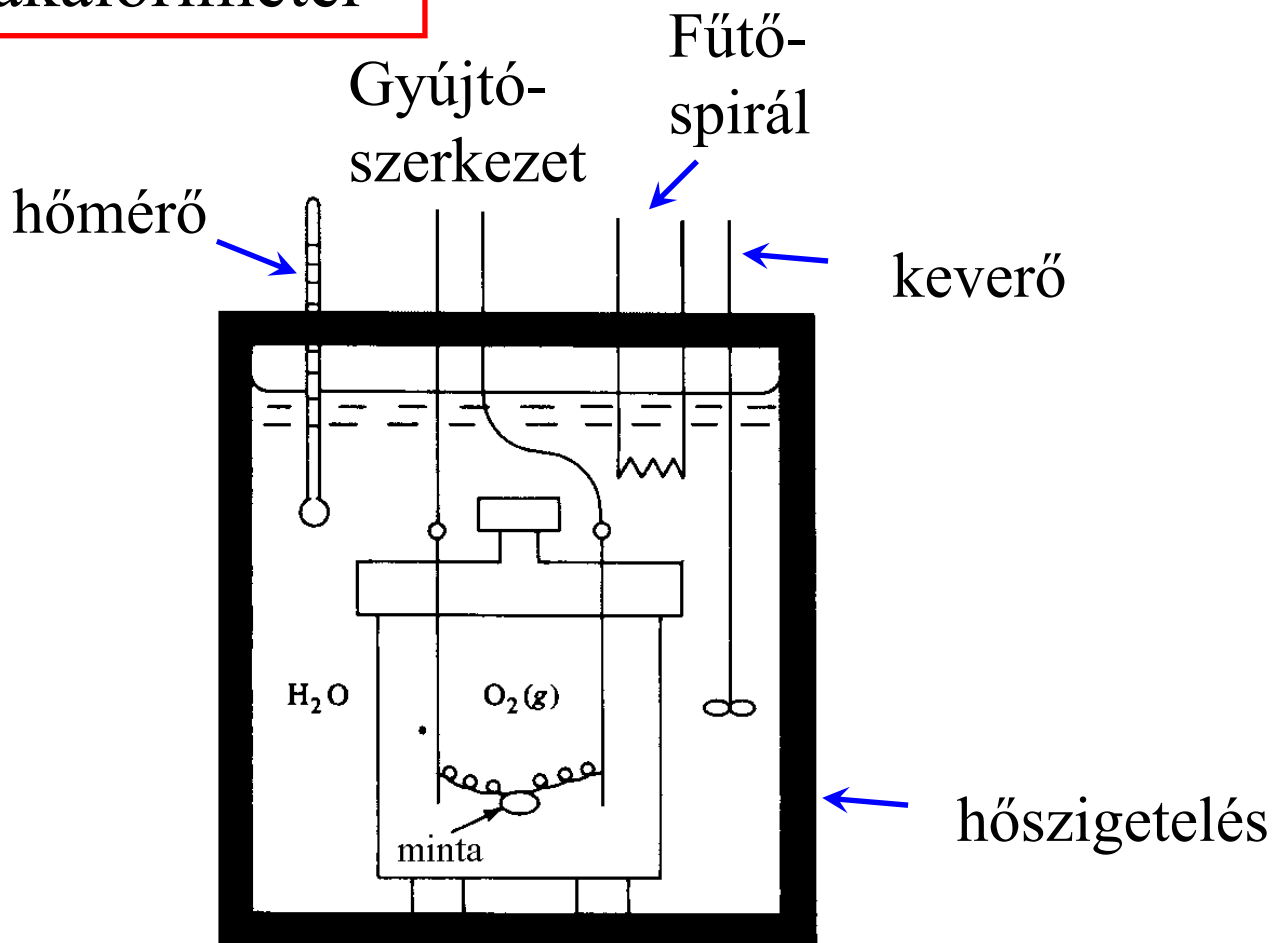


# A reakcióhő mérése

A reakcióhő mérésére használt eszköz a kaloriméter.

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

# Bombakaloriméter



A reakcióhő meghatározható a hőmérséklet-emelkedésből ( $\Delta T$ ):

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

$C$  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,  $\Delta t$  a melegítés időtartama.

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

$$H = U + pV$$

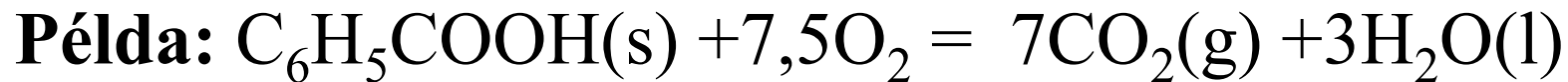
$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV)$$

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

Tökéletes gáz közelítés:  $pV = nRT$ .

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

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



$$\Delta_r \nu_{\text{g}} = 7 - 7,5 = -0,5$$

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

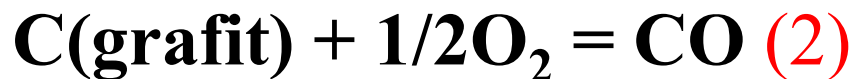
# Hess tétele

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.

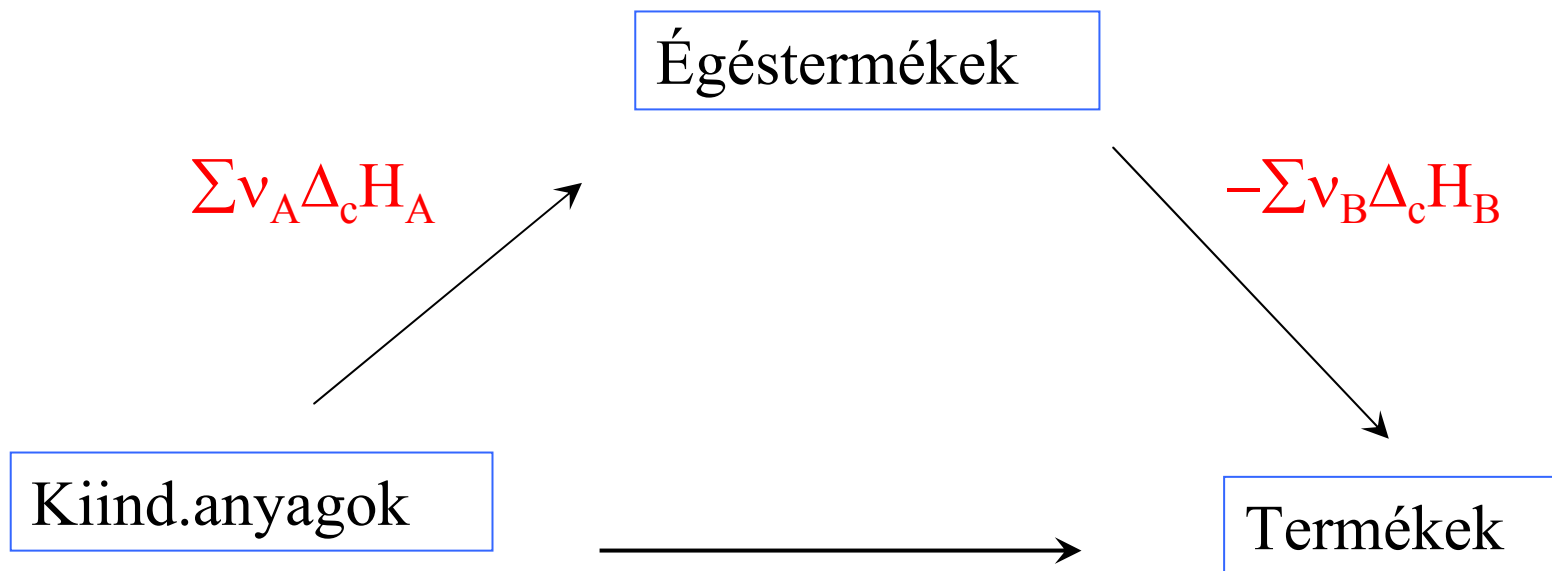
**A Hess-tétel jelentősége:** Nehezen vagy egyáltalán nem mérhető reakcióhőket is meghatározhatunk számításal.

## 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  $\text{SO}_3$  standard képződéshője az

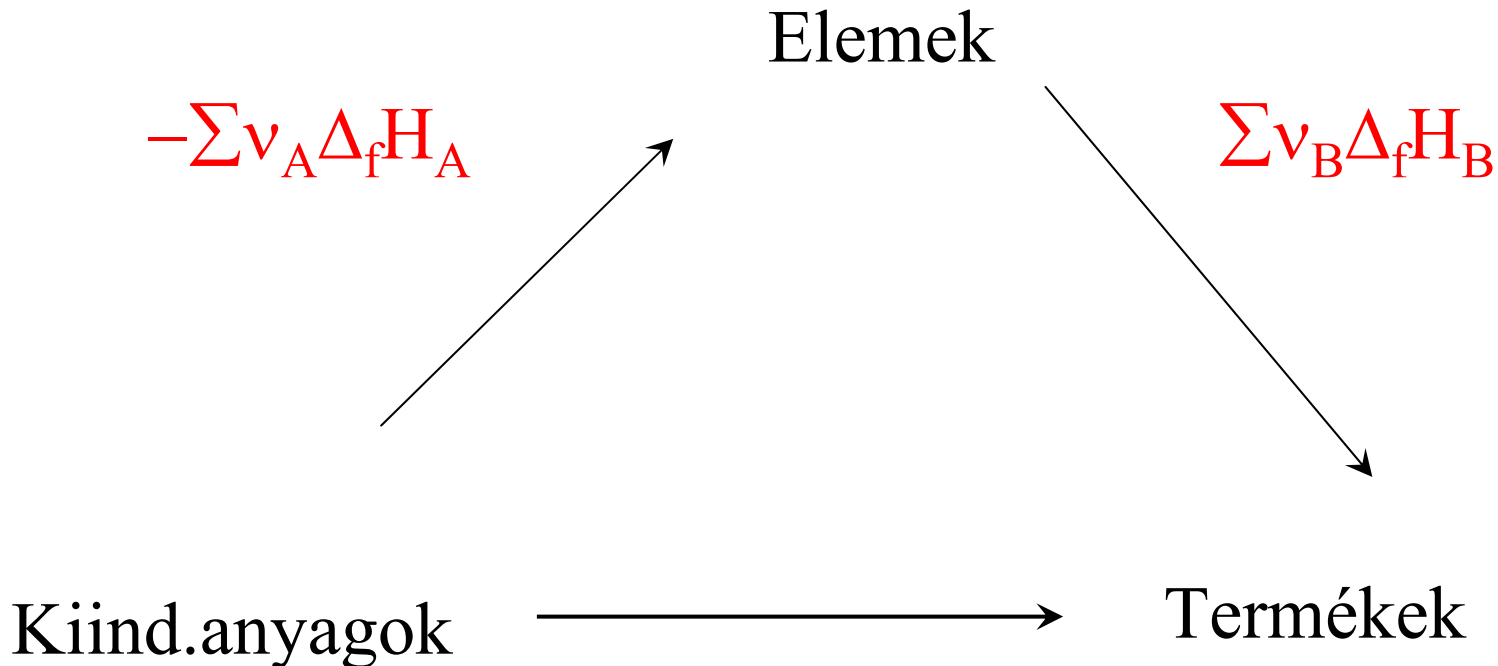
$\text{S} + 3/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$  reakció standard reakcióhője.

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:

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



25 °C-tól eltérő hőmérsékleten már nem 0 az entalpia.

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

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

Szilárd anyag  
moláris hő-  
kapacitása

Szilárd anyag  
olvadáshője

Folyadék  
moláris hő-  
kapacitása

Folyadék  
párolgáshője

Gőz moláris  
hőkapacitása

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

$$H_m^0(298) = \Delta_f H^0 \quad \text{De csak 298 K-en!}$$

Minden más hőmérsékleten eltér az entalpia a képződéshőtől.

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.

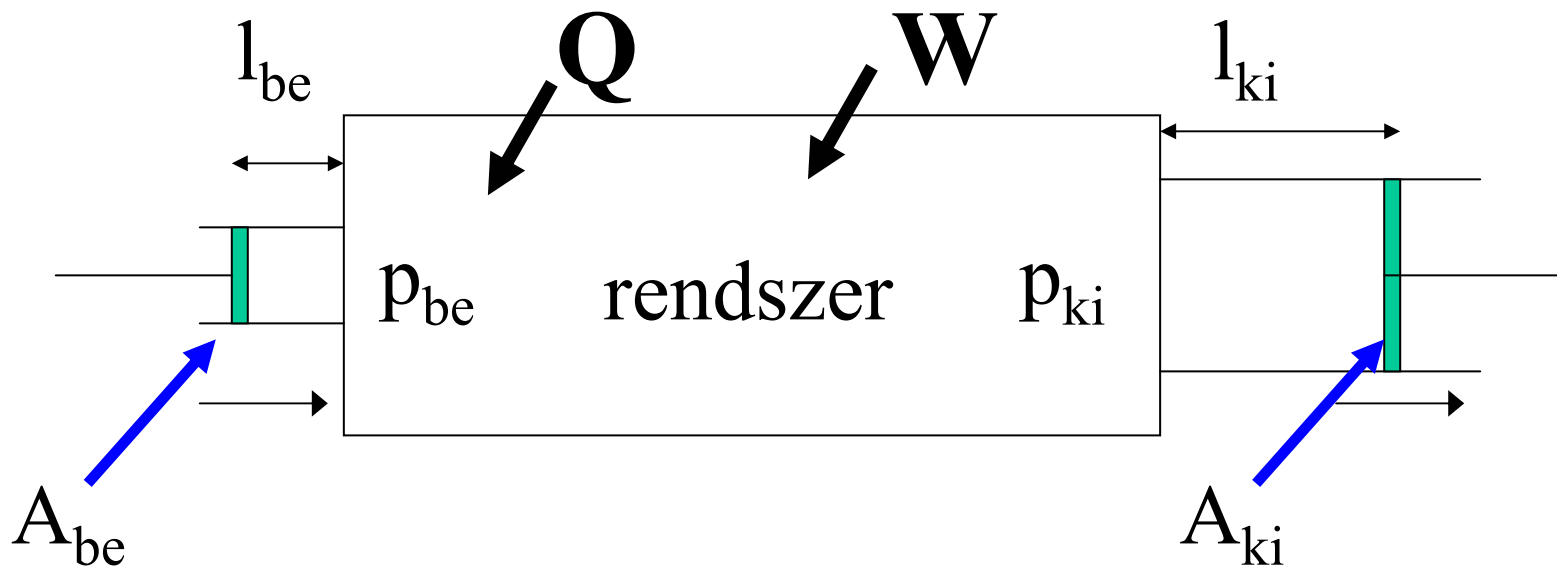
A technológiai folyamatok általában nyitott rendszerek.

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

Nyílt rendszer

A belépő és kilépő anyagok energiát visznek magukkal ( $U_{be} - U_{ki}$ ).

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**.

Energia nem fogy és nem halmozódik fel:  $\Delta U = 0$

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

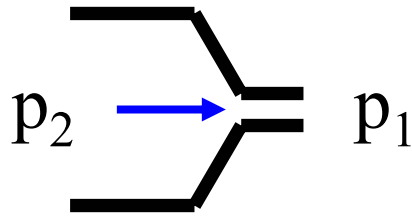
Össz kivitt entalpia      Össz bevitt entalpia      Hő      Munka

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.



$$p_2 > p_1$$

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

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

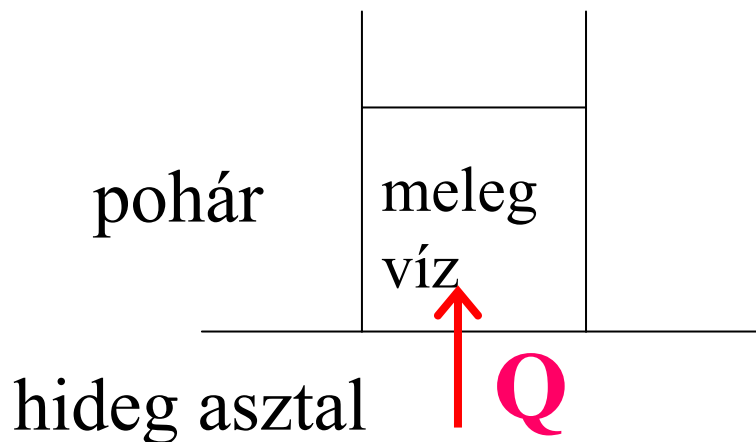
# A TERMODINAMIKA II. FŐTÉTELE

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

Állófogati 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 előljük 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

zoterm 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 hővételet helyettesítve:

$$dU = -pdV + TdS \quad \text{Zárt rendszer} \\ \text{fundamentális egyenlete}$$

(U teljes differenciálja zárt rendszerben)

# Entrópia-változás számítása zárt rendszerekben

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

Ezt a kifejezést használjuk.

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

Izosztér melegítés, hűtés:  $\delta Q_{rev} = nC_{mv} dT$

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

melegítéskor nő,  
hűtéskor csökken



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

Állapot-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)

**S csökken**

hűtés

fagyás

kondenzálás

összenyomás

(szételegyedés)

(kicsapódás)

**RENDEZETLENSÉG**

**NŐ**

**RENDEZETLENSÉG**

**CSÖKKEN**

# A II. főtétel megfogalmazása az entrópiával

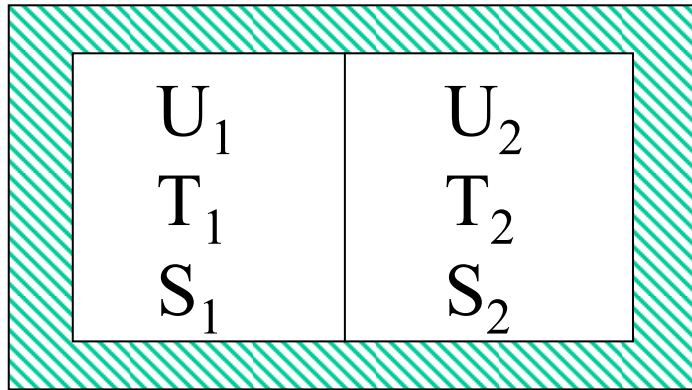
Megvizsgáljuk két példán, hogy irreverzibilis folyamatokban hogyan változik az entrópia.

Felhasználjuk a fundamentális egyenletet:

$$dU = -pdV + TdS$$

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

szigetelés



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

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

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

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

**A teljes entrópia-változás:**

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

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

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

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

) Ha a 2-es test melegebb:

$$T_2 - T_1 > 0$$

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

$$dS > 0$$

) Ha az 1-es test melegebb:

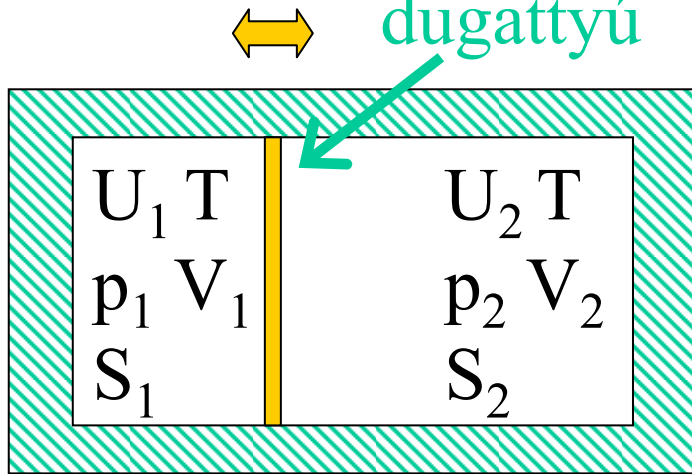
$$T_2 - T_1 < 0$$

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

$$dS > 0$$

Mindkét esetben:

$$dS > 0$$



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

$$dU_2 = -dU_1 \quad (\text{az elszigeteltség miatt})$$

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

$$dU_1 = -p_1 dV_1 + T dS_1 \quad dU_2 = -p_2 dV_2 + T dS_2$$

$$dS_1 = \frac{1}{T} dU_1 + \frac{p_1}{T} dV_1$$

$$dS_2 = \frac{1}{T} dU_2 + \frac{p_2}{T} dV_2 = -\frac{1}{T} dU_1 - \frac{p_2}{T} dV_1$$

## A teljes entrópia-változás:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T} dU_1 - \frac{1}{T} dU_1 + \left( \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} \right) dV_1$$

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

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

) Ha  $p_1 < p_2 \blacktriangle dV_1 < 0$

Mindkét esetben:

$$dS > 0$$

Általánosítás:

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

A II. főtételel:

$$\Delta S \geq 0$$

(elszigetelt rendszerben)

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

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

Makroszkópikus folyamatok mindig az entrópia növekedésével járnak együtt.



# Az entrópia statisztikus értelmezése

S a rendezetlenség mértéke

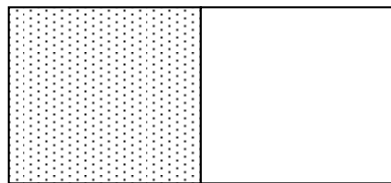
$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

S változása mindig  
hőközléssel kapcsolatos ?

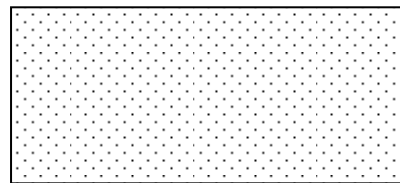
Ellenpélda: tökéletes gáz kiterjedése vákuumba.

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

Az entrópia nő. **Hogyan számíthatjuk?**



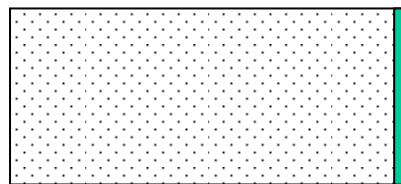
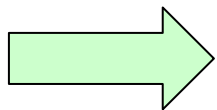
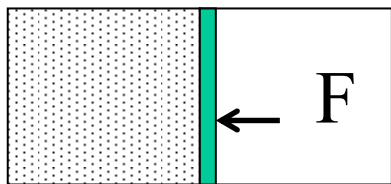
A



B

A falat  
eltávolítjuk

S változásának számításához reverzibilis utat választunk:



dugattyú

Ugyanaz a végállapot, de a változás reverzibilisen  
(munkavégzéssel) ment végbe.

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 végbeme gy.

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	$10^{-6}$
100	$8 \cdot 10^{-31}$
300	$5 \cdot 10^{-91}$
$6 \cdot 10^{23}$	$\sim 0$

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:

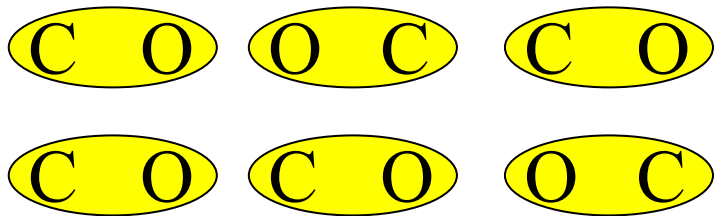
$$S = k \cdot \ln W$$

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

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.

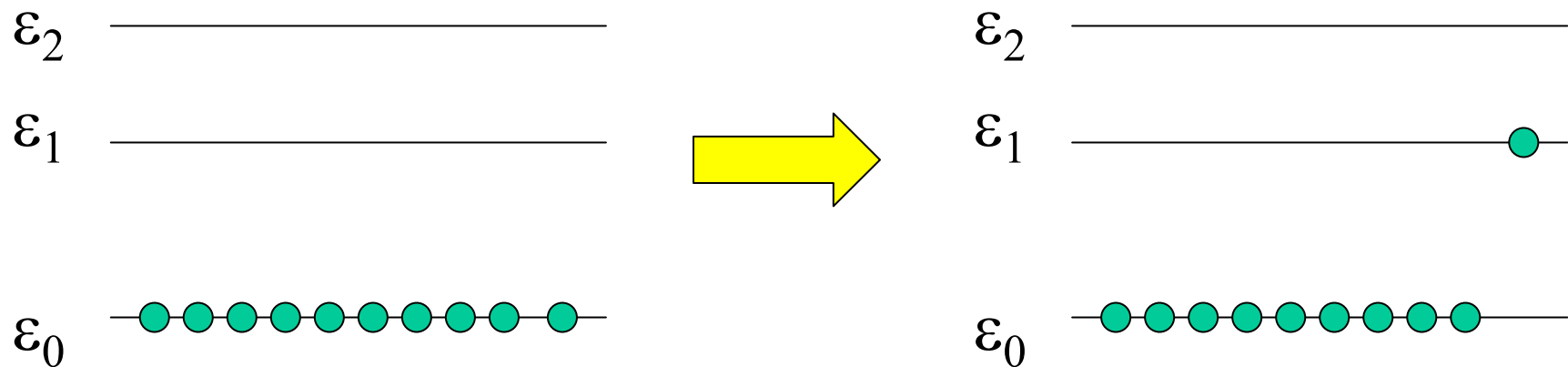
Minden molekula csak egyféleképpen helyezkedhet el a kristályrácsban. 0 K-en  $W = 1$ ,  $\ln W = 0$ ,  $S = 0$ .

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  $\epsilon_0$  nívón van:  $W = 1$ , a termikus entrópia 0.

Ha 1 molekula kerül az  $\epsilon_1$  nívóra, ez 10-féleképpen valósulhat meg.



N molekula esetén N-féleképpen.

Ha 2 molekula kerül az  $\varepsilon_1$  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: adott makroeloszláshoz tartozó mikroeloszlások száma.

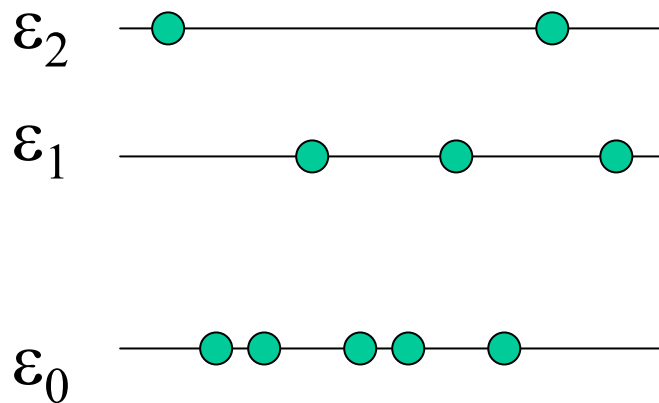
$$W = \frac{N!}{N_0! \cdot N_1! \cdot N_2! \cdot \dots}$$

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

Hányféleképpen lehet elhelyezni  $N$  golyót dobozokban úgy, hogy az első dobozba  $N_1$ , a másodikba  $N_2$ , stb. golyót teszünk?

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

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



# T-S diagram

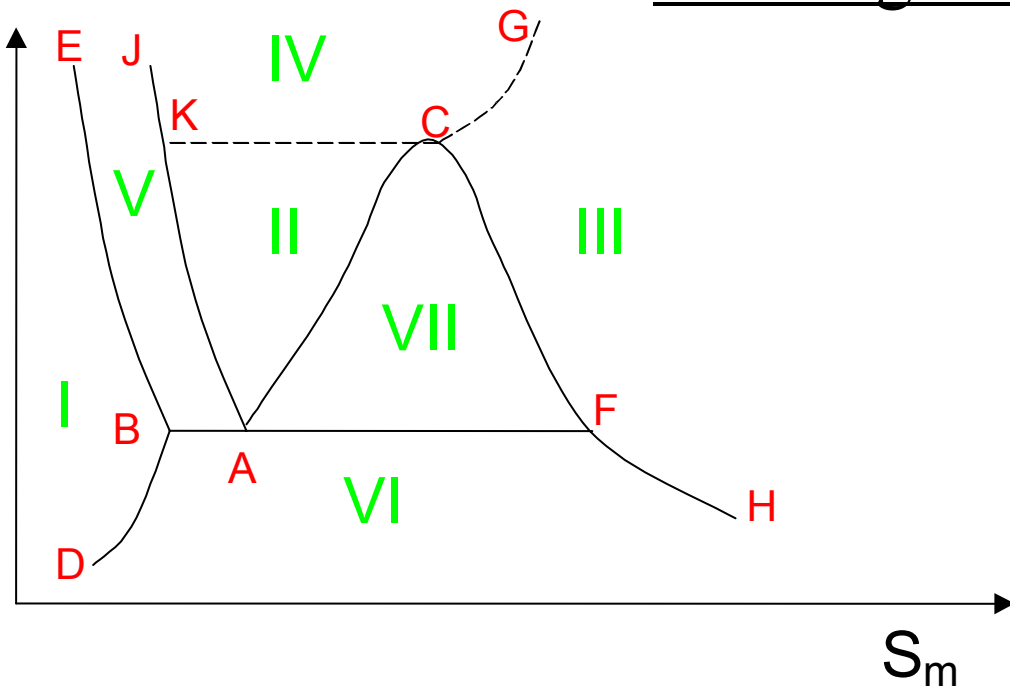
Eddig főleg **p-V** diagrammal foglalkoztunk.  
Alkalmas gázok állapotváltozásainak szemléltetésére.

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**

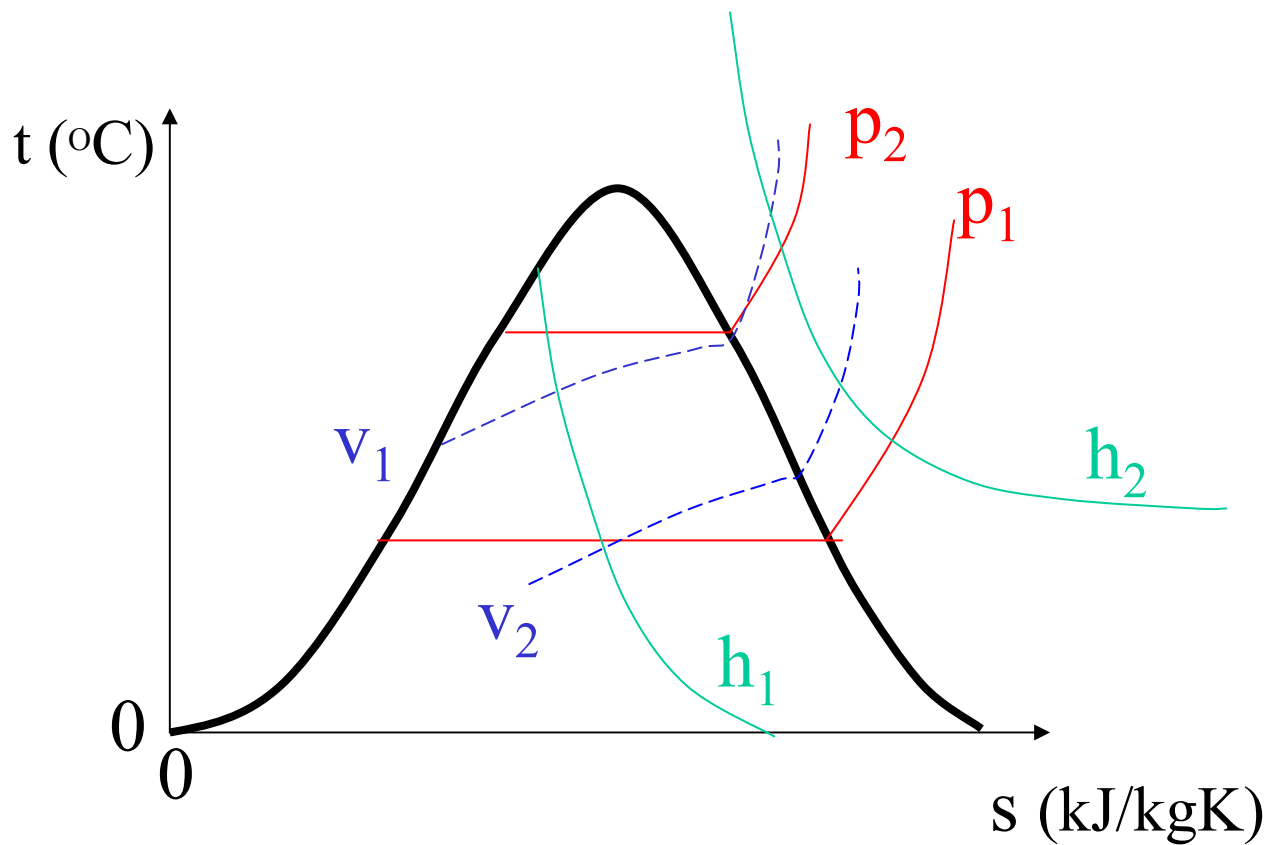
# T-S diagram



- I: szilárd fázis
- II: folyadék fázis
- III: gáz fázis
- IV: fluid 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 ———  $Q = \Delta H$

Izosztér ———  $Q = \Delta U$

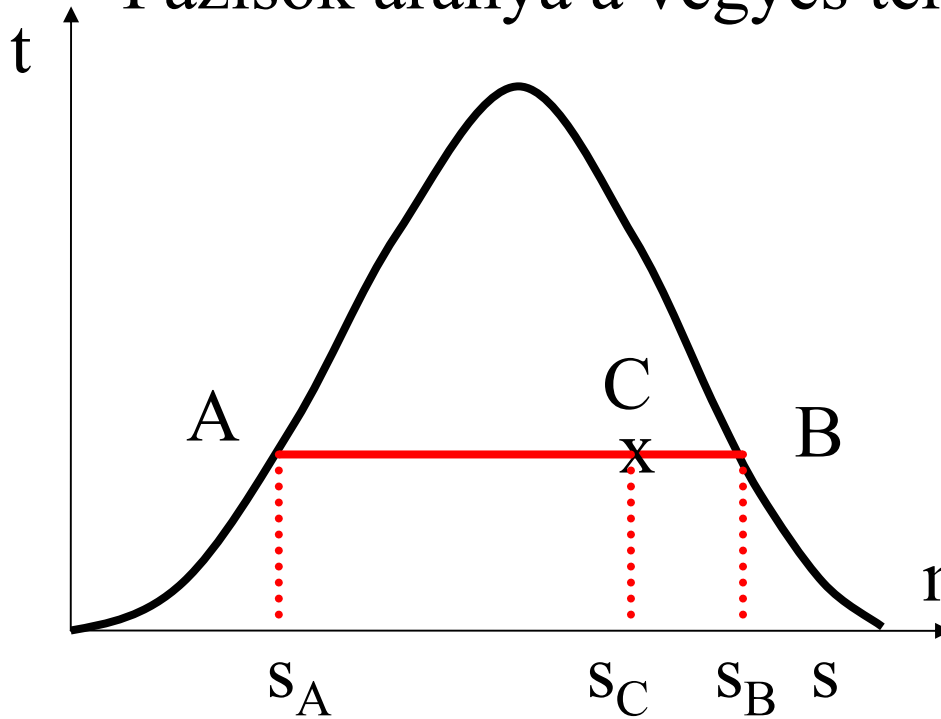
Adiabatikus  
reverzibilis |  $Q = 0$   
 $s = \text{áll.}$

Adiabatikus  
fojtás |  $Q = 0$   
 $h = \text{áll.}$

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

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

Fázisok aránya a vegyes területen: emelőszabály



$$m = m_A + m_B$$

$$ms_C = m_A s_A + m_B s_B$$

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

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

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

$s_A$ : folyadék fajlagos entrópiája

$s_B$ : gőz fajlagos entrópiája

# 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:

O<sub>2</sub>-t 90 K

N<sub>2</sub>-t 77 K

H<sub>2</sub>-t 20 K

1908-ban

He-t 4 K

# Alacsonyabb hőmérséklet elérésére: adiabatikus demágnesezés

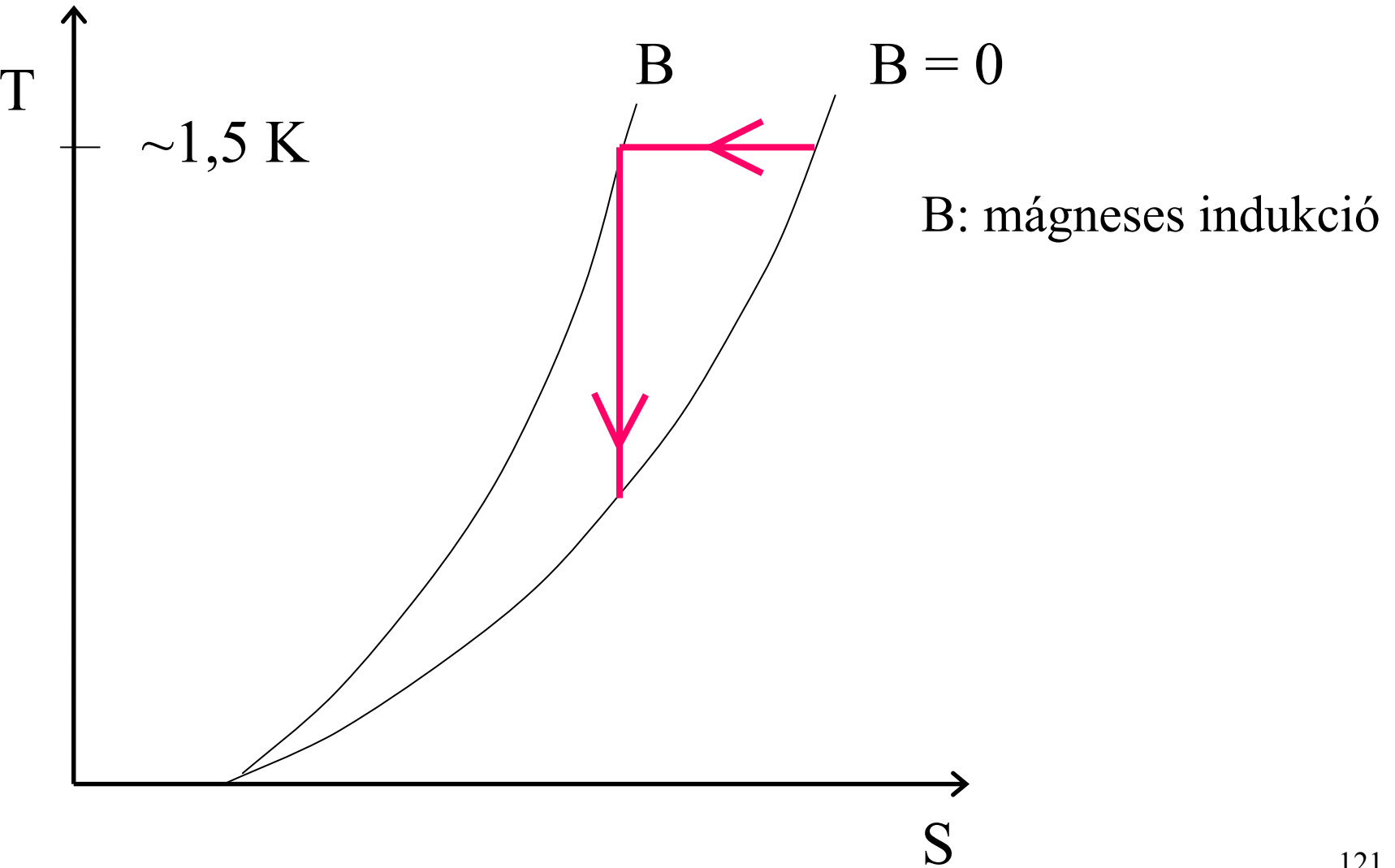
- 1 Paramágneses anyagok: mágneses térben az elemi mágnesek beállnak a tér irányába → rendeződés
- 2 A mágneses teret kikapcsolva az elemi mágnesek rendezettsége megszűnik → lehüléssel jár

Az 1. lépés izoterm →  $S$  csökken

A 2. lépés adiabatikus →  $S$  nem változik  
(reverzibilis)  $T$  csökken



T - S diagramon ábrázoljuk:



1. A paramágneses anyagot (pl. gadolínium-szulfátot) tartalmazó cellát lehűtik kb 1,5 K-re. Mágneses teret kapcsolnak a rendszerre.

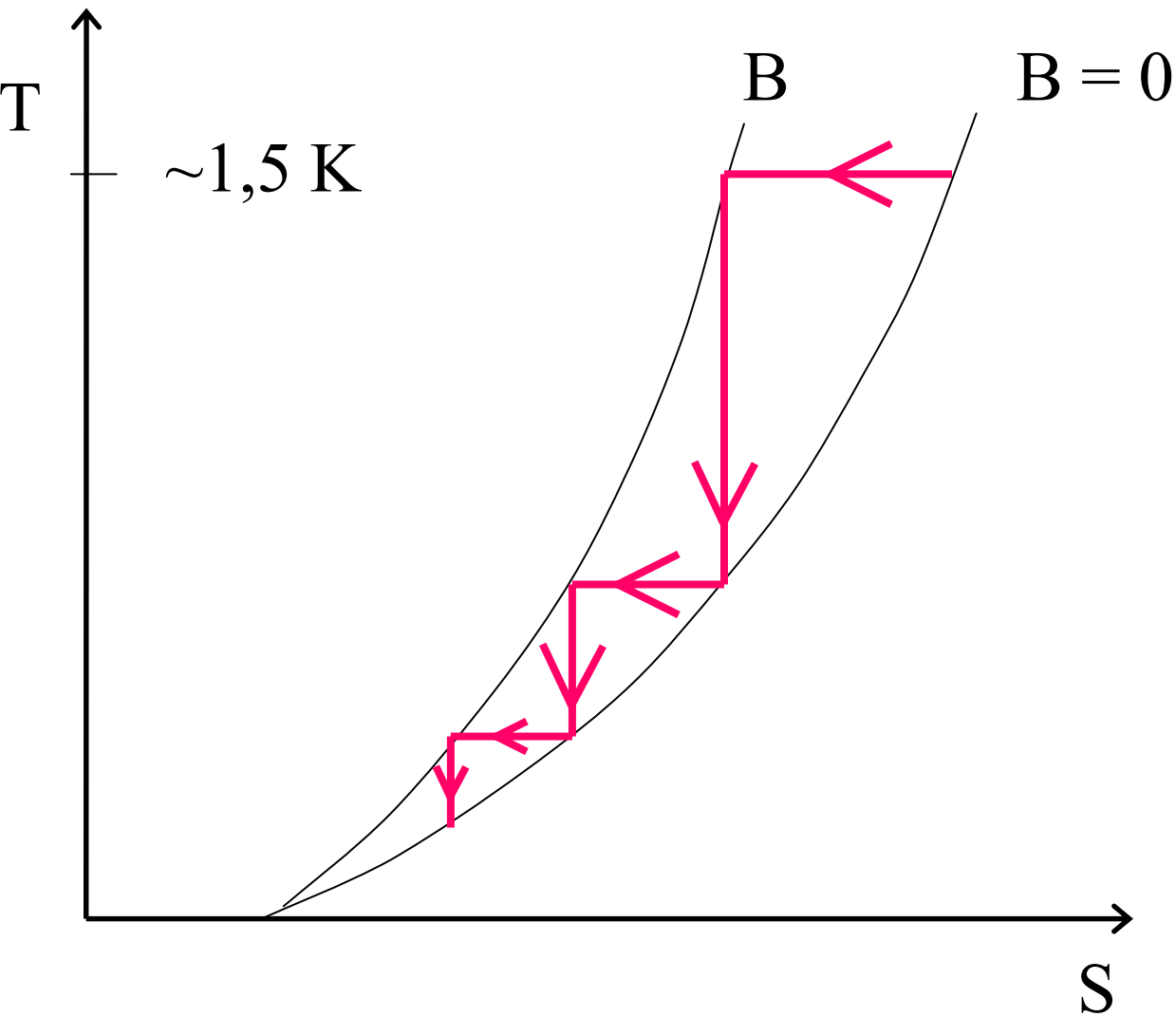
2. He-ot kiszívattyúzzák, mágneses teret lassan 0-ra csökkentik.

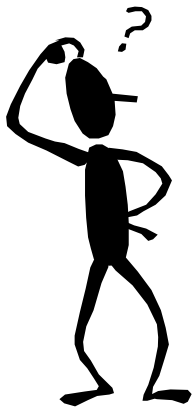
1933: 0,25 K

1950: 0,0014 K

Jelenlegi rekord:  $4,5 \cdot 10^{-10}$  K (2003)

Ismételjük többször az izoterm és adiabatikus lépést:





Az izoterm és az adiabatikus lépést többször ismételve elérhetjük-e a  $0\text{ K}$ -t?

**NEM**

III. főtétele: Semmilyen eljárással nem lehet véges számú lépésben  $0\text{ K}$ -t elérni.

0 K-hez közelítve  $\Delta S$  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.  $\text{Cl}_2$ )

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

A fundamentális egyenlet:

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

Zárt rendszerekre érvényes, ha nincs egyéb munka.)

izochor (izochor) folyamatokban a belső energia változása a hővel egyenlő.

**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.**

$$dH = VdP + TdS$$

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

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

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

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

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

$$\boxed{H - TS \equiv G}$$

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

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

G: szabadentalpia

# A szabadenergia

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

Ha nem elszigetelt a rendszer:

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

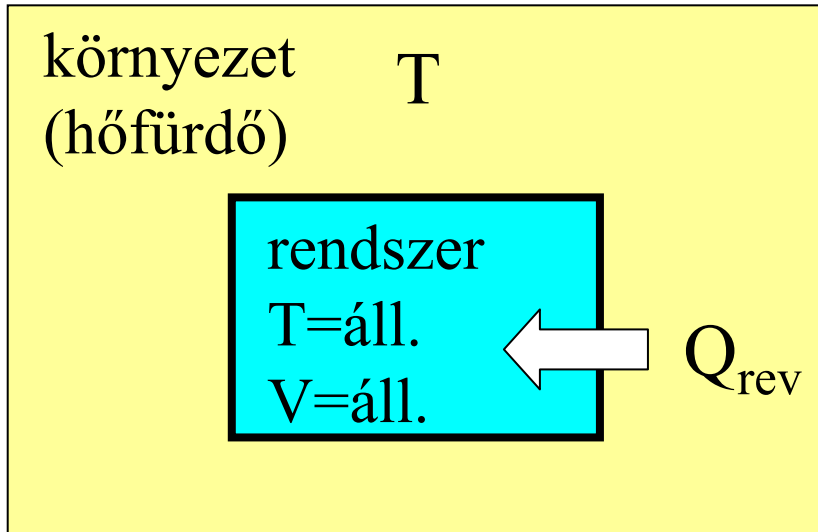
Olyan termodinamikai állapotfüggvényeket definiálunk, amelyek alkalmasak zárt, de nem elszigetelt rendszerben az egyensúly jellemzésére.

Állandó T és V: **szabadenergia (A)**

Állandó T és p: **szabadentalpia (G)**

Állandó T és V:

Egyetlen kölcsönhatás a környezettel a Q hőcsere.



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

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

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:  $Q_{rev} = \Delta U$   
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-izosztér folyamatban csak csökkenhet, ill. egyensúlyban minimuma van:

$$A = U - TS$$

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

$$\Delta A_{T,V} \leq 0 \quad (\text{nincs munka})$$

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (\text{nincs munka})$$

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 ( $T_r = T_k$ ,  $p_r = p_k$ ).

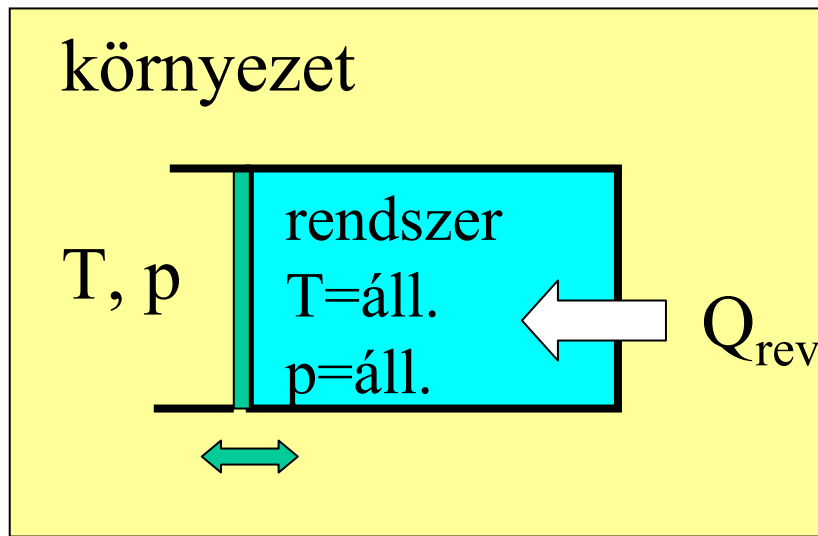
$$\Delta S_r + \Delta S_k \geq 0 \quad \Delta S_k = -\frac{Q_{rev}}{T}$$

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

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

(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 csak térfogati munka van, 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:

$$dU = \delta W_{\text{egyéb}} - p dV + T dS$$

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

$$\Delta G_{p,T} = W_{\text{egyéb}}$$

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**

$$dA = -pdV - SdT$$

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 mennyiségekből.<sup>143</sup>

**G**

$$dG = Vdp - SdT$$

Az első deriváltak:

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

hőtágulási  
együttható

A második deriváltak:

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

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

Az entrópia nyomásfüggése mérhető mennyiségekből.<sup>144</sup>



## 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

$$H = U + pV$$

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS$$

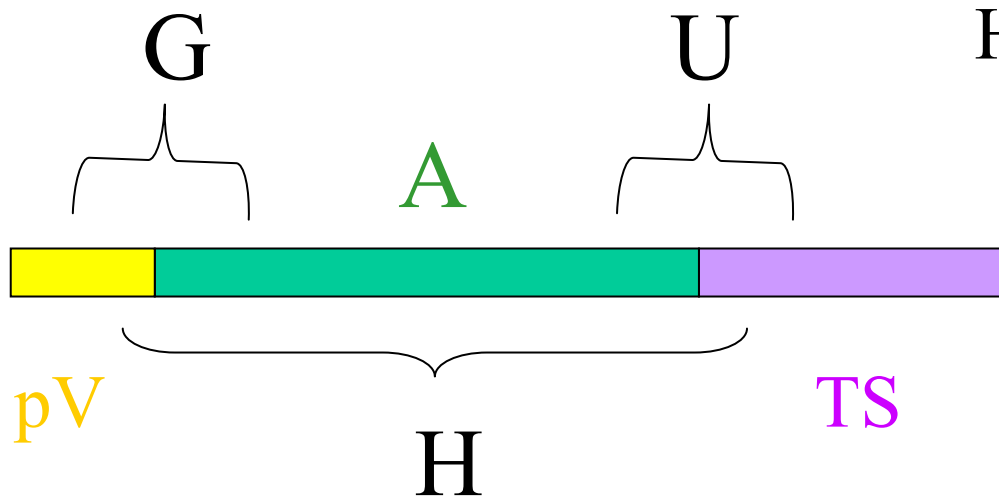
A a legkisebb

$$U = A + TS$$

$$G = A + pV$$

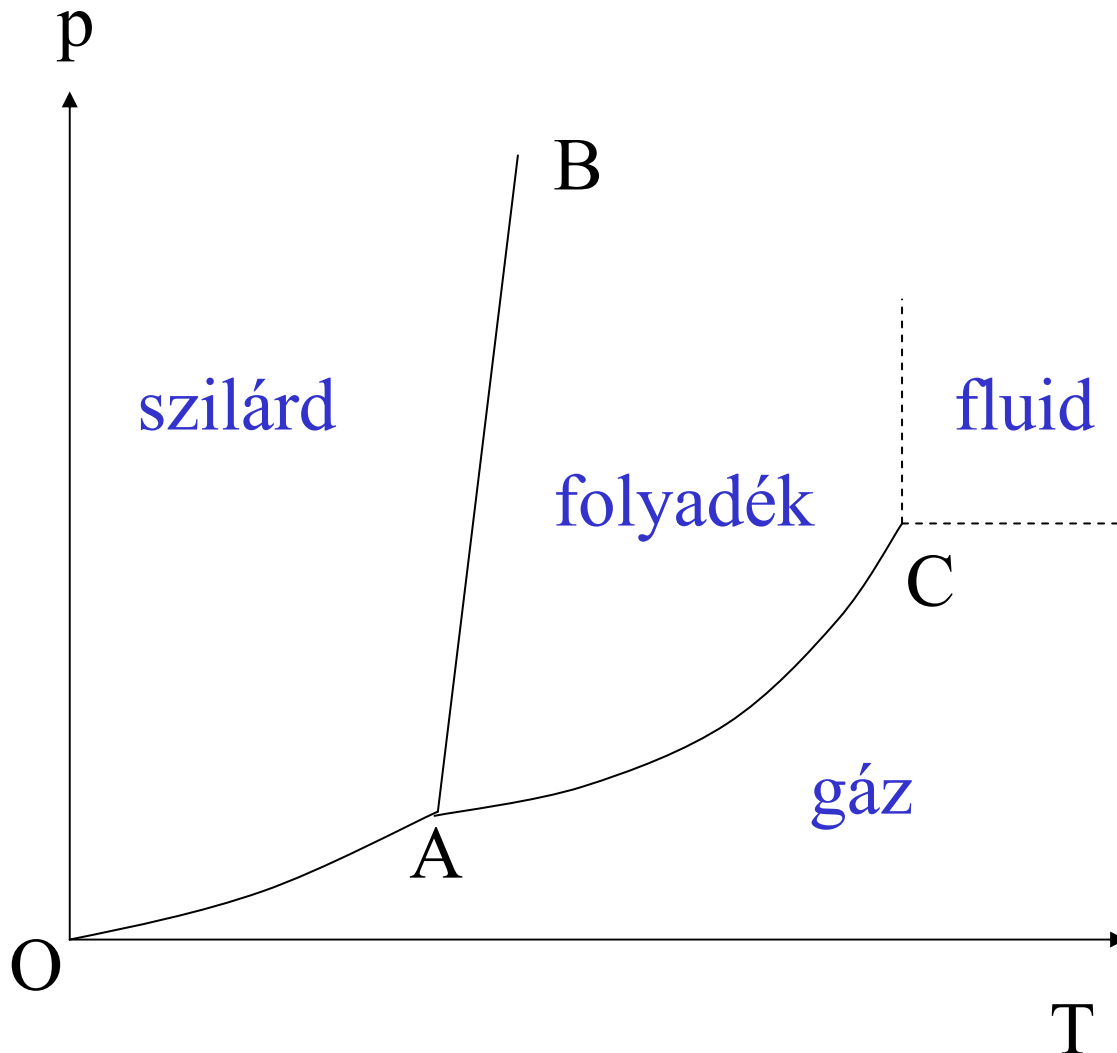
$$H = U + pV = A + TS + pV$$

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.

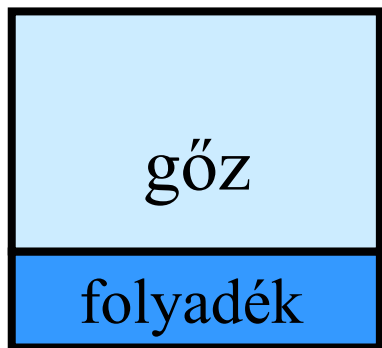
Pl. Víz: 6,11 mbar, 273,16 K

CO<sub>2</sub>: 5,11 bar, 216,8 K

Légköri nyomáson a CO<sub>2</sub> 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:  $T_K = 647,4 \text{ K}$ ,  $p_K = 221,2 \text{ bar}$

$\text{CO}_2$ :  $T_K = 304,2 \text{ K}$ ,  $p_K = 73,9 \text{ bar}$

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

Ezek nem cseppfolyósíthatók szobahőmérsékleten.

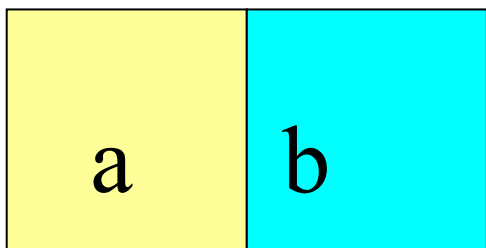
$T_K$  szobahőmérséklet felett:  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $Cl_2$ ,  $C_3H_8$

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 Makroszkópikus 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 makroszkópikus 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.

$\Delta H_m$ -et és  $\Delta V_m$ -et kell ismerni a hőmérséklet függvényében.

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

1. Olvadásgörbe a legmeredekebb

Ok:  $\Delta V_m$  kicsi, és a nevezőben van

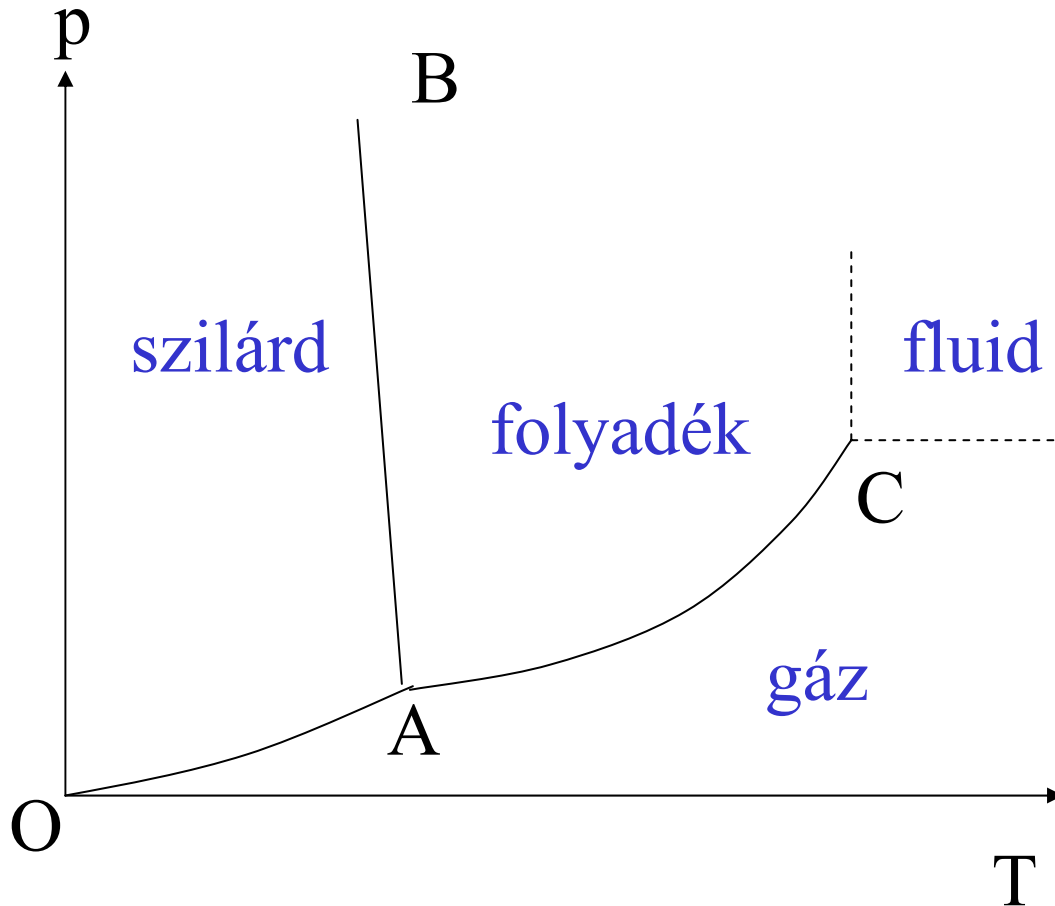
2. A hármaspont közelében a szublimációs görbe meredekebb, mint a tenziógörbe.

Ok:  $\Delta H_{m,\text{szubl}} = \Delta H_{m,\text{olv}} + \Delta H_{m,\text{pár}}$

$\Delta V_m$  nagyjából ugyanakkora ( $\approx V_m(\text{gőz})$ )

3. Olvadásgörbe a legtöbb anyag esetén jobbra dől,  
mert  $\Delta V_m$  pozitív (olvadáskor kiterjed az anyag)

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

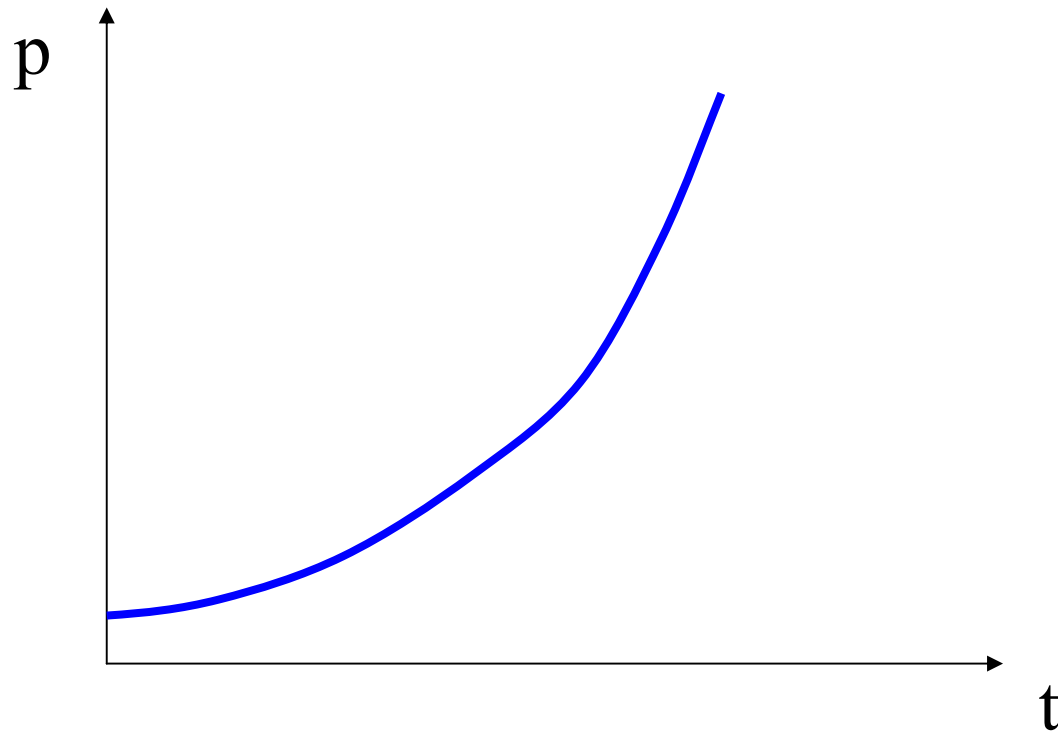


AB iránytangense  
negatív.

Olvadáspont csök-  
ken a nyomás nö-  
velésével (korcso-  
lya működése)<sub>f58</sub>

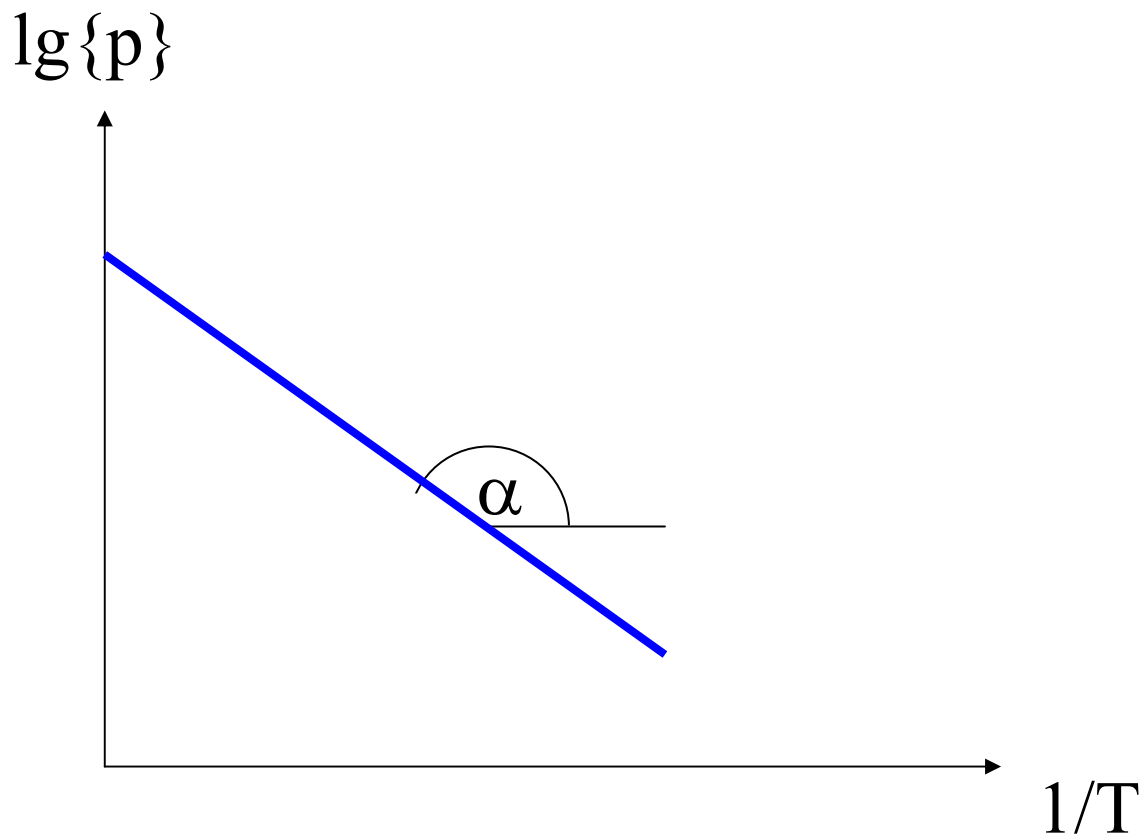
# Egykomponensű gőz-folyadék egyensúlyok, a Clausius-Clapeyron egyenlet

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

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


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

$\Delta H_m$ -et rövidítsük  $\lambda$ -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)

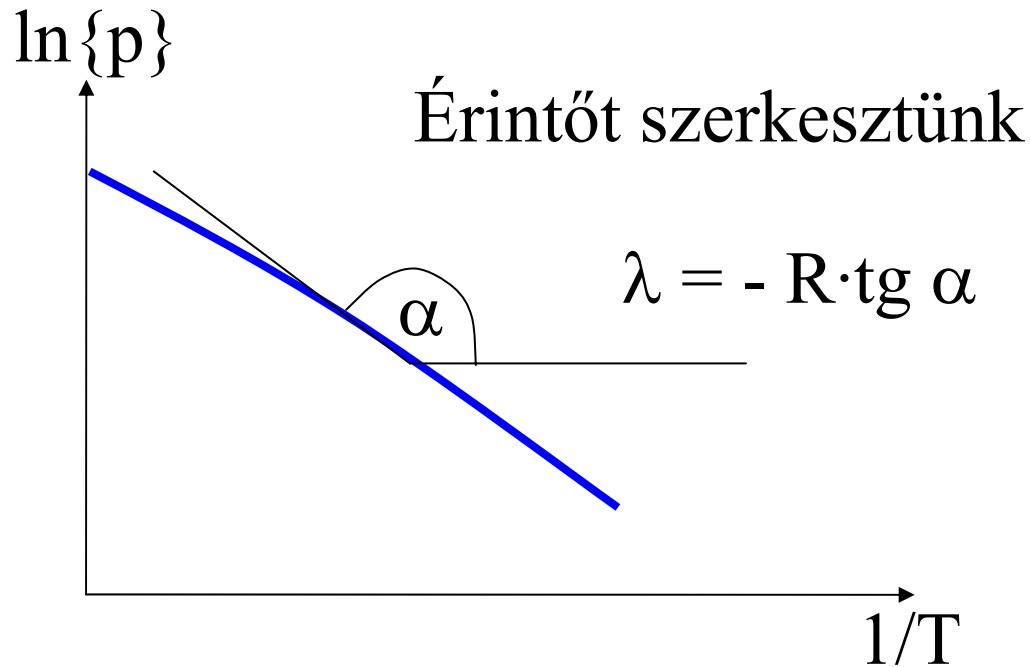
$dT/T^2 = -d(1/T)$ , mert  $d(1/T)/dT = -1/T^2$

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


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

$\lambda$ -t függetlennek tekintjük T-től és integrálunk.

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



**B)** Integrálás (3.  $\lambda$ -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:

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

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

A Clausius-Clapeyron egyenlet két konstansot tartalmaz.

Más empirikus egyenletek

Pl. Antoine egyenlet:

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

Három konstansot tartalmaz.<sup>164</sup>

# 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  **$p^0 = 10^5$  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 reakciószabadentalpia:  $\Delta_r G^0$ .

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

Vagy a standard képződési szabadentalpiákból:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r (\Delta_f G^0) \quad (\text{bármilyen hőmérsékleten})$$



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

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

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:

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

$$dG_m = RT \frac{dp}{p}$$

Integráljuk  $p^0$  standard nyomástól  $p$  nyomásig.

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

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

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

# A kémiai potenciál

Gibbs vezette be 1875-ben. Jele:  $\mu$  [Joule/mol]

A „potenciál” szó fizikai analógiákra utal:

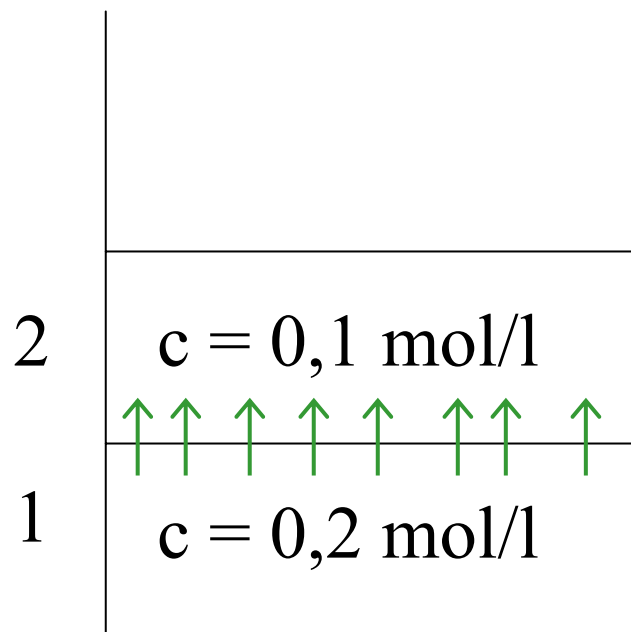
Tömeg a nagyobb gravitációs potenciálú helyről a kisebb felé mozog.

Töltés a nagyobb elektromos potenciálú helyről a kisebb felé mozog.

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

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

1. Két különböző koncentrációjú vizes NaCl oldatot rétegezzünk egymásra.



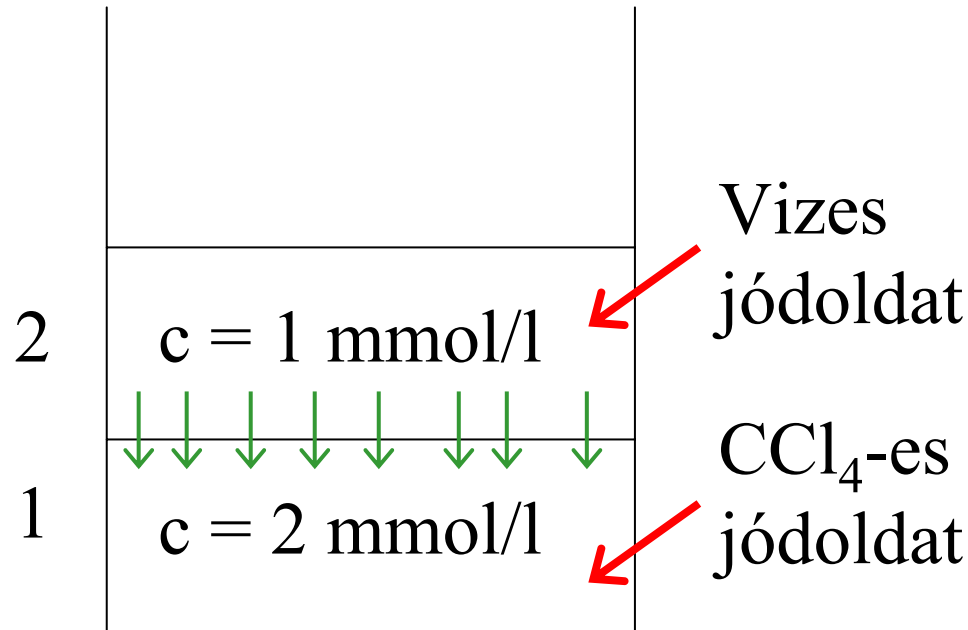
$$c_{\text{NaCl}}(1) > c_{\text{NaCl}}(2)$$

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

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

Ennek értelmezéséhez nincs szükség  $\mu$ -re.

2. Két különböző oldószer, víz és  $\text{CCl}_4$ . Oldott anyag: jód.  
A jód koncentrációja nagyobb a  $\text{CCl}_4$ -ben, mint a vízben.



A jód a vízből diffundál a  $\text{CCl}_4$ -be, mert a  $\text{CCl}_4$ -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  $\mu$ -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):

$$dG = Vdp - SdT$$

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

$$dA = -pdV - SdT$$

$$A = A(T,V)$$

$$dH = Vdp + TdS$$

$$H = H(p,S)$$

$$dU = -pdV + TdS$$

$$U = U(V,S)$$

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  $\Sigma$ -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 anyagmennyiség 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.

(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

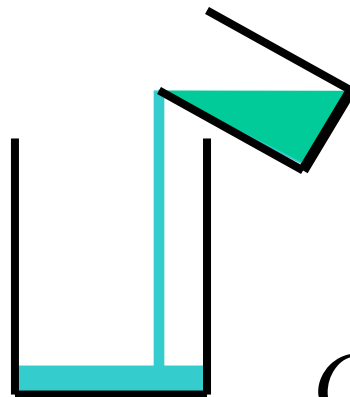
$$dG_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i$$

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

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


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).

# 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	<u>Bu</u> + víz
folyadék	<u>víz</u> +Bu



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.)

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

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

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

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

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

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. Ebben 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.

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

# 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 fázistulajdonságait megtartva makroszkópiusan diszpergált fázisokként oszlanak szét egymás között.

Kolloid rendszer: átmenet a keverék és az elegy között.

Elegyedéskor az extenzív mennyiségek aditivitása csak ritkán teljesül.

Pl. ha 1 liter kénsavat 1 l vízzel elegyítünk, kb. 1,8 l lesz az elegy térfogata.

Tömeg: mindig additív

V, H: ideális elegyben additív.

S, A, G: sohasem additív (elegyedési entrópia mindig pozitív).

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

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

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

az elegy térfogata

a tiszta komponensek móltérfogata

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

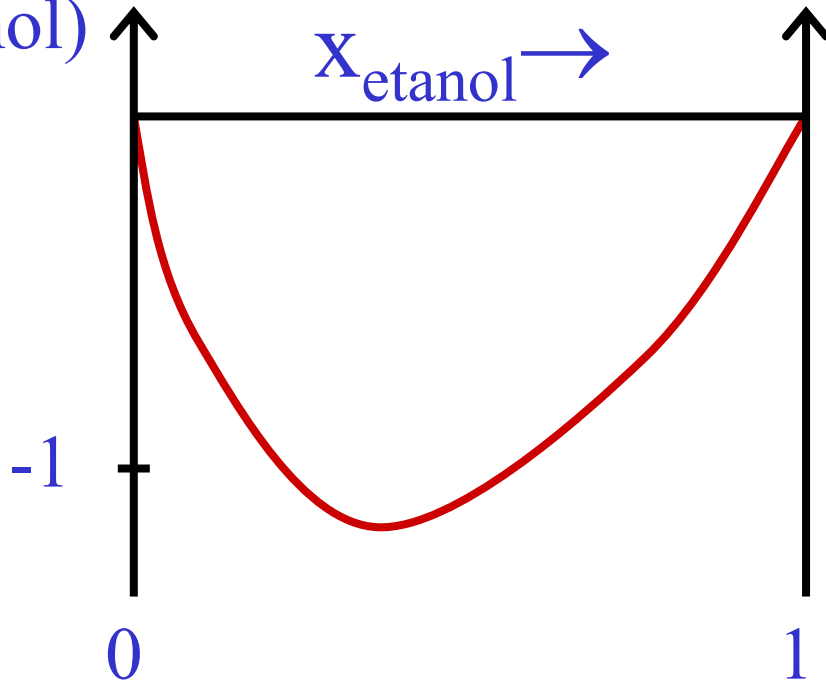
$$\Delta_e E = E - (n_1 E_{m1}^* + n_2 E_{m2}^*)$$

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

Az elegy egy móljára moláris elegyítési térfogat:

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

$\Delta_e V_m$   
( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )



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



Elegyítési entalpia (elegyítési hő):

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

elegy moláris  
entalpiája

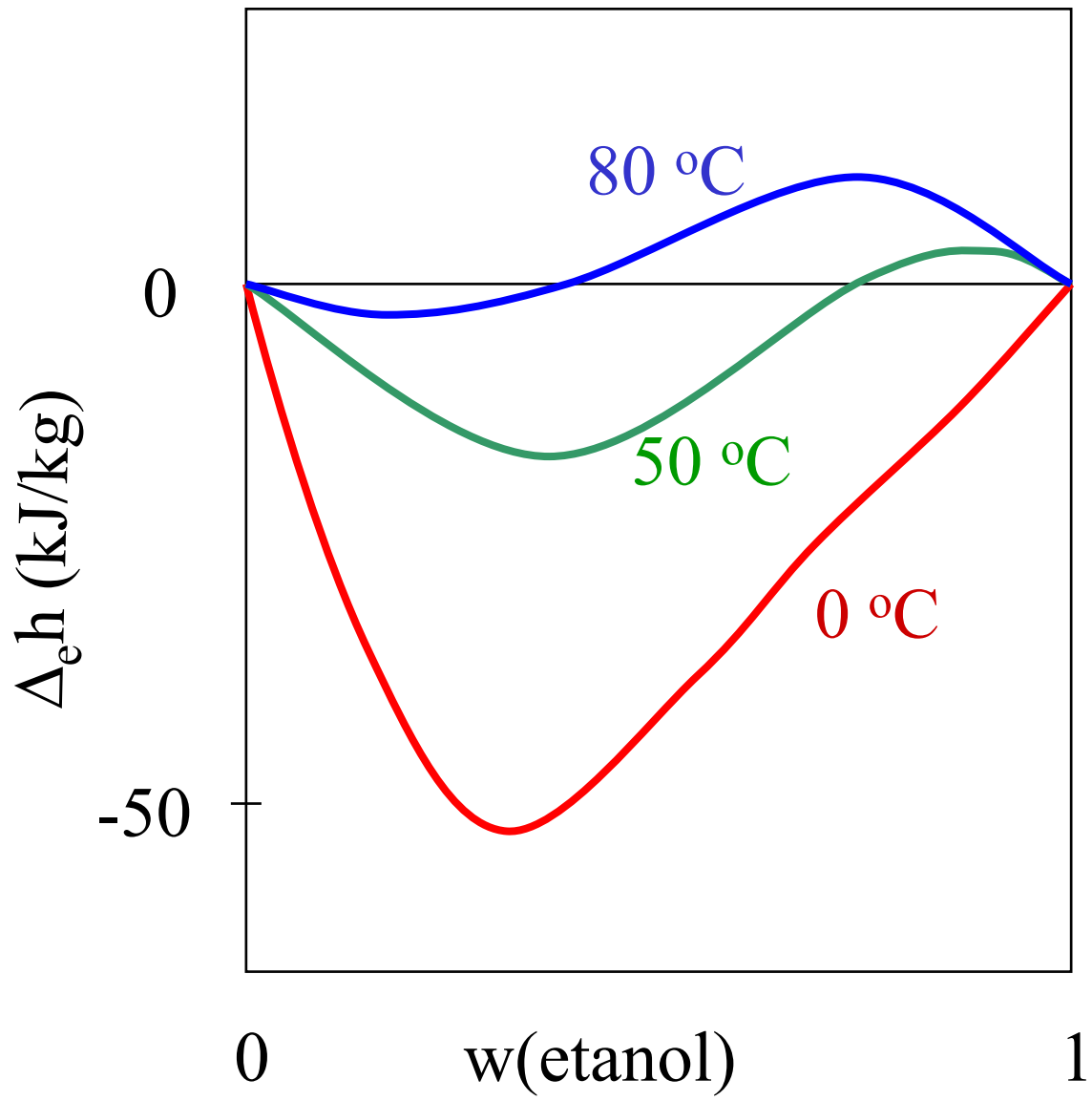
tiszta komponensek  
moláris entalpiája

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 tömegfrakció függvényében három hőmérsékleten



Alacsony hőmérsékleten alkohol-víz komplexek képződnek

Elegyítési szabadentalpia:  $\Delta_e G$

Allandó hőmérsékleten és nyomáson spontán folyamatban a szabadentalpia csökken.

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

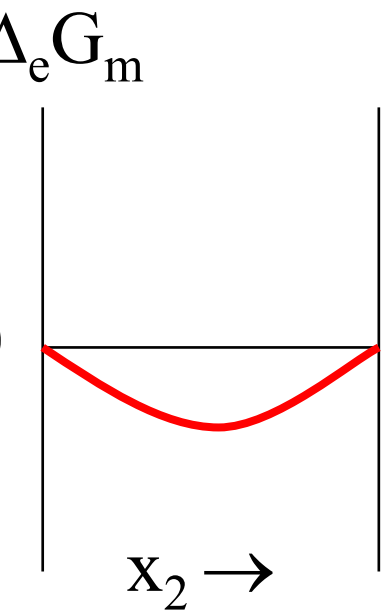
$$\Delta_e G_m = \Delta_e H_m - T \Delta_e S_m$$

lehet negatív  
és pozitív

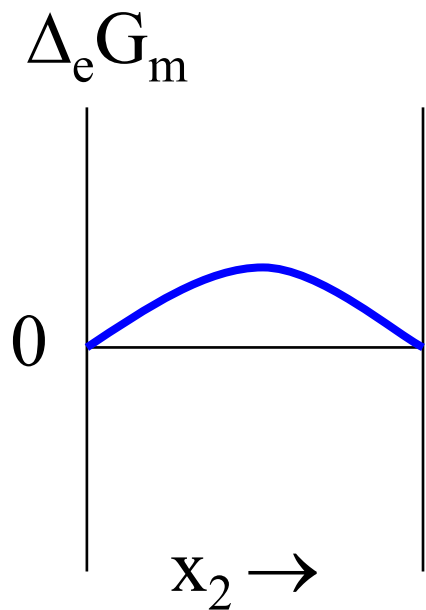
mindig pozitív

(A hőmérséklettől is függenek.)

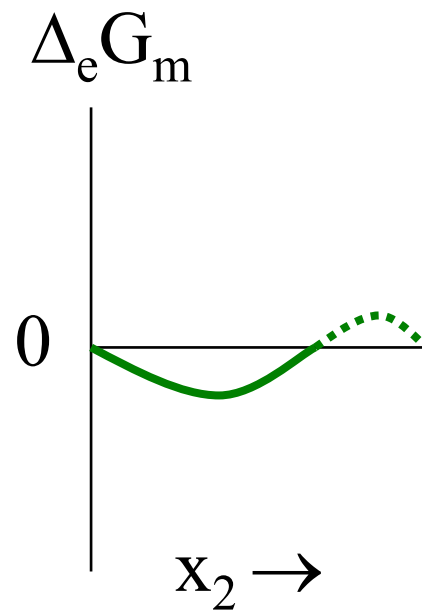
# A moláris elegyedési szabadentalpia függése az összetételtől



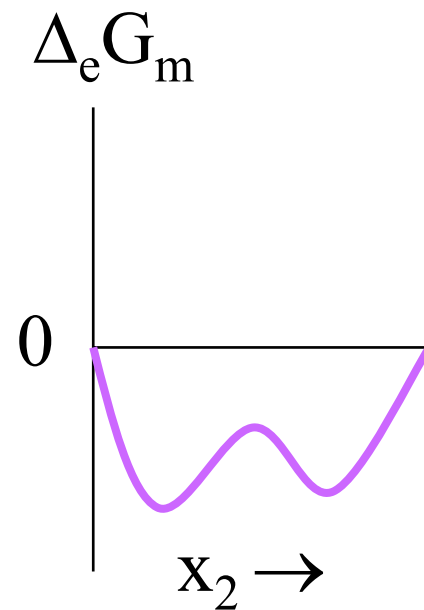
korlátlan  
elegyedés



nincs  
elegyedés



korlátozott  
elegyedés



szételegye-  
dés

# Parciális moláris mennyiségek

Extenzív sajátosságoknak vannak parciális moláris mennyiségei.

Először a parciális moláris térfogattal (parciális móltérfogat) foglalkozunk.

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

Ha nagyon sok etanolhoz adunk 1 mólnyi ( $18 \text{ cm}^3$ -nyi) vizet, akkor a térfogat csak  $14 \text{ cm}^3$ -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  $14 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

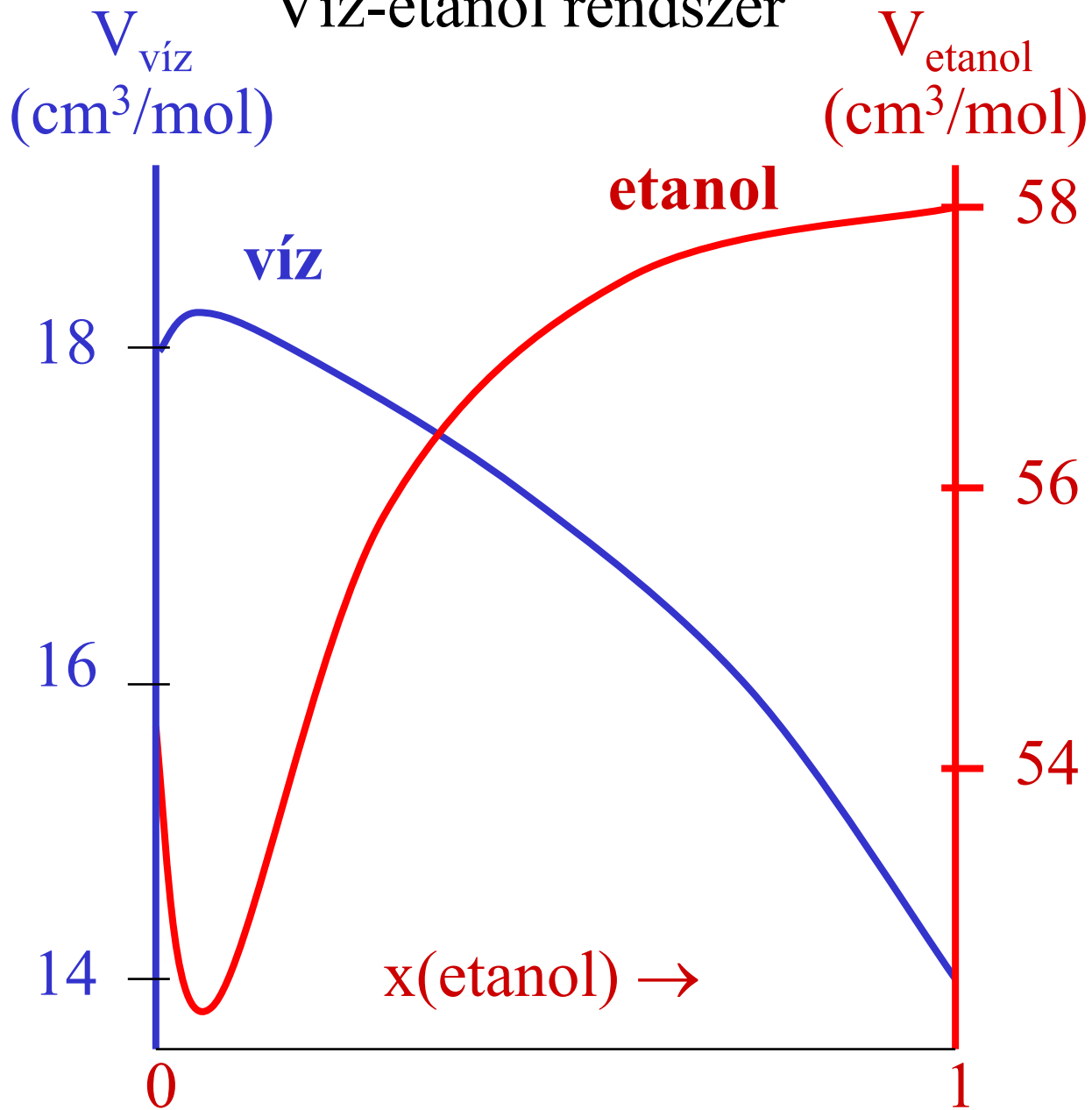
A parciális móltérfogat nyilván változik a  
koncentrációval.

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.)

# Víz-etanol rendszer





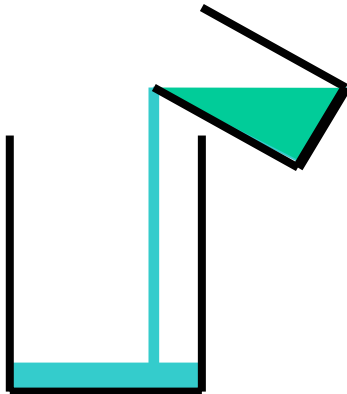
Állandó hőmérsékleten és nyomáson egy kétkomponensű elegy térfogata csak a komponensek mennyiségétől függ:

$V = V(n_1, n_2)$  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-Duham 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-Duham 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  $\mu_1$  nő,  $\mu_2$  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.

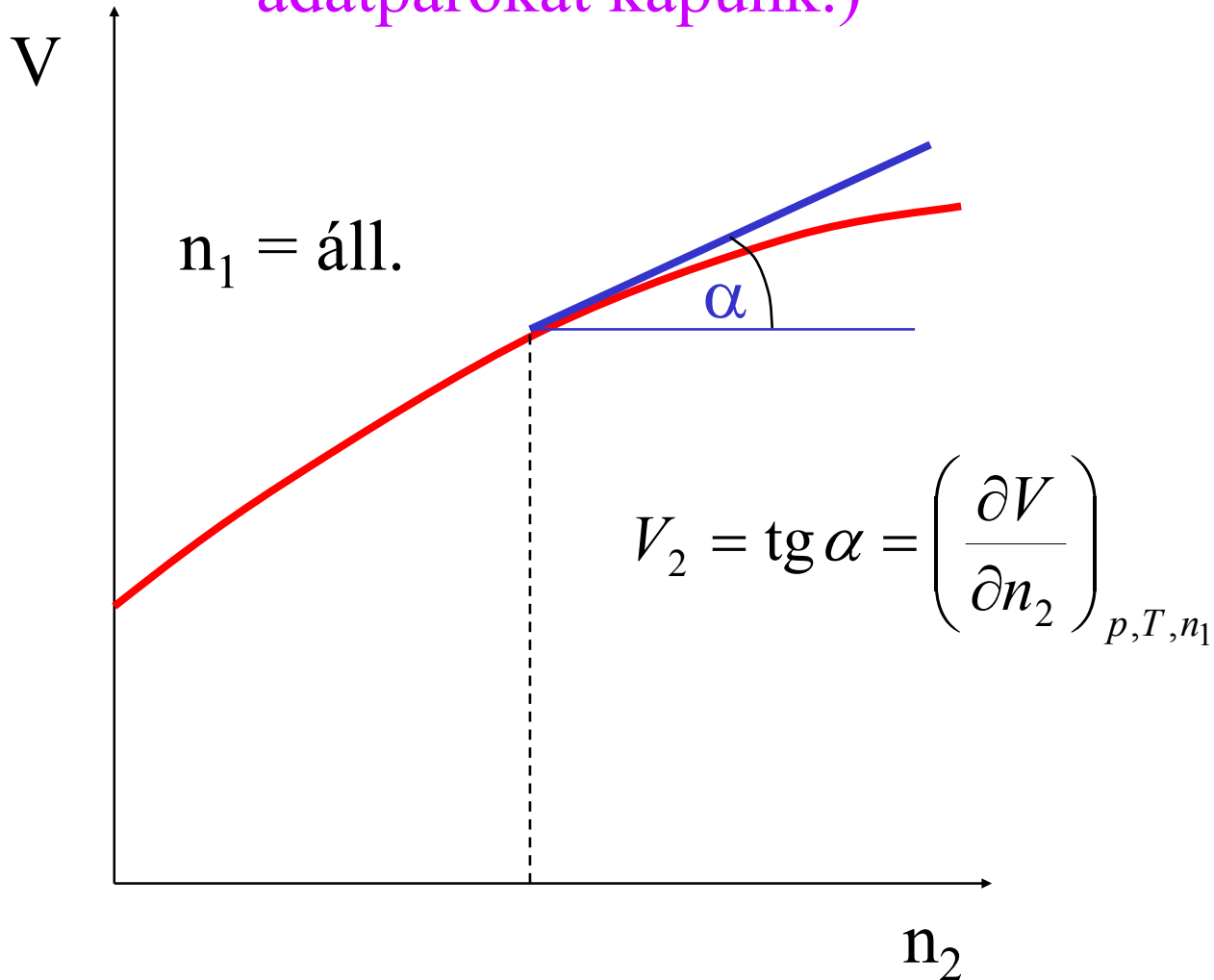
## 1. Az érintők módszere

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

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

$$V_m = V_1 x_1 + V_2 x_2$$

$$dV_m = V_1 dx_1 + V_2 dx_2$$

$$x_1 = 1 - x_2$$

$$dx_1 = -dx_2$$

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

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

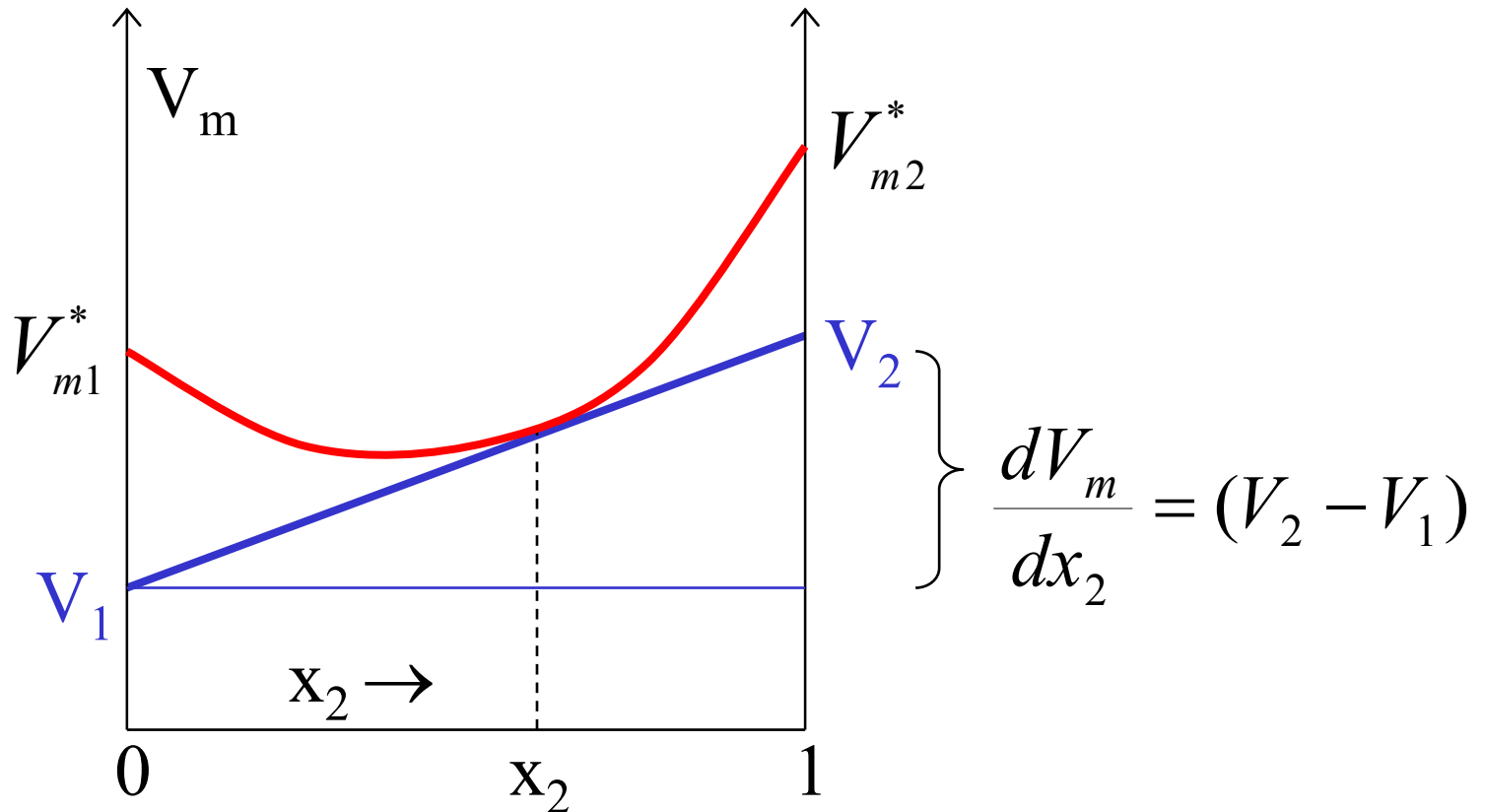
$$V_m = V_1 + (V_2 - V_1)x_2$$

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

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

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

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.

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

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.

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

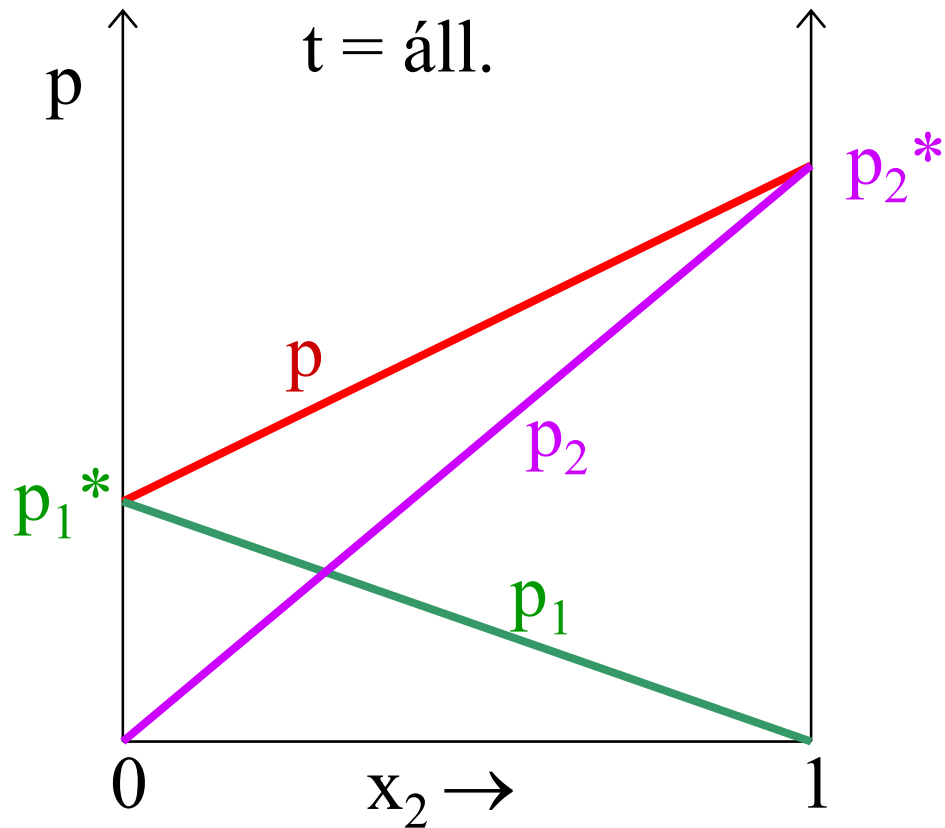
Ha  $x_i = 1$ ,  $p_i = p_i^*$

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

Hogyan változik egy kétkomponensű rendszer gőznyomása az összetétel függvényében?

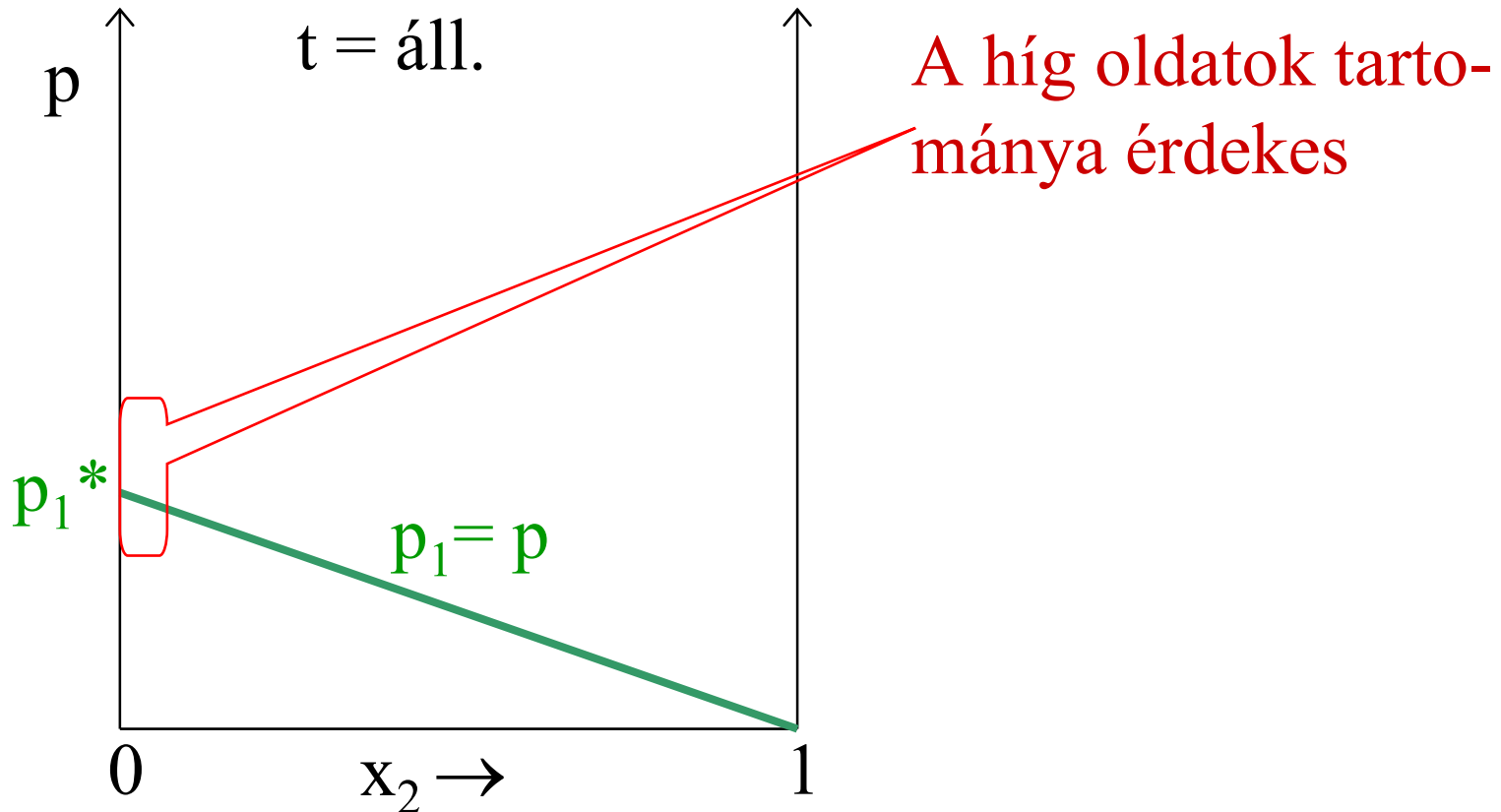
$$p_1 = x_1 \cdot p_1^* \quad p_2 = x_2 \cdot p_2^* \quad p = p_1 + p_2 \quad 215$$

# 1. Két illékony komponens





## 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

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

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

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

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

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

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

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

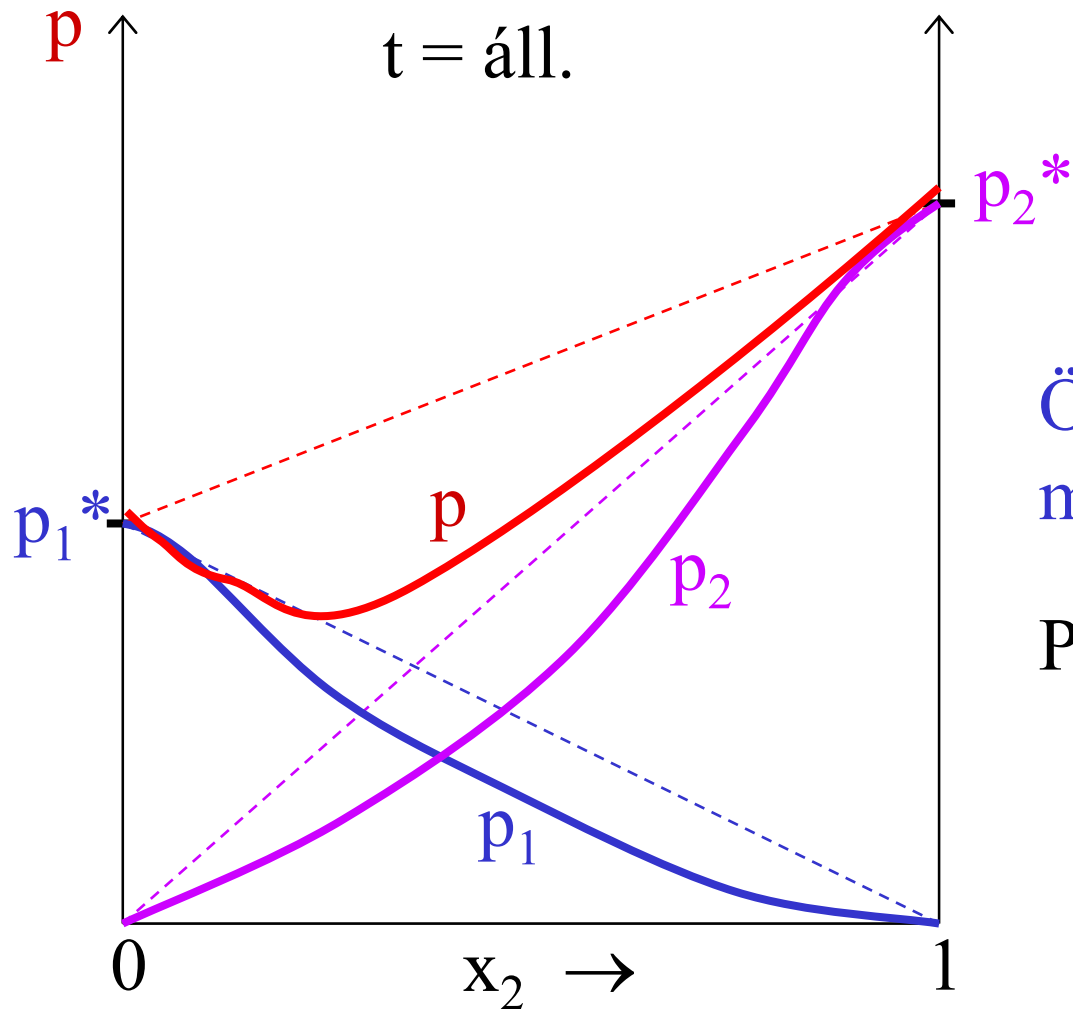
$$a_i < x_i$$

aktivitás

aktivitási koefficiens

$$\gamma_i < 1$$

# Tenziódiagram - negatív eltérés



Össztenzióinak minimuma lehet.

Pl. 1: kloroform  
2: aceton

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

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

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

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

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

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

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

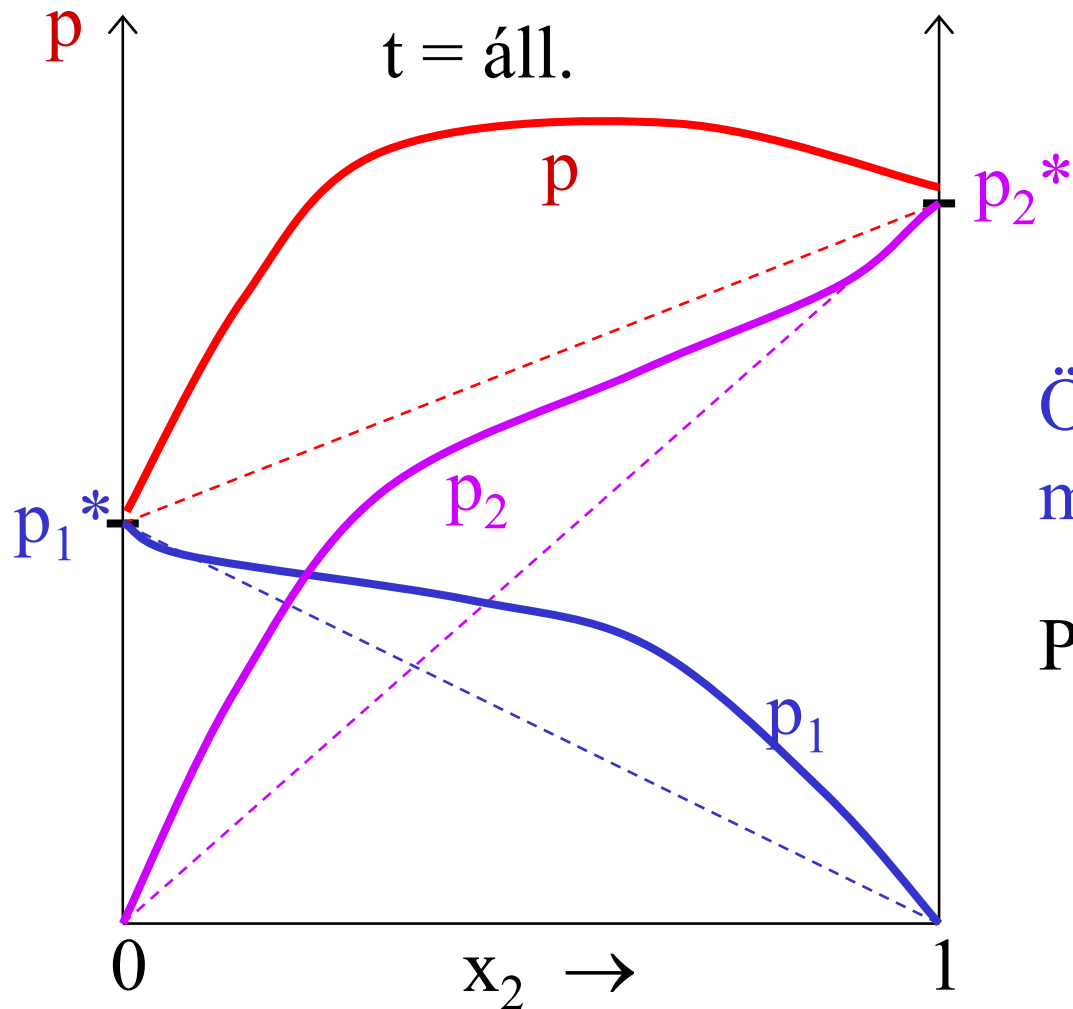
$$a_i > x_i$$

↑  
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	$\mu_i^g$
foly.	$\mu_i$

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

## 1. Ideális folyadékkezelegy

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

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

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

Csak T-től függ:  $\mu_i^*$



gőz	$\mu_i^g$
foly	$\mu_i$

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

## 2. Reális folyadékkezelegy

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

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

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

Csak T-től függ:  $\mu_i^*$

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

$$a_i = \gamma_i x_i$$

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

$\mu_i^*$ : 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

aktivitás: “effektív” móltört

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

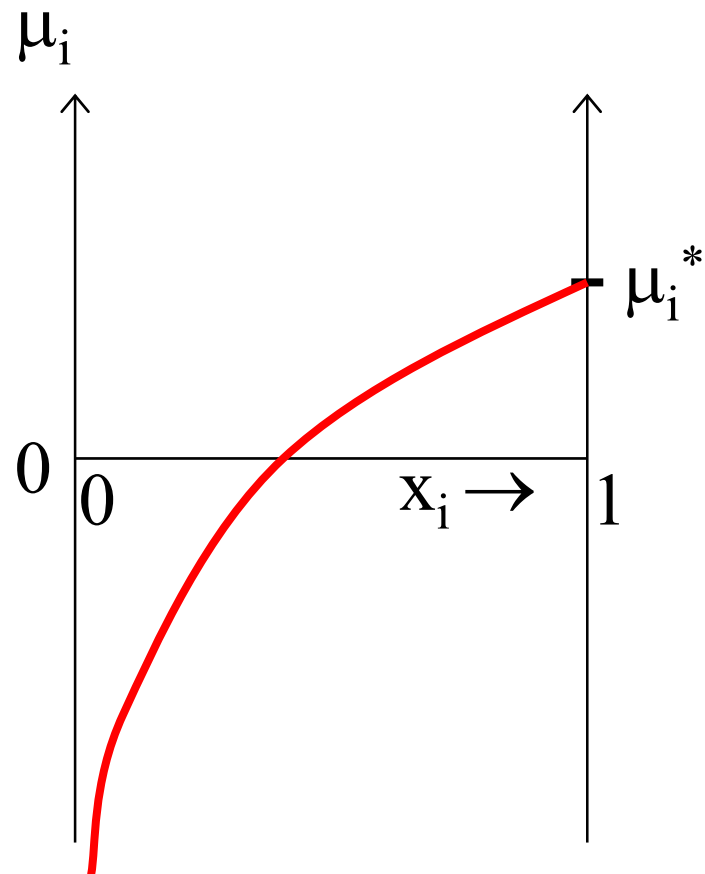
$\mu_i(\text{id})$

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.

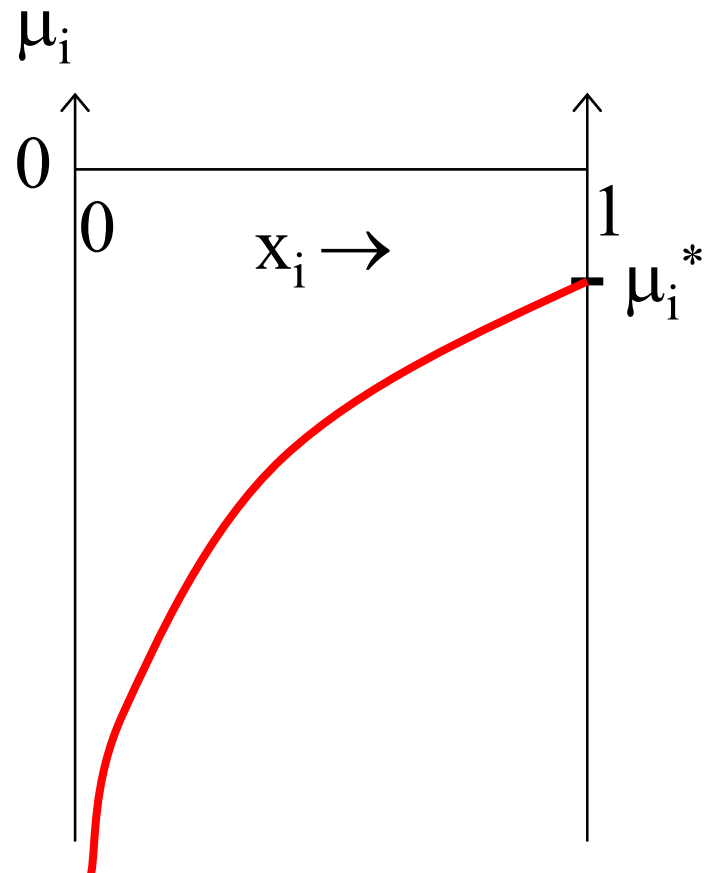


A legtöbb anyag standard kémiai potenciálja negatív.

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

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

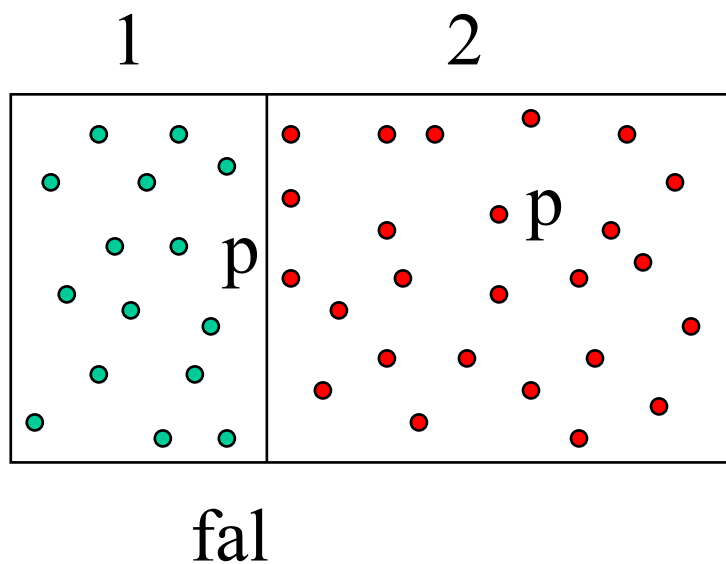
Az elegyedési mennyiségeket ( $\Delta_e V$ ,  $\Delta_e H$ ,  $\Delta_e S$ , stb.) állandó hőmérsékleten és nyomáson definiáltuk.

Két esetet vizsgálunk:

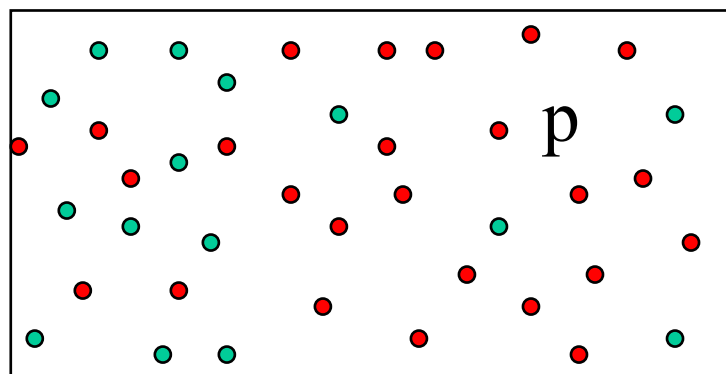
1. Tökéletes gázok elegyedése

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):

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

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 minden tag 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.

$n_1$ $\mu_1^*$	$n_2$ $\mu_2^*$
--------------------	--------------------

Elegyítés előtt:

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

Elegyítés után:

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

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

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

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

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

$$n_1 = n \cdot x_1$$

$$n_2 = n \cdot x_2$$

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

Több komponens esetén:

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

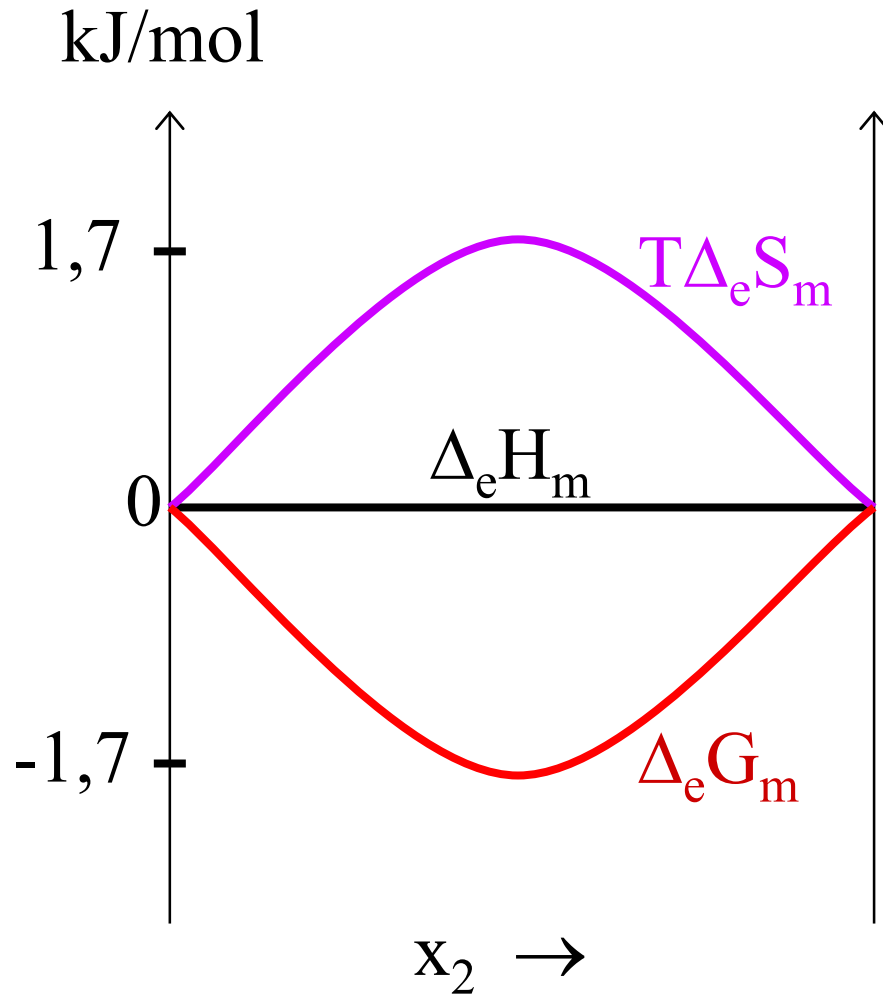
$$\Delta_e G = \Delta_e H - T \Delta_e S \quad \Delta_e S = -\frac{\Delta_e G}{T}$$

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

Mindig pozitív (elegyítés során a rendezetlenség nő).

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

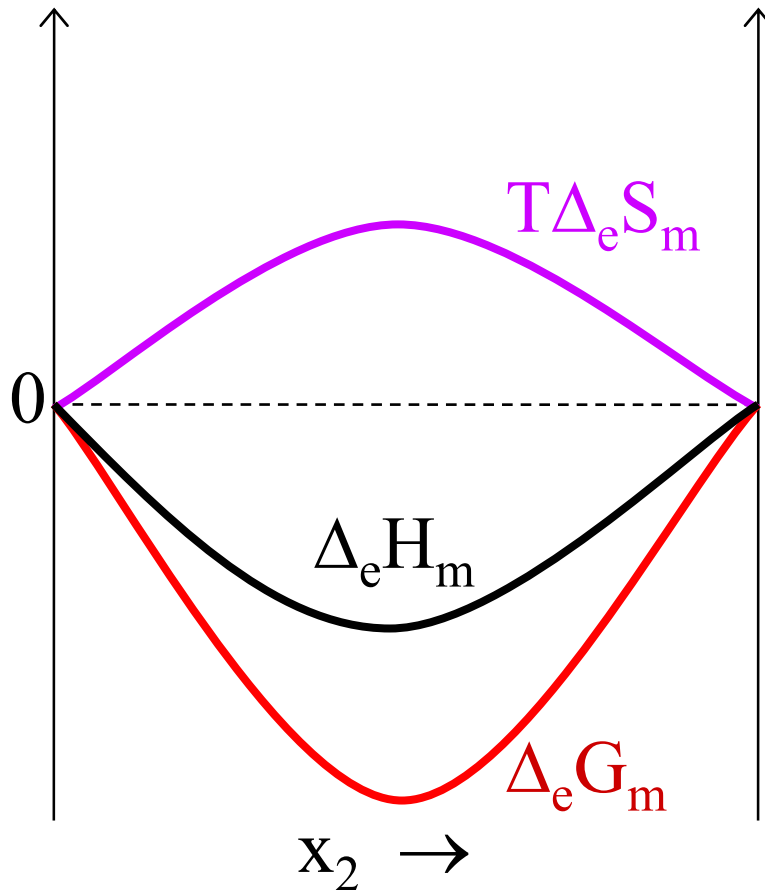
# Ideális elegy



(szobahőmérsékleten)

## Reális elegy, negatív eltérés

kJ/mol



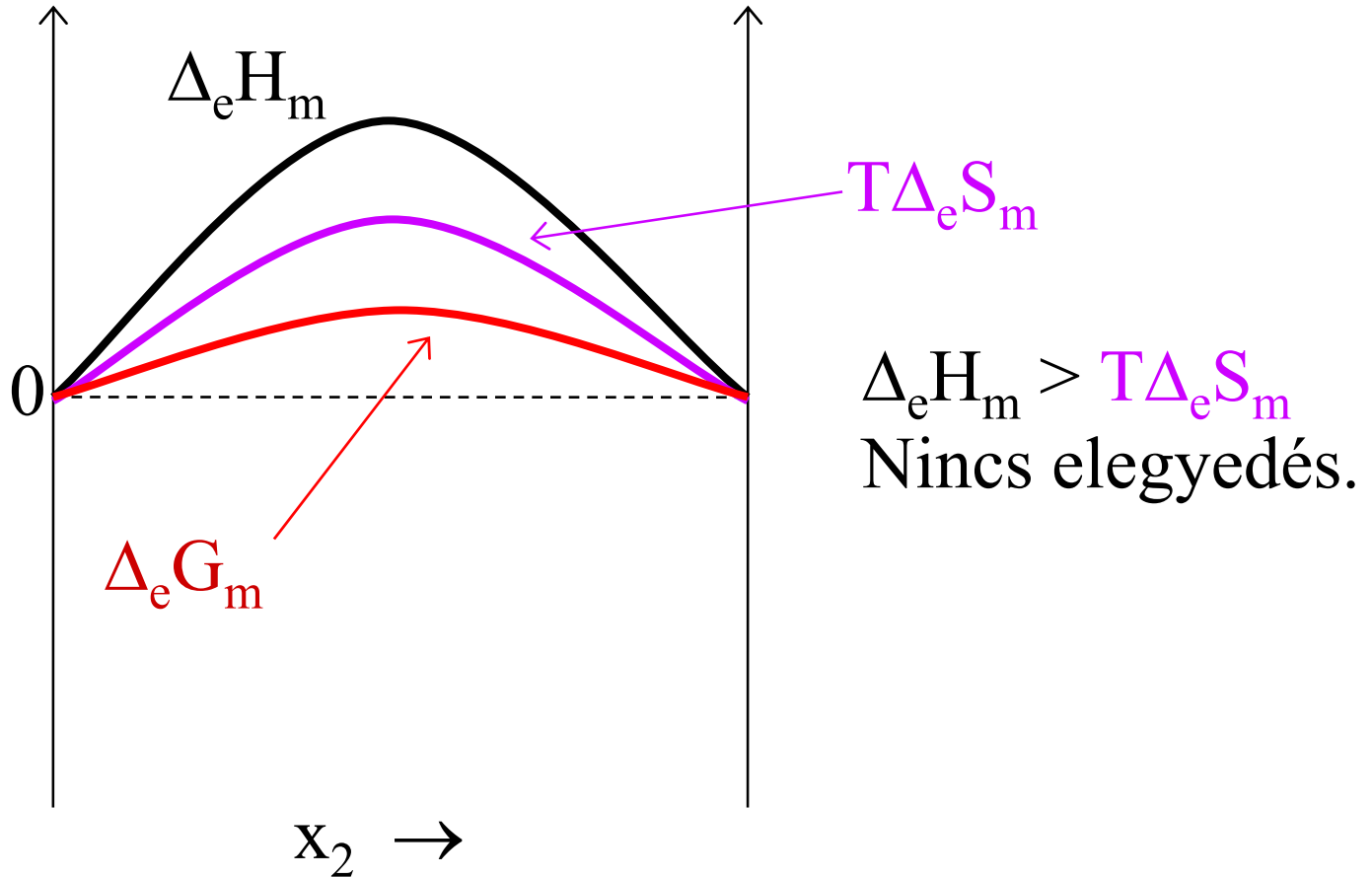
Reális elegyekben általában kisebb az elegyedési entrópia, mert részleges rendeződés van.

Ilyenkor jól elegyedik a két komponens.

# Reális elegy, pozitív eltérés - Két eset

A

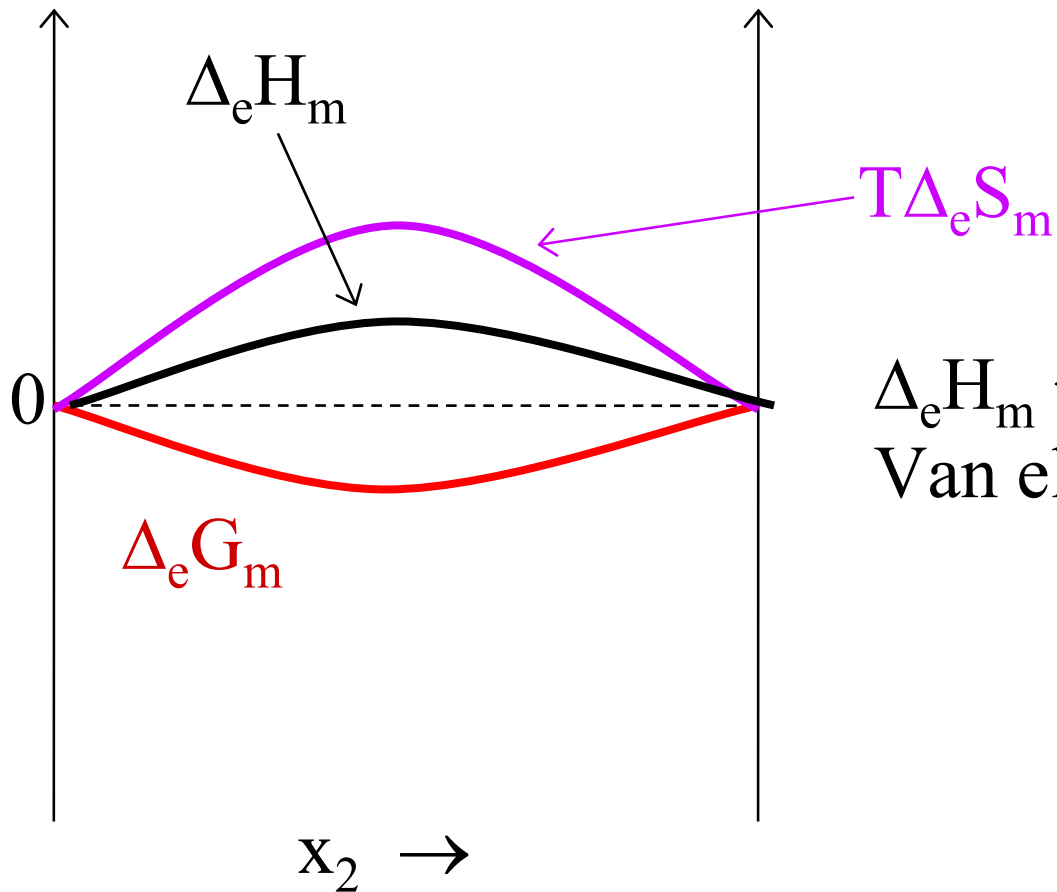
kJ/mol





B

kJ/mol



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

# Korlátlanul elegyedő folyadékok tenzió- és forráspontdiagramjai - Konovalov törvényei

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

Kétkomponenensű 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 folyadékelegy  $p_1 = x_1 \cdot p_1^*$   $p_2 = x_2 \cdot p_2^*$

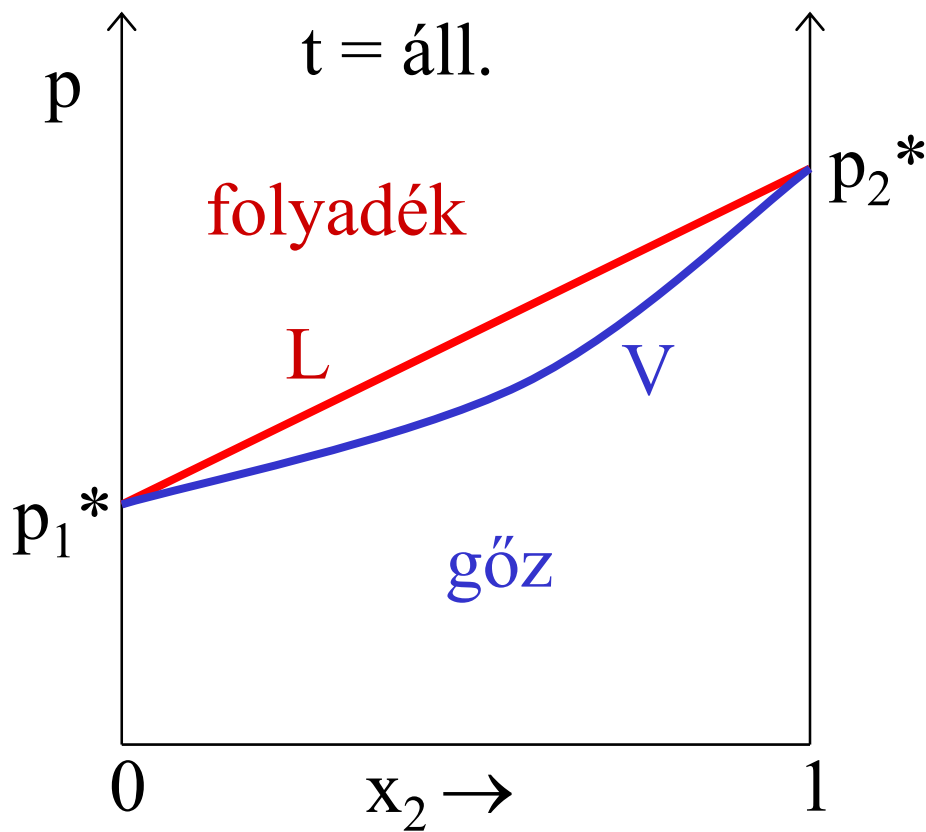
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{x_1 \cdot p_1^*}{x_2 \cdot p_2^*} \quad p = p_1 + p_2$$

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

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

$$y_2 > x_2$$

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

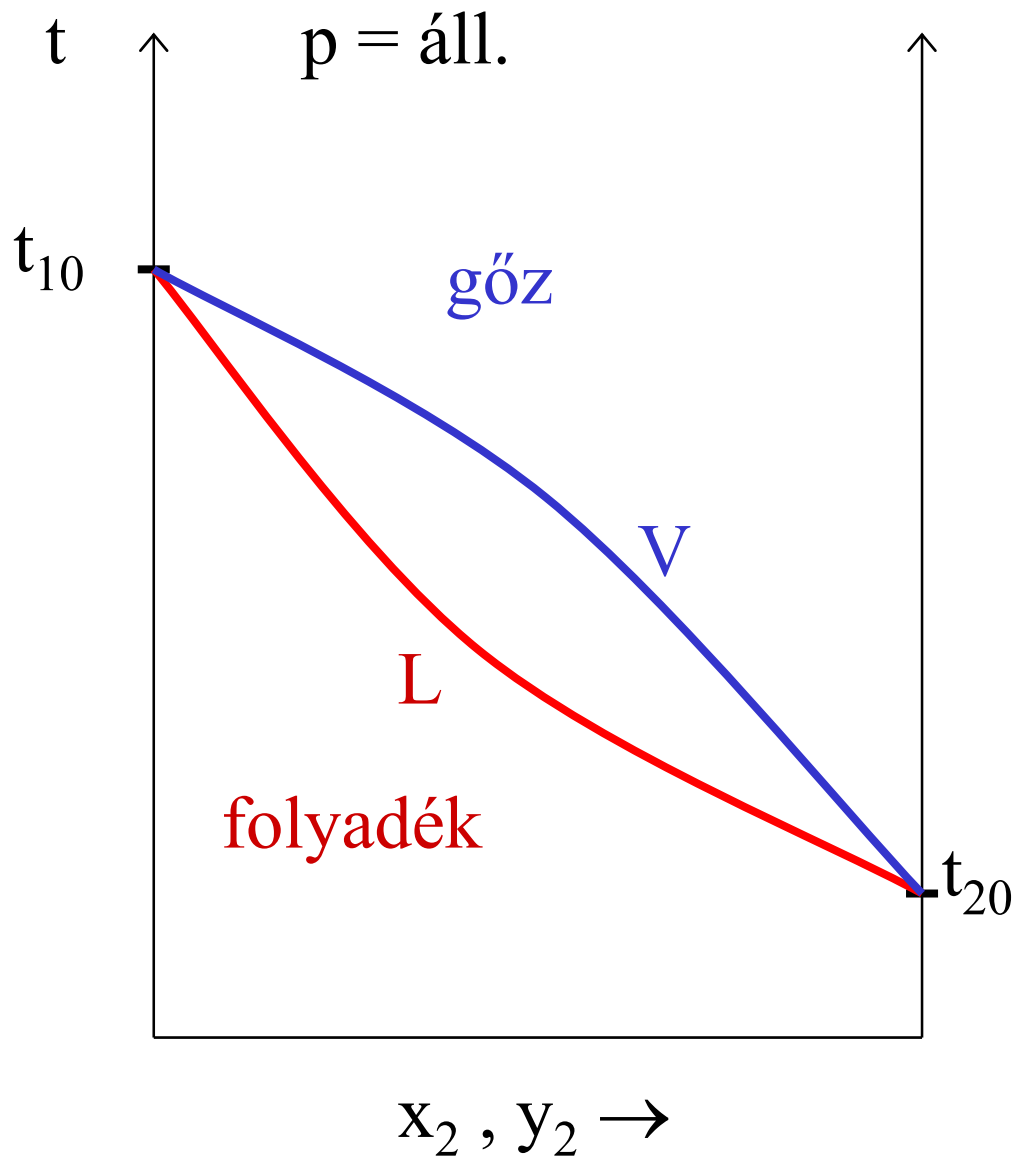


A gőzgörbe megszerkesztése:

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

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

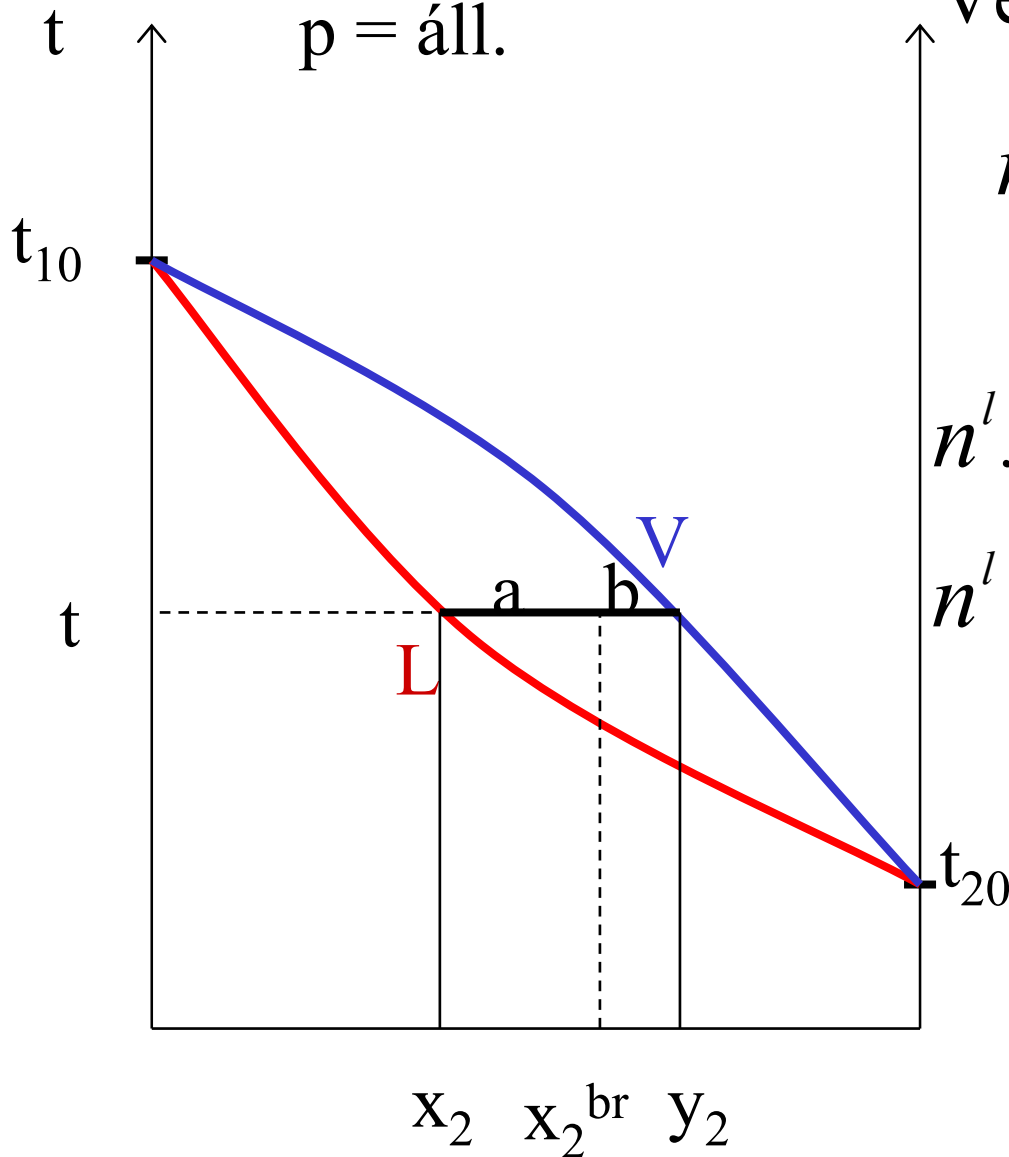
Az illékonyabb komponens forráspontja alacsonyabb.



V: vapor görbe  
harmatpont-görbe

L: likvidusz görbe  
forráspont-görbe

$p = \text{áll.}$



Vegyes terület: anyagmérleg

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

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

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

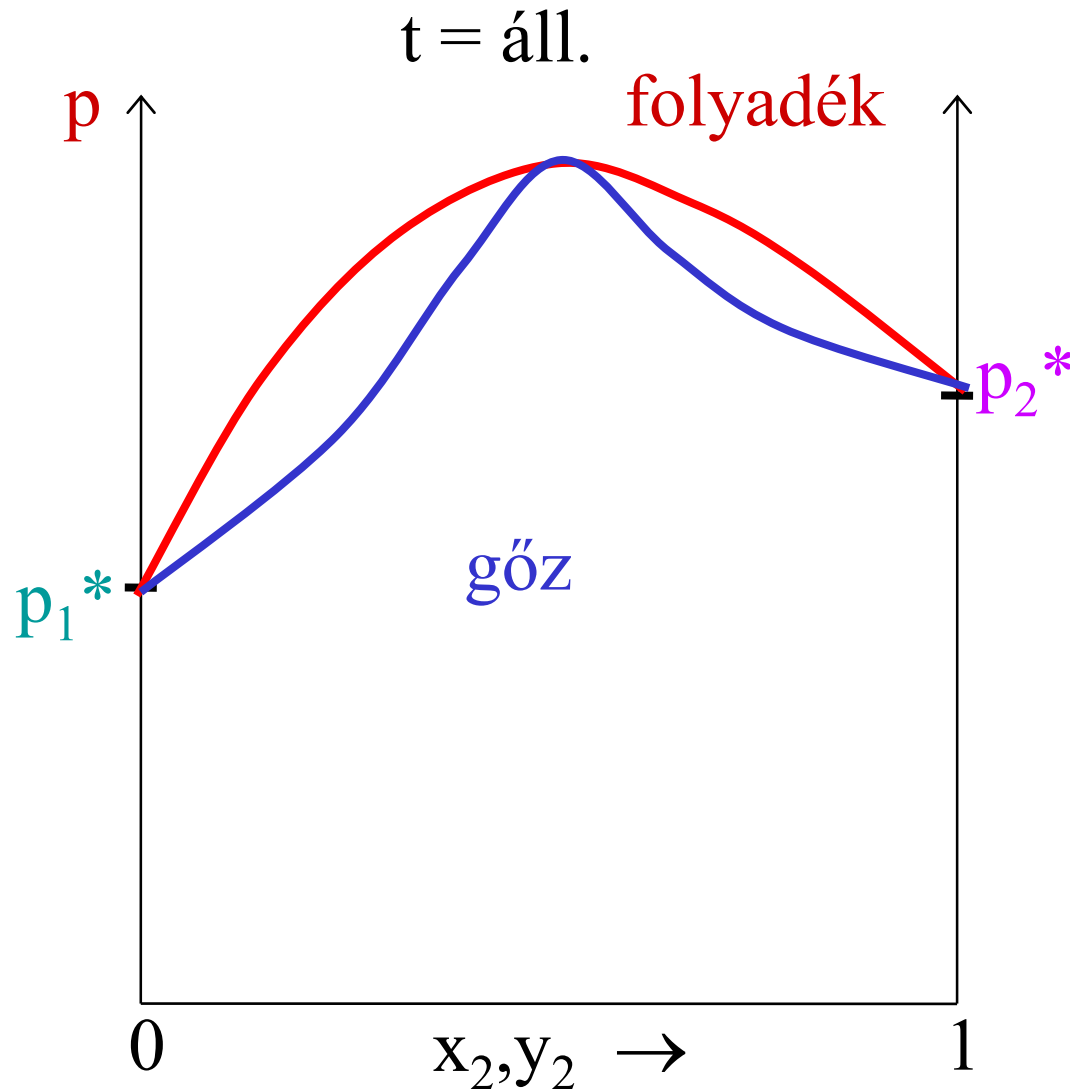
$$n^l (x_2^{br} - x_2) = n^v (y_2 - x_2^{br})$$

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

(„Emelőszabály”)

# Tenziódiagram - pozitív eltérés

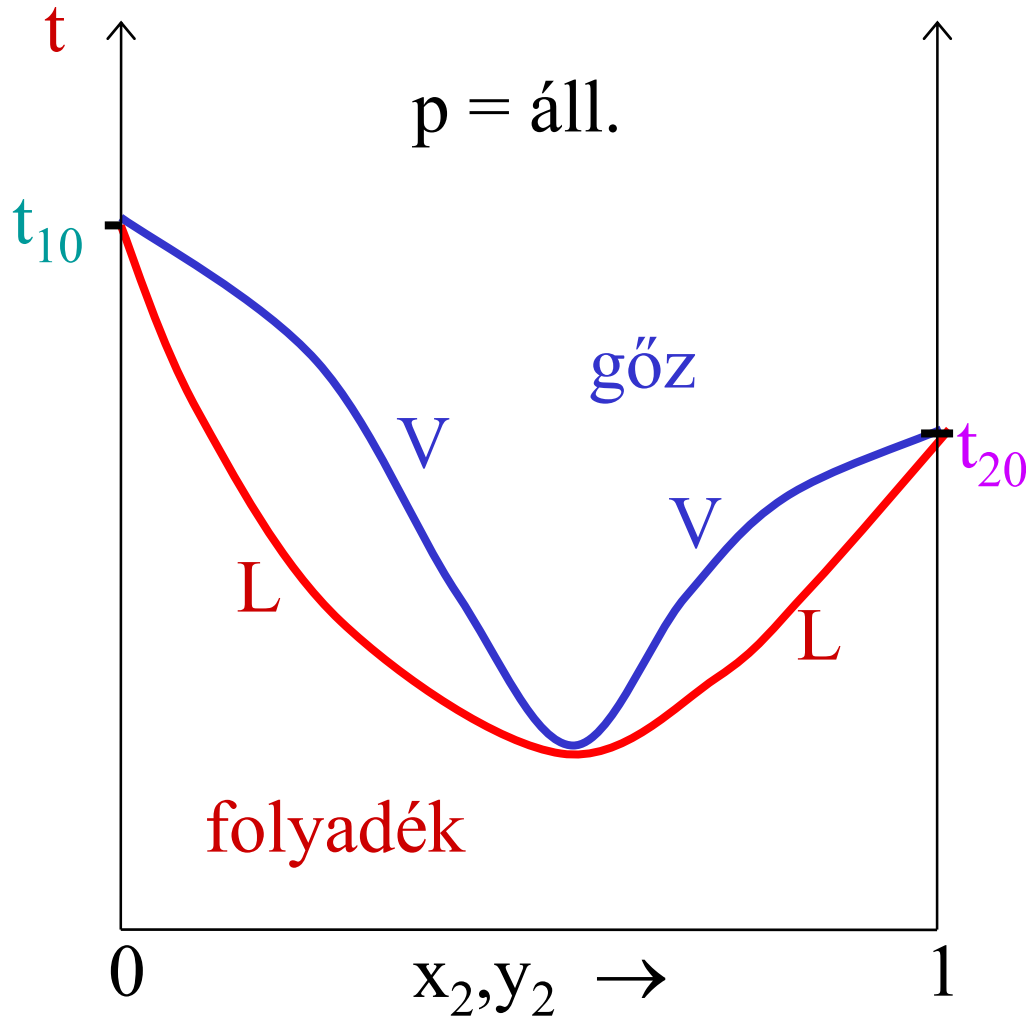
Össztenzióinak maximuma lehet: azeotróp.





# Forrpontdiagram - pozitív eltérés

Minimális forráspontú azeotróp.



L: forrponthgörbe

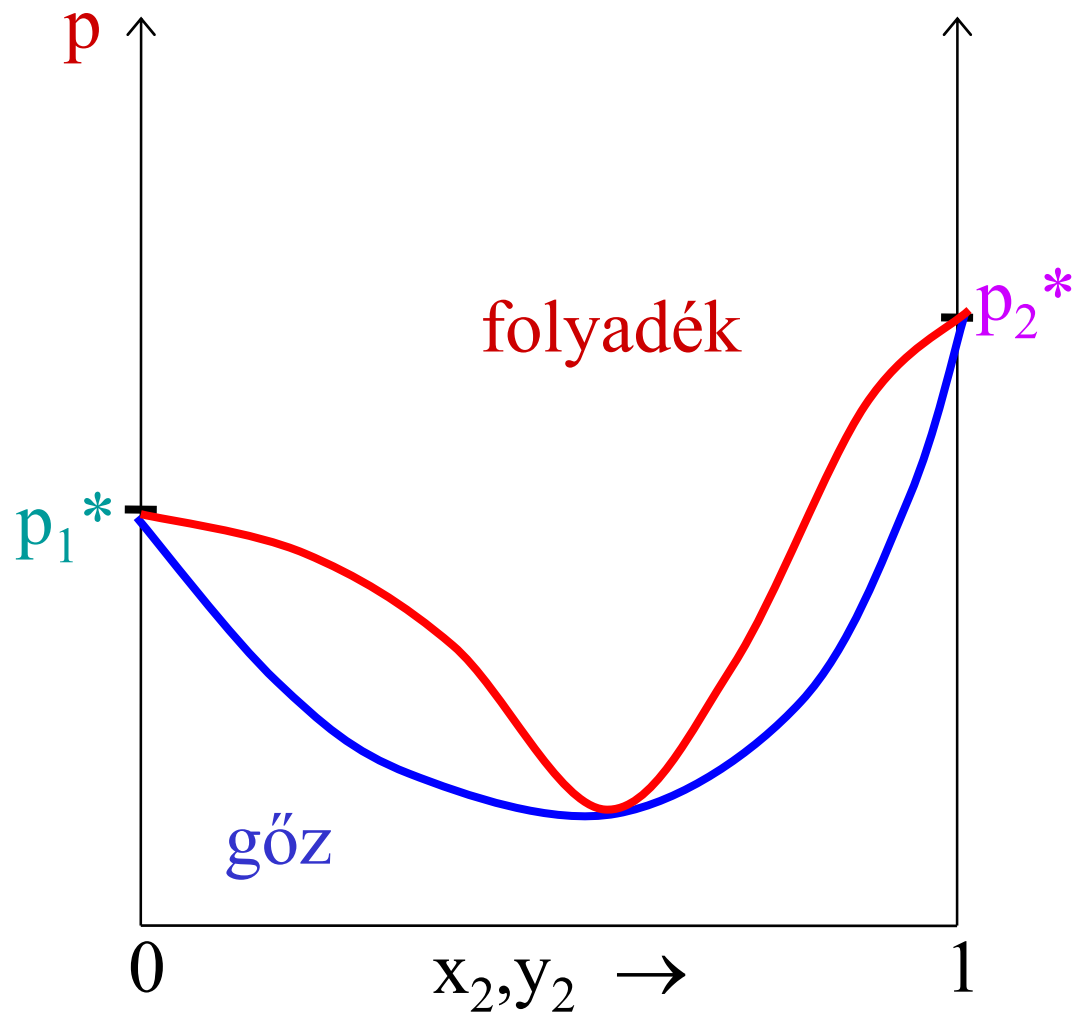
V: harmatponthgörbe

Pl. víz-dioxán  
víz-etanol

# Tenziódiagram - negatív eltérés

Össztenzióinak minimuma lehet: azeotróp.

$t = \text{áll.}$

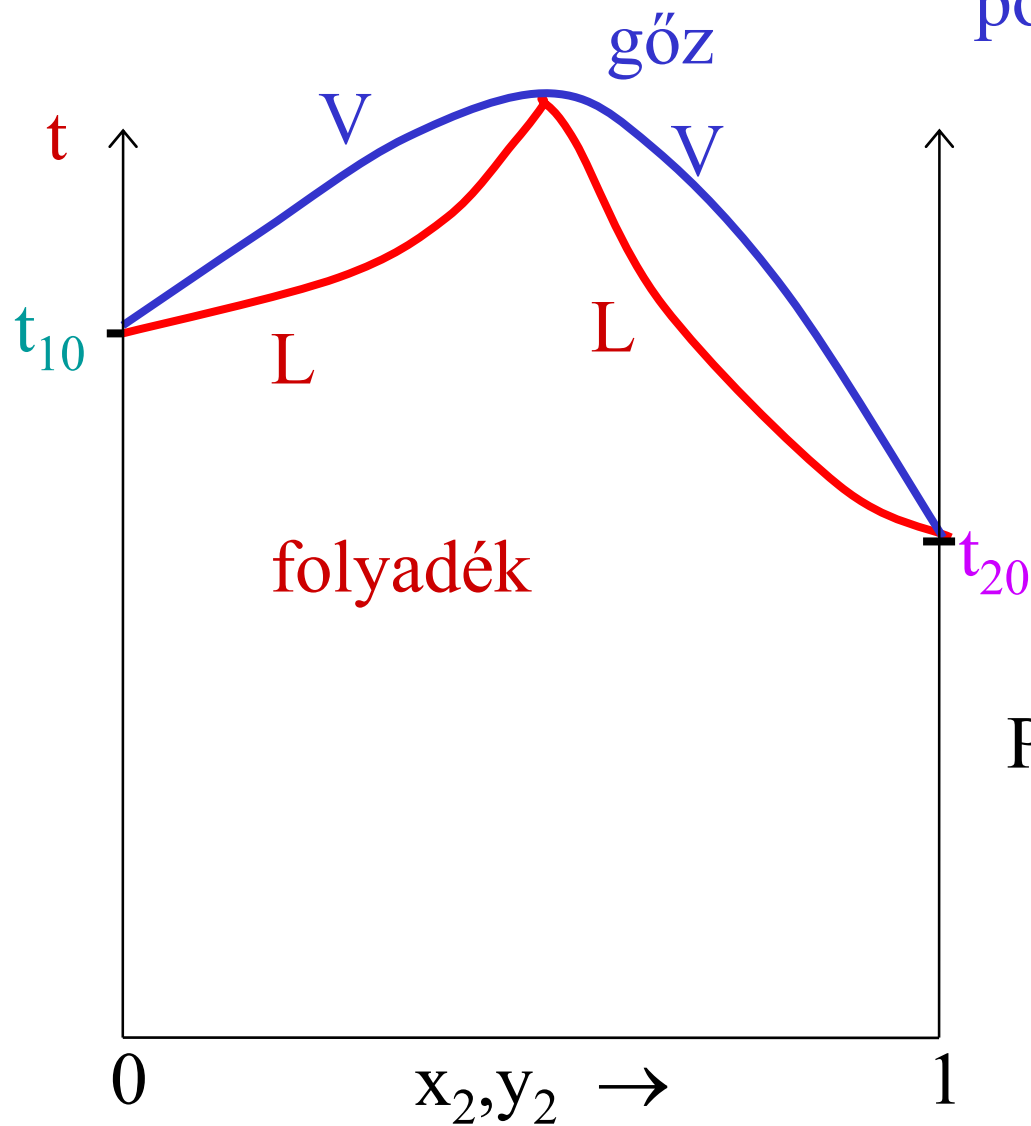


1

2

# Forrpontdiagram - negatív eltérés

Maximális forrás-  
pontú azeotróp.



L: forrponthgörbe

V: harmatponthgörbe

Pl. acetón-kloroform  
víz-salétromsav

# Konovalov 2. és 3. törvényének a levezetése

1. A Gibbs-Duham 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  $\mu$  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.

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

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

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

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

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

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

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

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

Két esetet vizsgálunk:

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

B)  $\frac{dp}{dx_2} > 0$  (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:  $p_1 = y_1 p = (1-y_2)p$   $p_2 = y_2 p$

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

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

$$y_2 = x_2$$

$$y_1 = x_1$$

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

Azeotróp pont.

Nem vegyület (az azeotróp összetétel függ a nyomástól)

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

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

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

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

$$y_2 > x_2$$

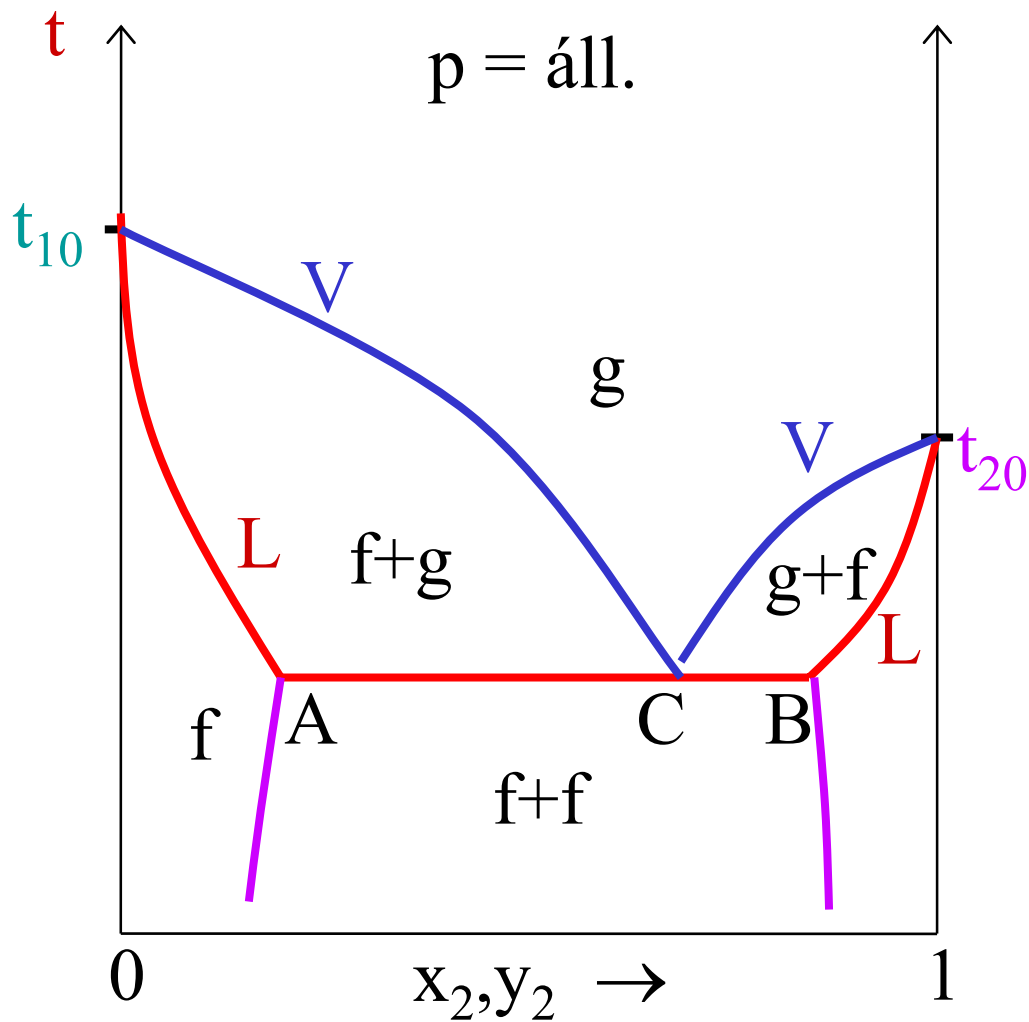
Konovalov 2. törvénye: annak a komponensnek a móltörtje, amelynek növekvő mennyisége az össztenziót növeli, a gőzben nagyobb, mint a folyadékban.

# 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.)

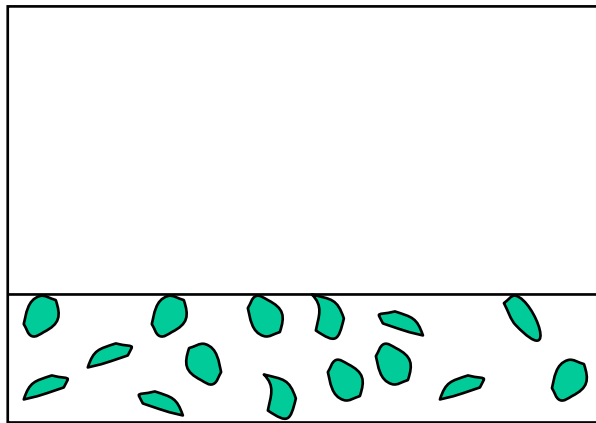
Így is felírhatjuk:  $p = \gamma_1^A x_1^A p_1^* + \gamma_2^A x_2^A p_2^*$

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 → keverék (a komponensek megtartják fázistulajdonságaikat)

Pl. víz-toluol keverék



Az egyik komponens cseppjei diszpergálnak a másik komponensben

Mindkét komponens kifejti teljes gőznyomását.

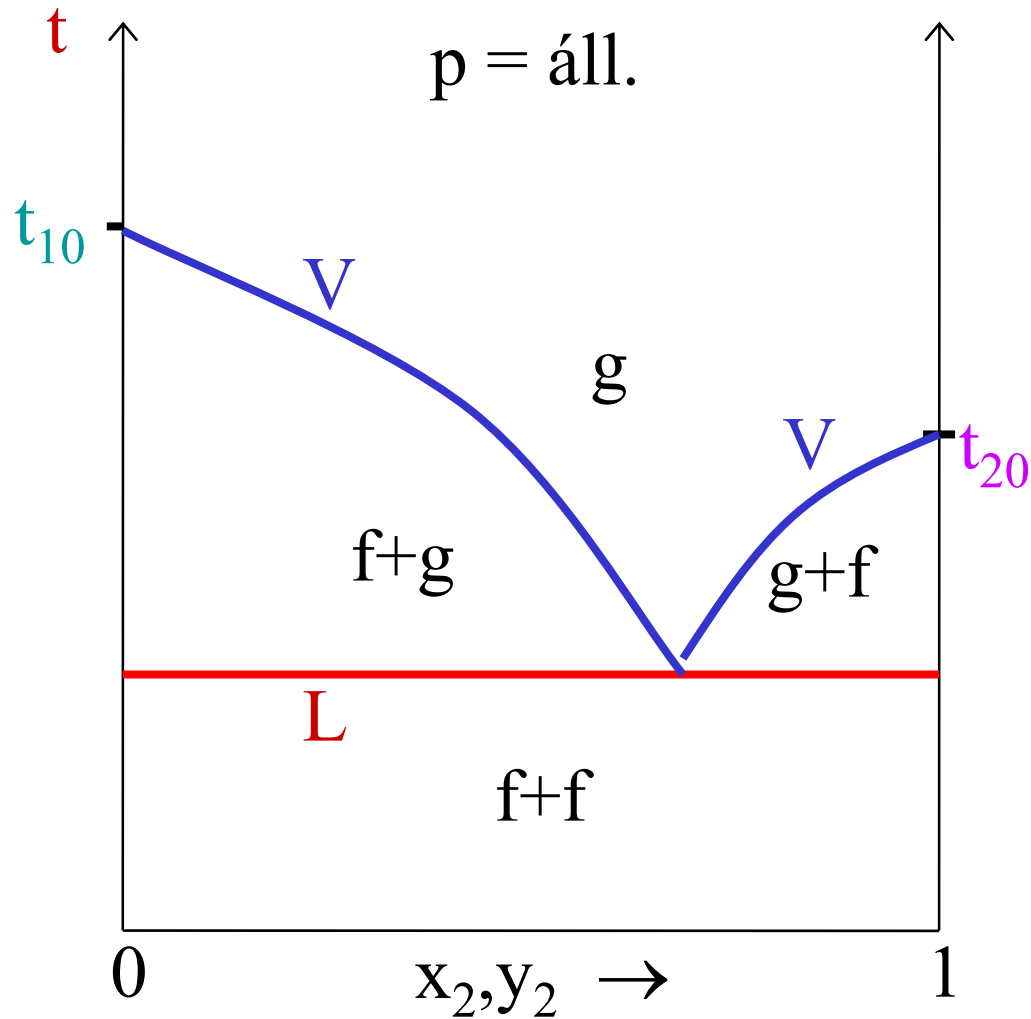


$$p = p_1^* + p_2^*$$

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 molarányának 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:

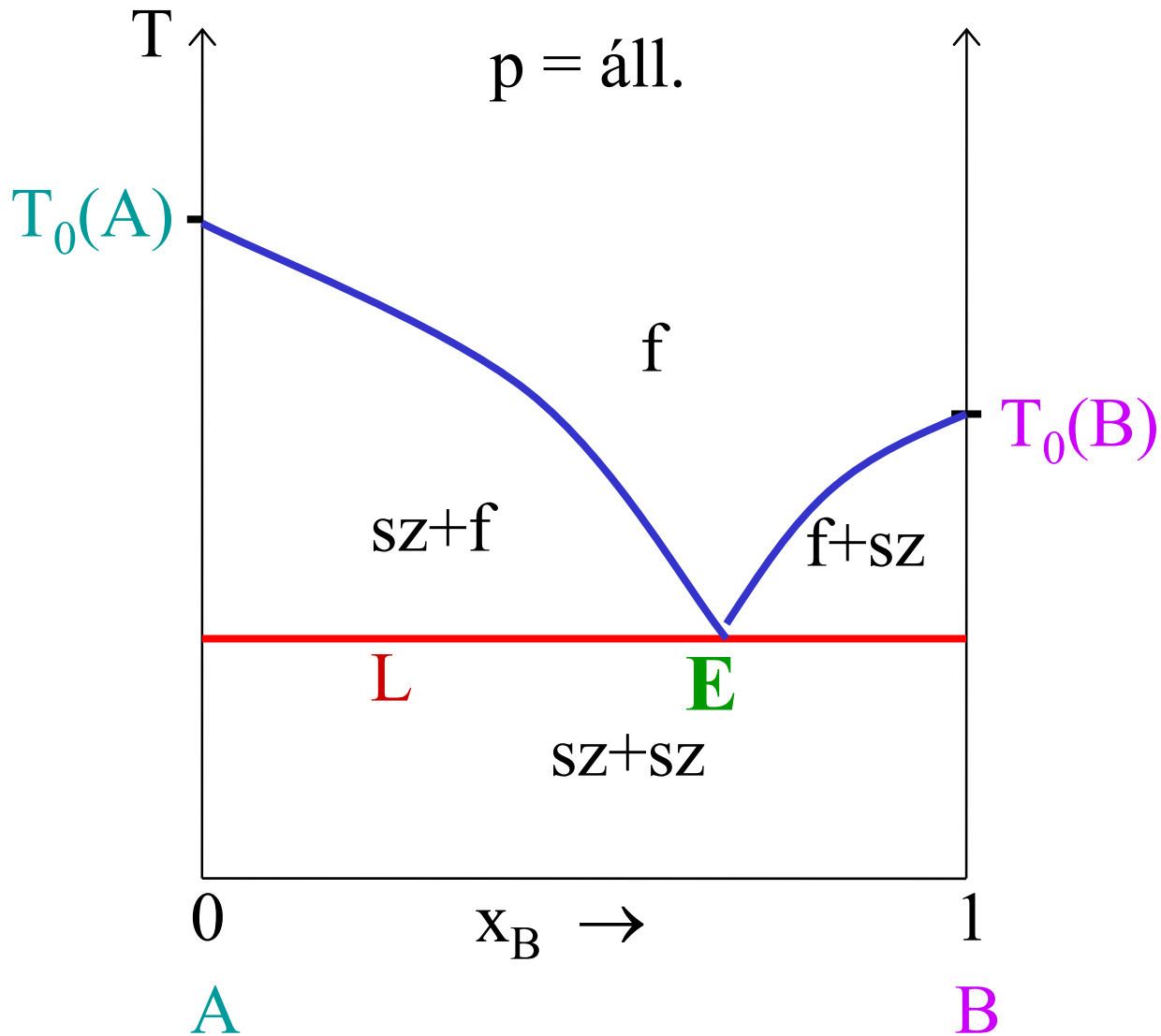
$$m_1 = m_2 \frac{p_1^*}{p_2^*} \frac{M_1}{M_2}$$

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

$$\frac{G_{m_A}^*(\text{szil}) - G_{m_A}^*(\text{foly})}{RT} = \ln a_A$$

Deriválni fogjuk T szerint

$$\frac{G_{mA}^*(szil) - G_{mA}^*(foly)}{RT} = \ln a_A$$

$$G = H - TS \quad dG = Vdp - SdT \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

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)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_{m_A}^*(szil) - G_{m_A}^*(foly)}{RT} \right) = \frac{d \ln a_A}{dT}$$

$$\frac{H_{m_A}^*(foly) - H_{m_A}^*(szil)}{RT^2} = \frac{d \ln a_A}{dT}$$

$$\frac{d \ln a_A}{dT} = \frac{\Delta H_{m_A}(olv)}{RT^2} \quad (\text{olvadáshő})$$

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.

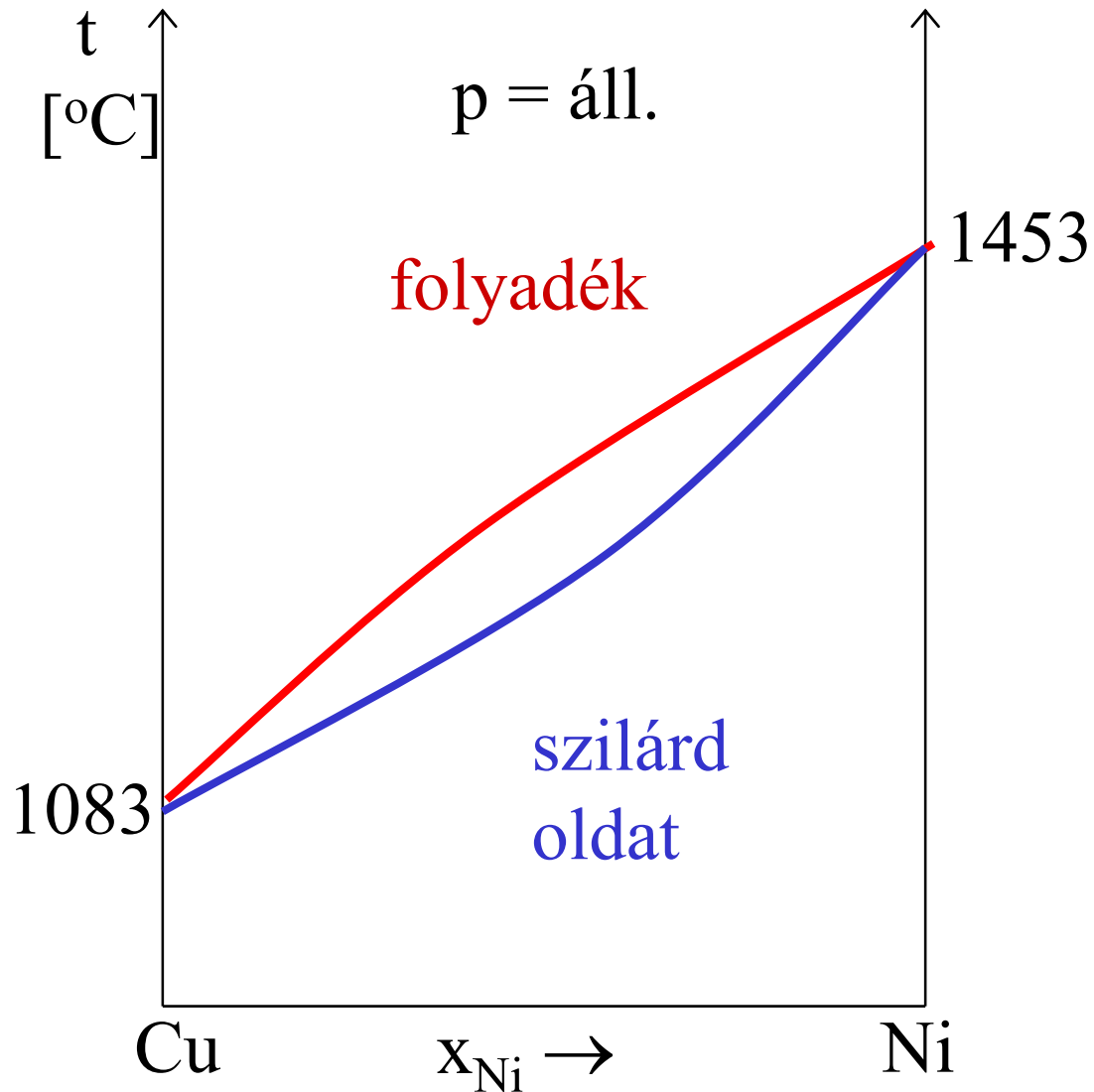
# Szilárd-folyadék fázisdiagramok típusai

Nagyfokú hasonlóság a gőz-folyadék egyensúlyokkal.

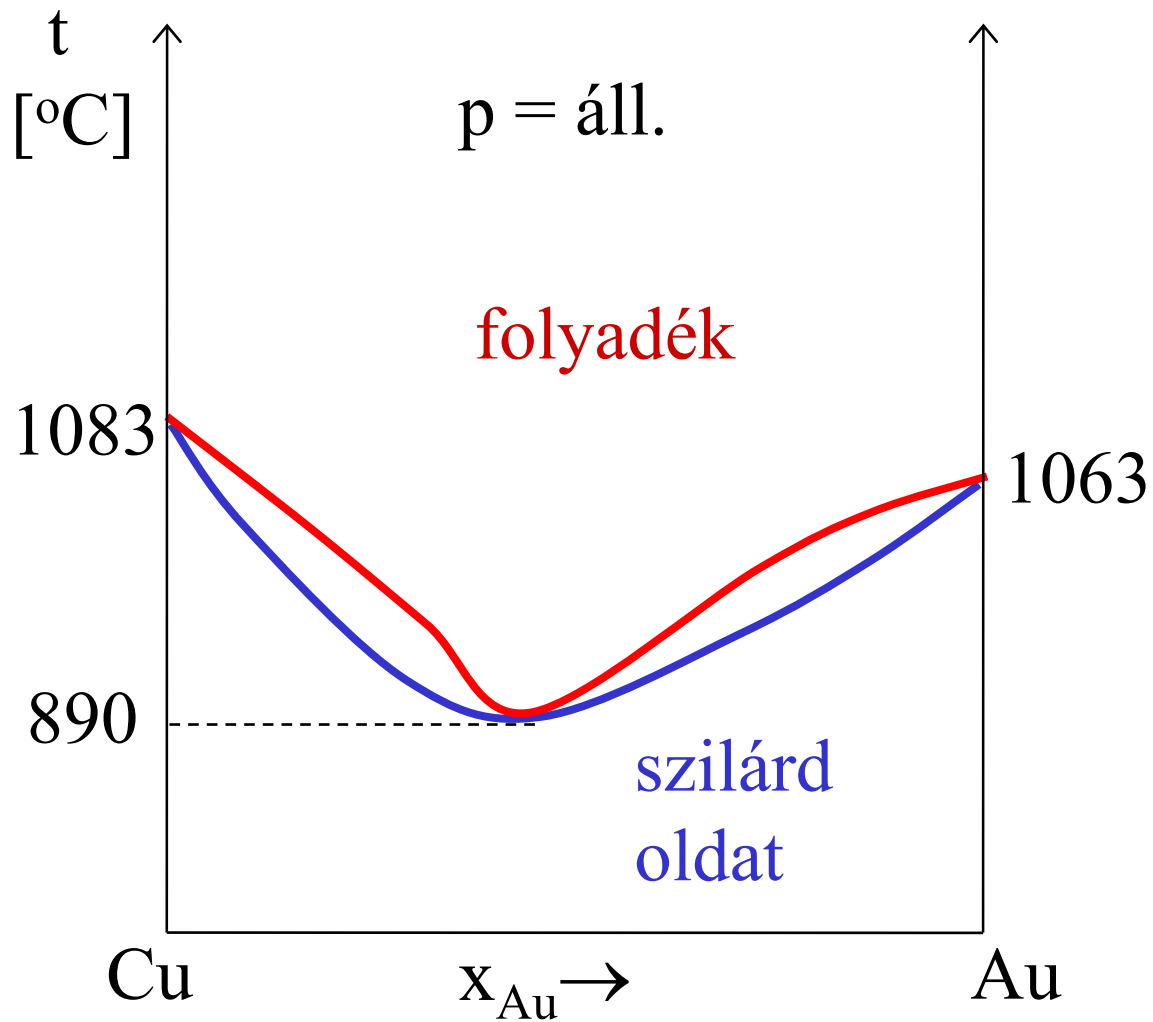
1. Teljes oldódás szilárd fázisban
2. Korlátozott oldhatóság szilárd fázisban
3. Teljes nem-elegyedés szilárd fázisban
4. Addíciós vegyület

# 1. Teljes oldódás szilárd fázisban

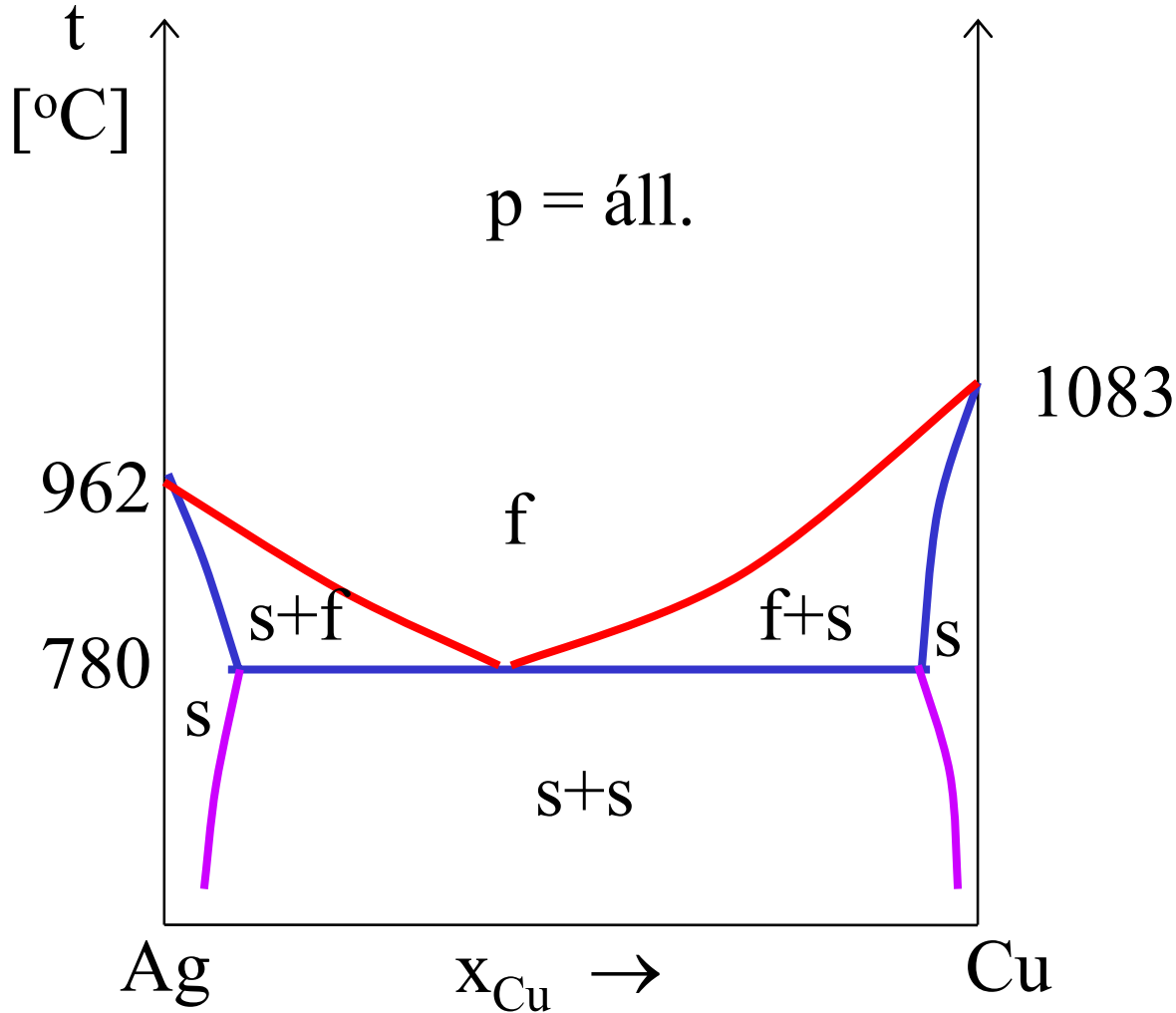
A)



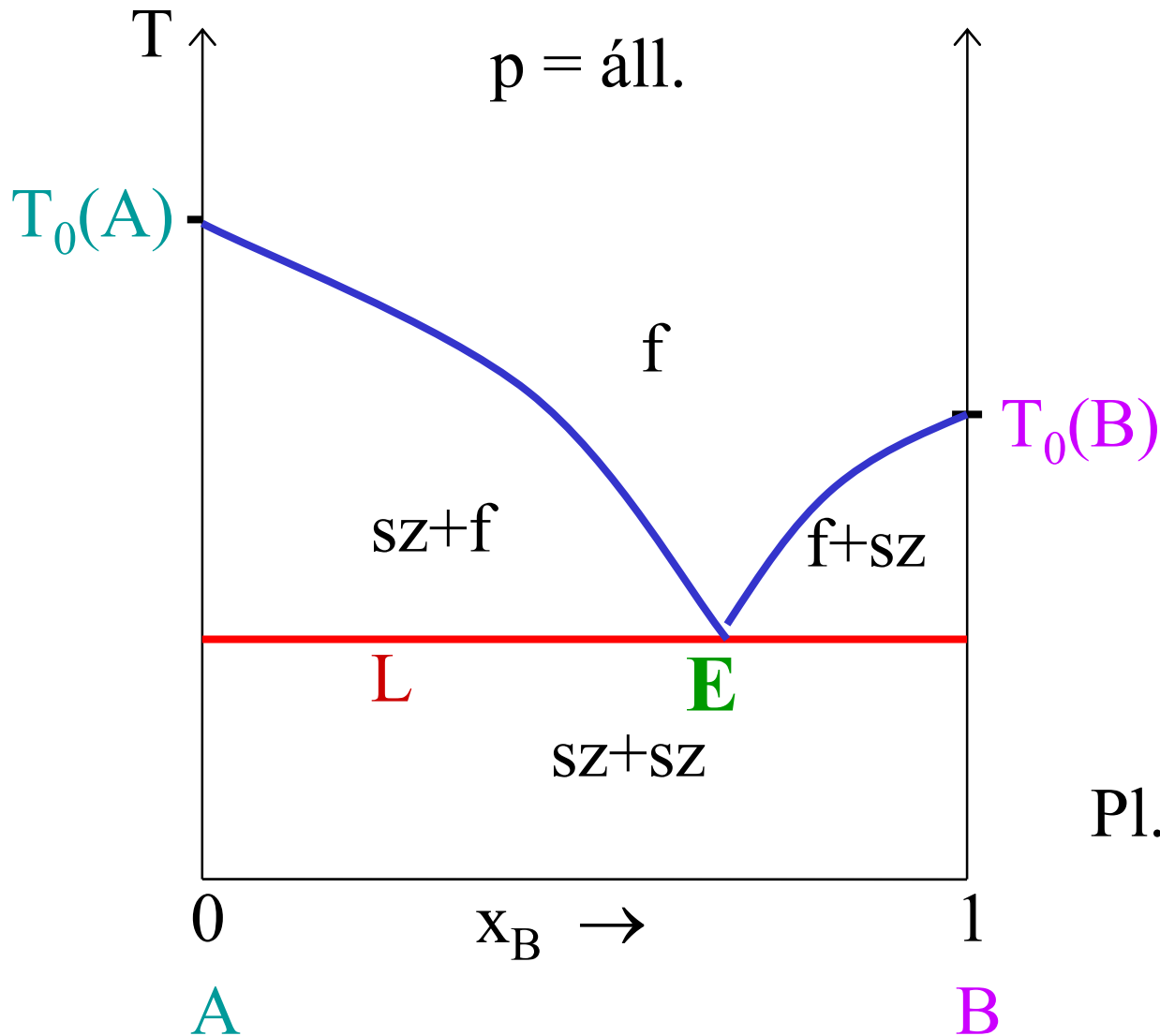
B)



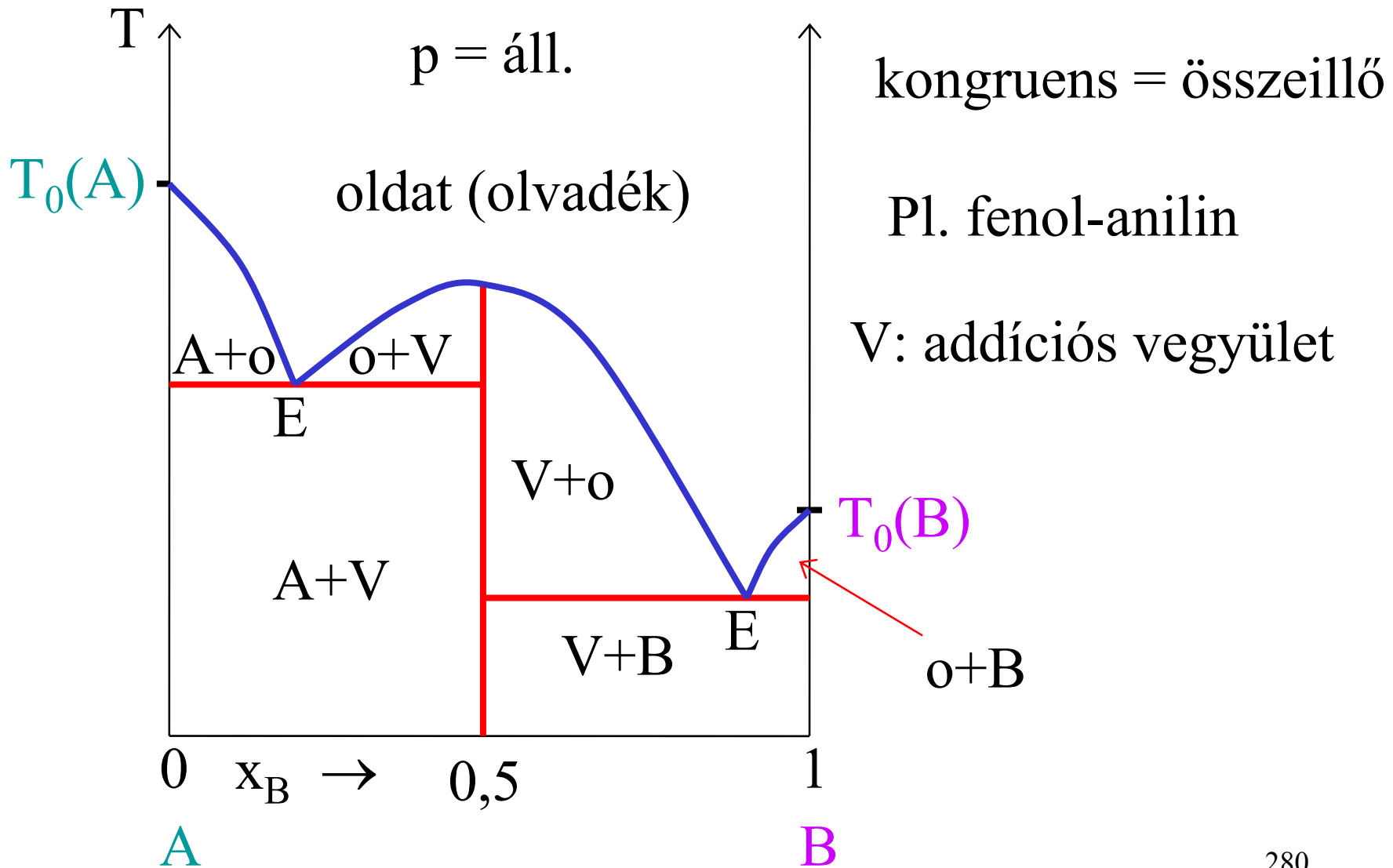
## 2. Korlátozott oldhatóság szilárd fázisban



### 3. Teljes nem-elegyedés szilárd fázisban



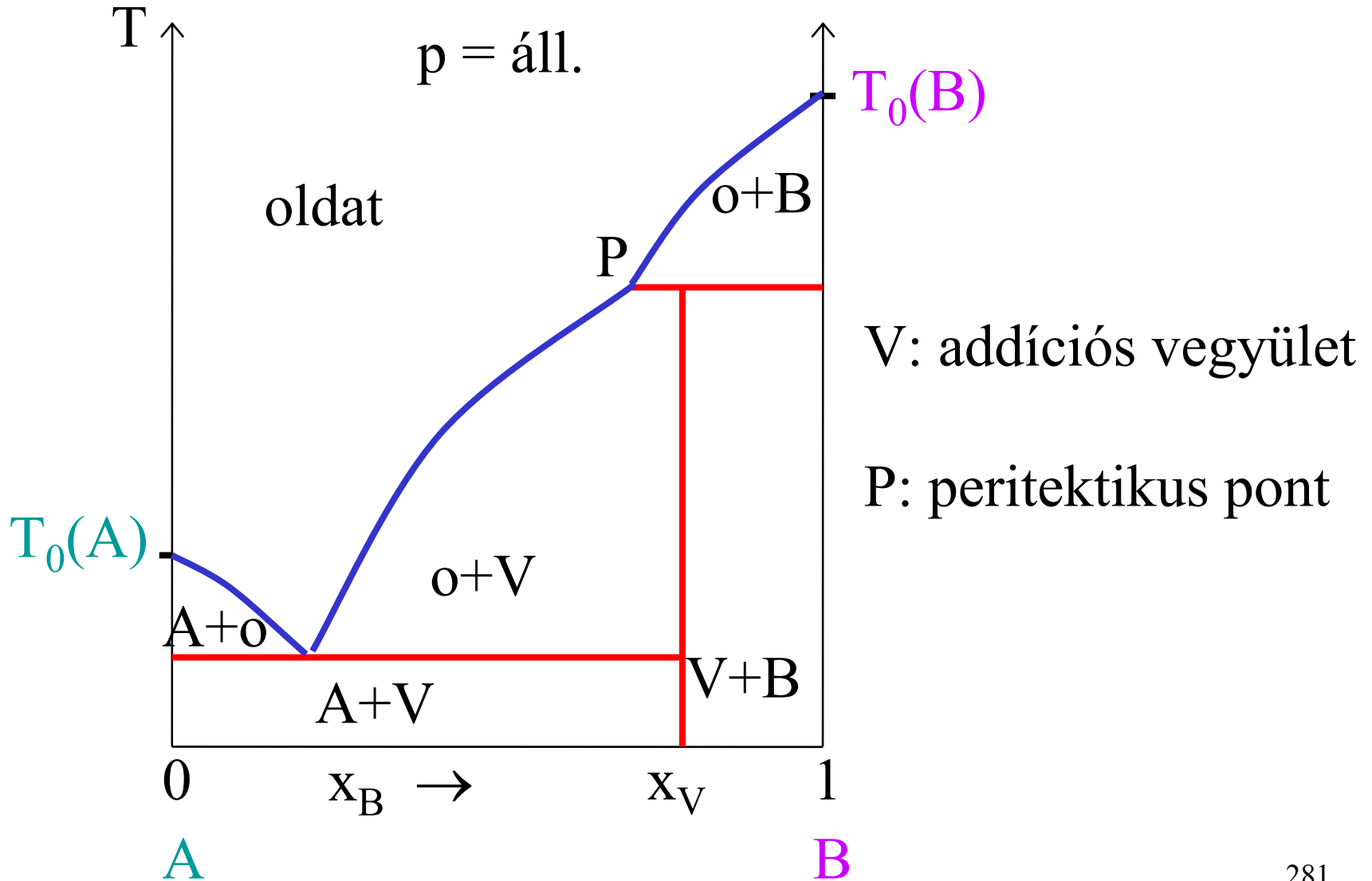
# 4. Addíciós vegyület A) Kongruens olvadás





# B) Inkongruens olvadás

( = össze nem illő)



A vegyület csak szilárd fázisban stabil, olvadékból 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 olvadékokat hűtve először B válik ki, majd, elérve a peritektikus hőmérsékletet, kialakulnak a vegyület kristályai (B kristályokból és a peritektikus összetételű olvadékból).

# KOLLIGATÍV SAJÁTSÁGOK

Tenziócsökkenés

Forrpontemelkedés

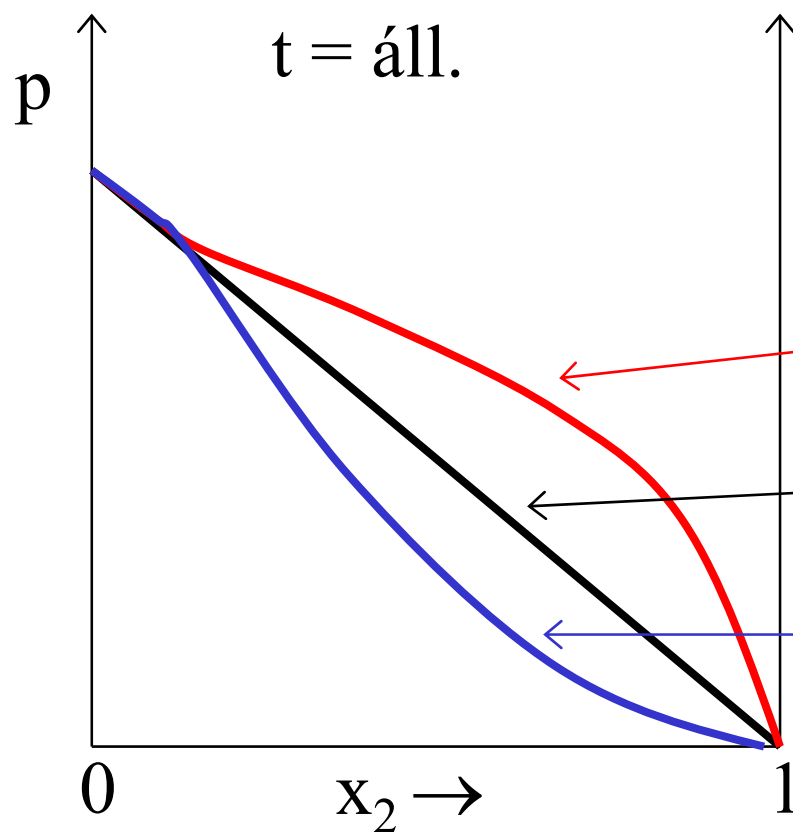
Fagyáspontcsökkenés

Ozmózisnyomás

Híg oldatokban ezek a sajátságok csak az oldott részecskék számától, nem pedig a tulajdonságától függenek.

Kolligatív = mennyiségtől függő

# Híg oldatok tenziócsökkenése



Híg oldatban az oldószerre  
érvényes a Raoult-törvény

pozitív eltérés

ideális

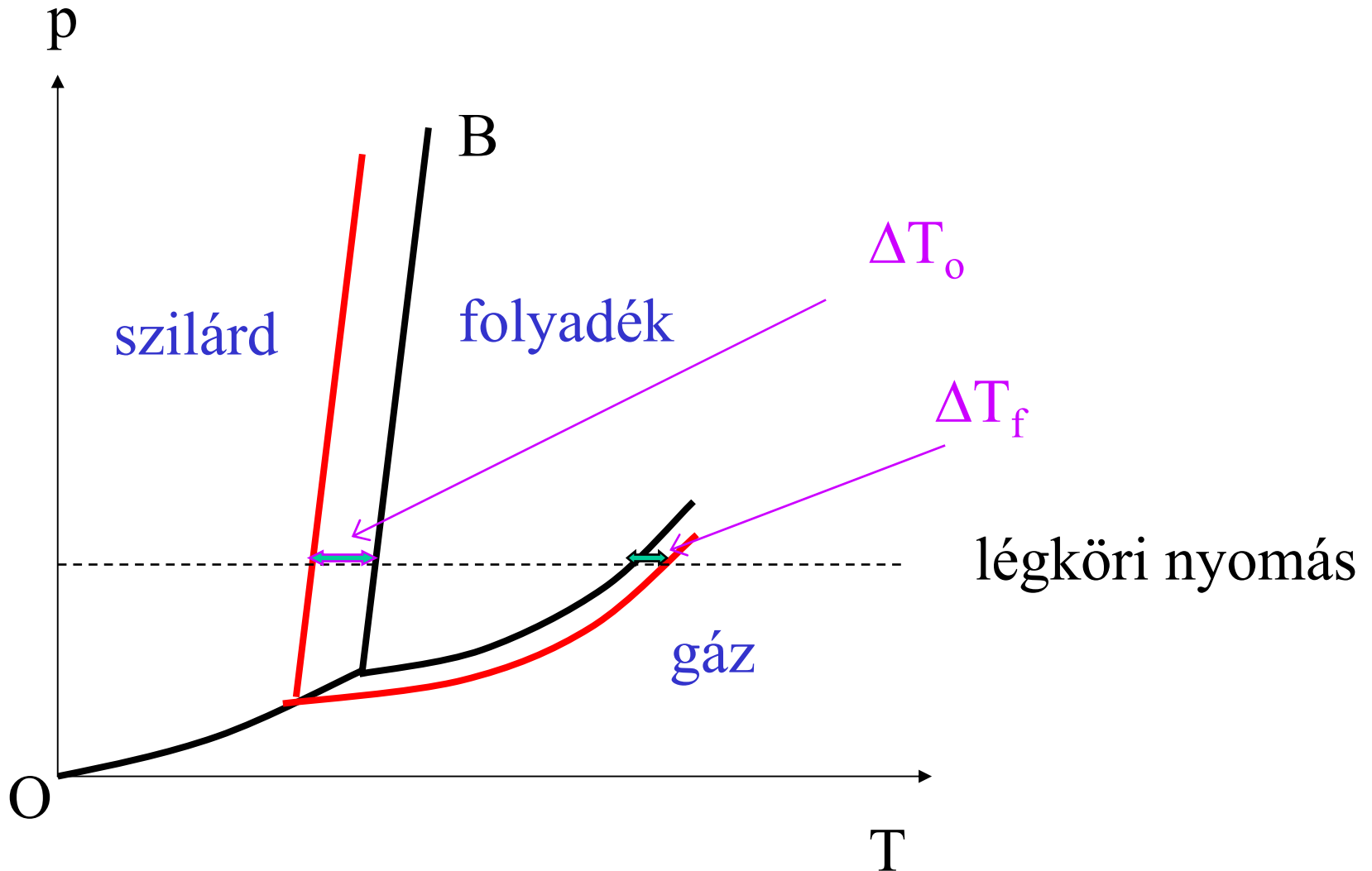
negatív eltérés

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 forráspontemelkedése

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:  $\left( \frac{u}{v} \right)' = \frac{u'v - uv'}{v^2}$

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - G}{T^2} = \frac{-TS - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

(Gibbs-Helmholtz egyenlet)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_{m1}^*(g) - G_{m1}^*(f)}{RT} \right) = \frac{d \ln x_1}{dT}$$

$$\frac{H_{m1}^*(f) - H_{m1}^*(g)}{RT^2} = \frac{d \ln x_1}{dT}$$

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = - \frac{\Delta H_{m1}(\text{pár})}{RT^2} \quad (\text{párolgáshő})$$

A párolgáshőt függetlennek tekintjük a hőmérséklettől, és integrálunk a tiszta oldószer forrponyjától T-ig.

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{m1}(\text{pár})}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

Helyettesítsük be az oldott anyag móltörtjét:  $x_1 = 1 - x_2$

$\ln(1 - x_2)$ -t sorbafejtjük, és csak az első tagot vesszük figyelembe ( $x_2 \ll 1$ )

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 - \cancel{\frac{x_2^2}{2}} - \cancel{\frac{x_2^3}{3}} - \dots$$

$$-x_2 = \frac{\Delta H_{m1}(\text{pár})}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

$$x_2 = \frac{\Delta H_{m1}(\text{pár})}{R} \frac{T - T_f}{T \cdot T_f} \approx \frac{\Delta H_{m1}(\text{pár})}{R} \frac{\Delta T}{T_f^2}$$

$$\Delta T = \frac{RT_f^2}{\Delta H_{m1}(\text{pár})} x_2$$

Íg oldatokban nem móltörtet, hanem molalitást (**m** = mol oldott anyag per kg oldószer) vagy koncentrációt (molaritást) (**c** = mol oldott anyag per dm<sup>3</sup> 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

$$K_f(\text{víz}) = 0,51 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$$

$$K_f(\text{benzol}) = 2,53 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$$

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

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

$$x_2 = \frac{\Delta H_m(\text{olv})}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \frac{\Delta H_m(\text{olv})}{R} \frac{T_0 - T}{T \cdot T_0}$$

$$T_0 - T = \Delta T, \quad T \cdot T_0 \approx T_0^2$$

$$x_2 = \frac{\Delta H_m(\text{olv})}{R} \frac{\Delta T}{T_0^2}$$

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H_m(\text{olv})} x_2$$



$$x_2 \approx m_2 \cdot M_1$$

Csak az oldószer paramétereit tartalmazza:  $K_0$

$$\Delta T = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_m(\text{olv})} \cdot m_2$$

$$\Delta T = K_0 \cdot m_2$$

$K_0$ : molális fagyáspontcsökkenés krioszkópos együttható

$$K_0(\text{víz}) = 1,83 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$$

$$K_0(\text{benzol}) = 5,12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$$

$$K_0(\text{kámfor}) = 40 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$$

# 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** ( $\pi$ ).

Mitől függ az ozmózisnyomás?

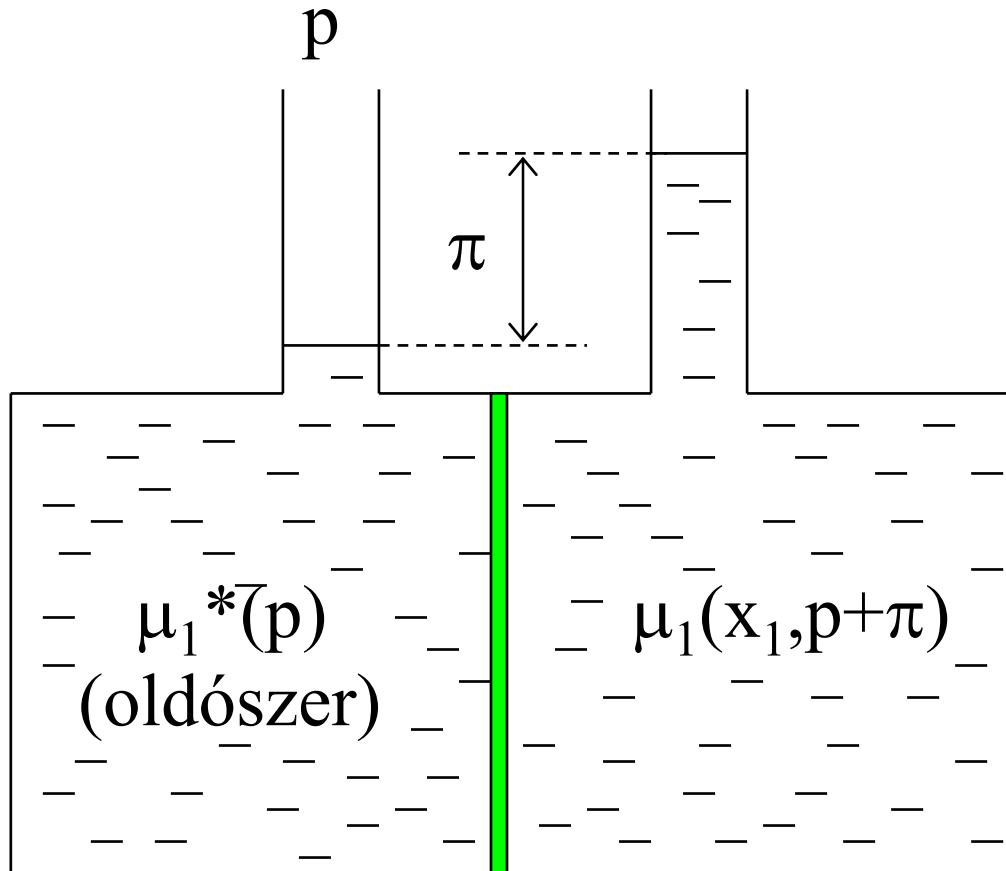
van't Hoff (1885): Híg oldatokra:

$$\pi V = n_2 RT$$

Formailag megegyezik a tökéletes gáztörvénnyel.

$$\pi = c_2 RT$$

# Az ozmózisnyomás illusztrálása



féligáteresztő hártya

Az egyensúly feltétele:

$$\mu_1^*(p) = \mu_1(p + \pi, x_2)$$

Bontsuk fel a jobb oldalt egy nyomásfüggő és egy összetétel-függő 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 méréssel meghatározhatjuk  $\mu$ -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 (  $V_{m1}^* \cdot n_1 \approx V$  ).

$$\pi = \frac{RT}{V} n_2 \quad \pi \cdot V = n_2 RT$$

(van't Hoff egyenlet)



# 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 elegyedés entalpia) (integrális oldáshő)

mol adott összetételű elegy előállításakor

felszabaduló vagy elnyelt hő (fellépő entalpiaváltozás)

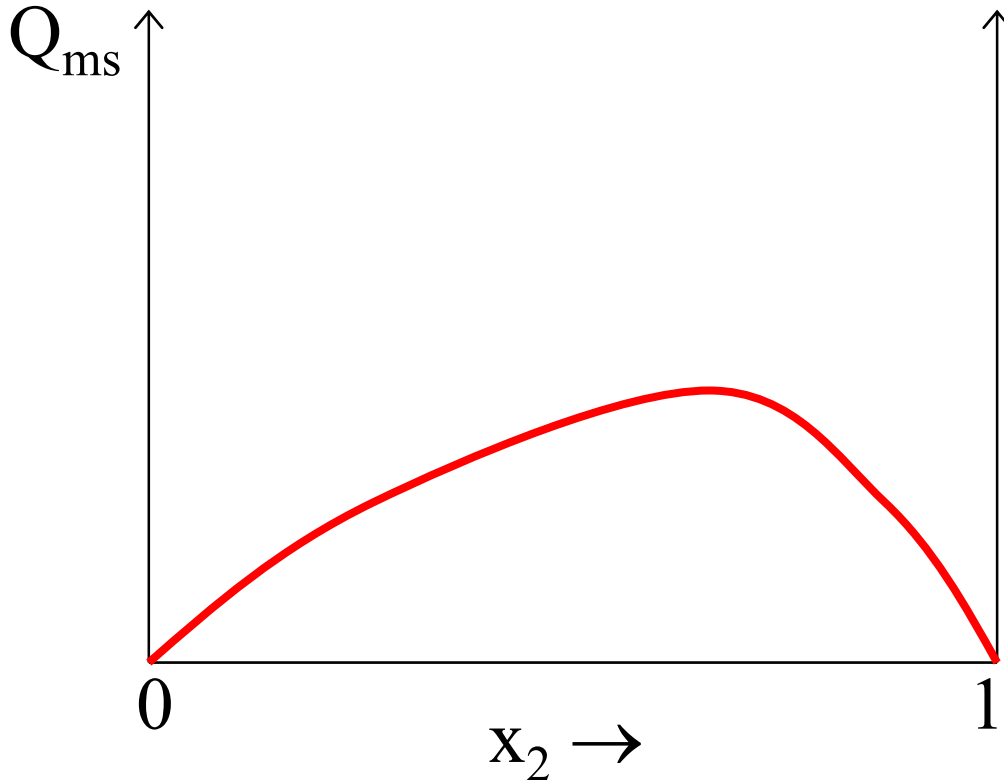
állandó nyomáson és hőmérsékleten.

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)

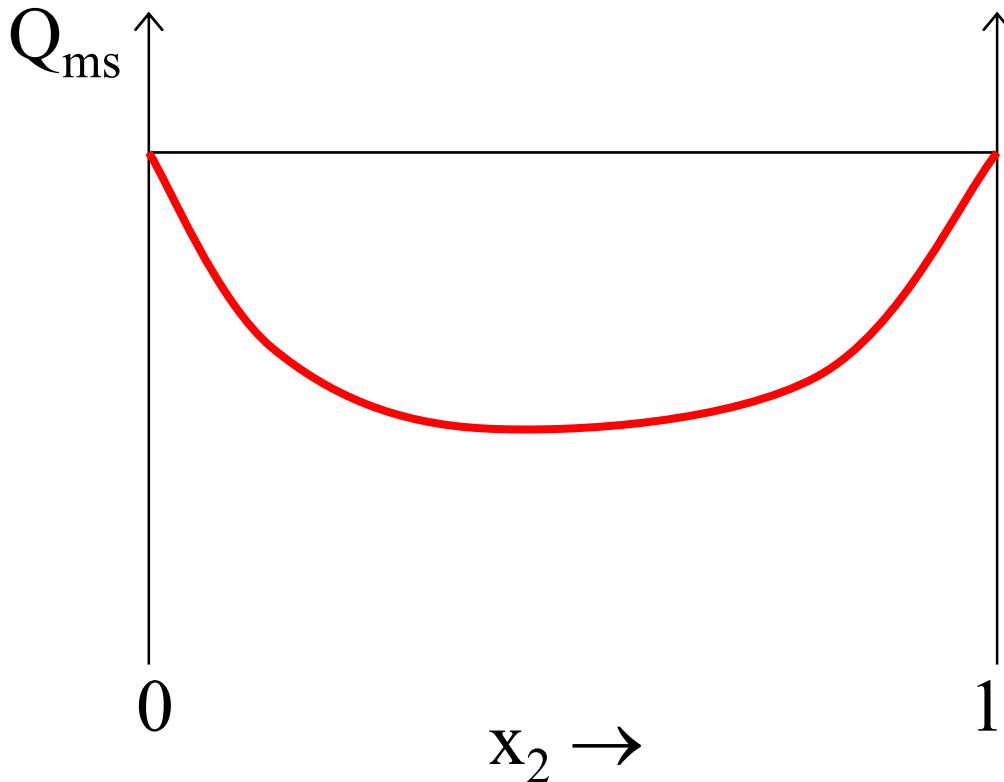
Reális elegy, pozitív eltérés (A különböző molekulák között kisebb a vonzás, mint az azonosak között)

$Q_{ms} > 0$  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

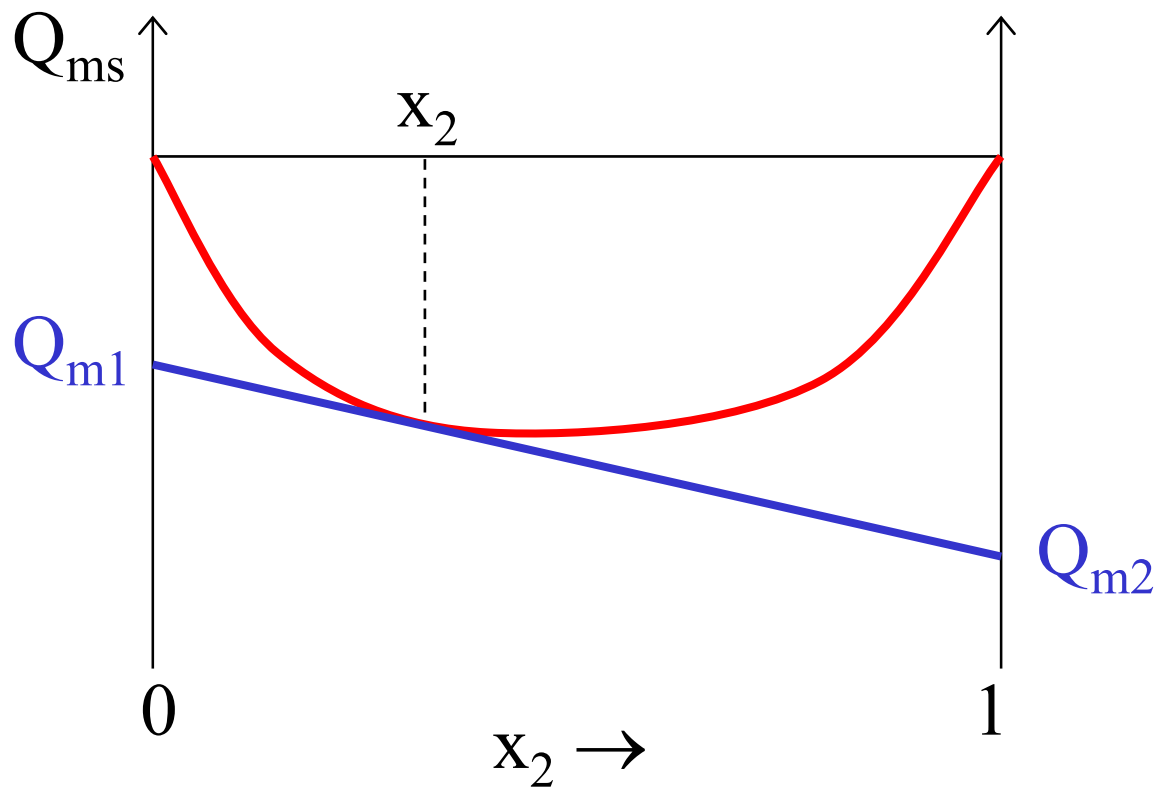


Differenciális oldáshő: az a hő, amely akkor nyelődik el vagy szabadul fel, ha az oldat végtelen mennyiségéhez adjuk az egyik komponens egy mólját áll. nyomáson és hőmérsékleten.

$$Q_{m1} = \left( \frac{\partial Q_s}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \quad Q_{m2} = \left( \frac{\partial Q_s}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}$$

Tehát a differenciális oldáshő parciális moláris oldáshő.

# Meghatározása: pl. tengelymetszet-módszerrel



$$Q_s = H - (n_1 H_{m1}^* + n_2 H_{m2}^*)$$

$$Q_{m1} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} - \frac{\partial}{\partial n_1} (n_1 H_{m1}^* + n_2 H_{m2}^*)$$

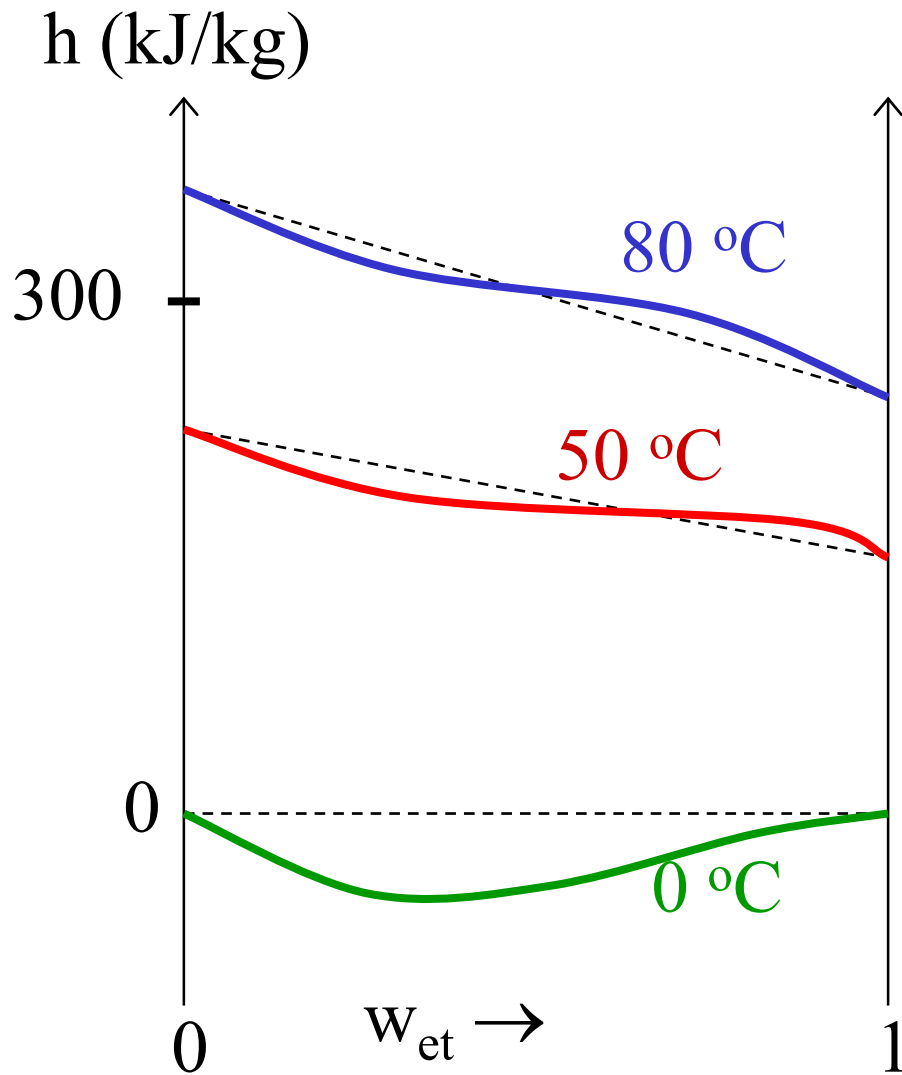
$$Q_{m1} = H_1 - H_{m1}^*$$

(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.

$$Q_s = (m_1 + m_2)h - (m_1 h_1 + m_2 h_2)$$

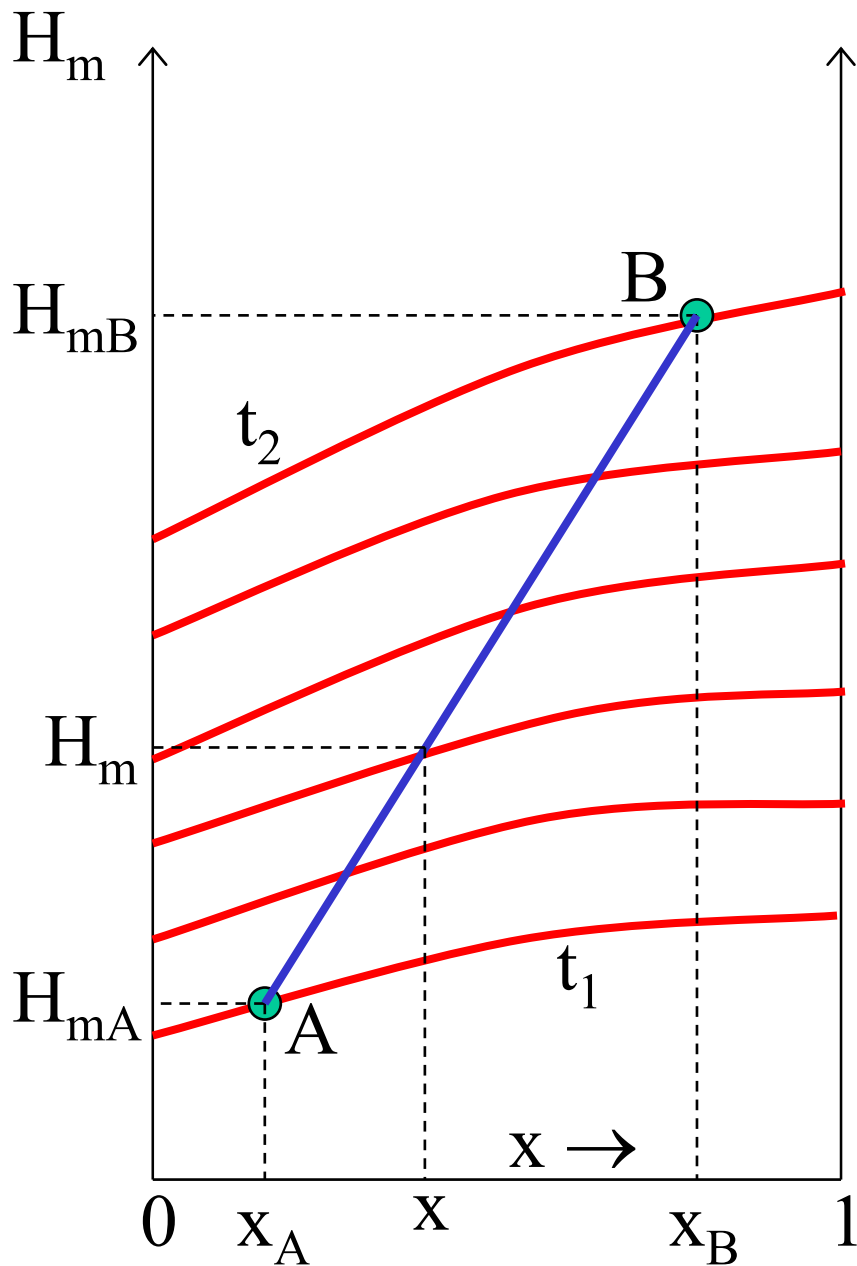
$h$ ,  $h_1$ ,  $h_2$  leolvasható a diagramról.

Adiabatikus elegyítés: az elegynek megfelelő pont rajta van a két kiindulási elegyet összekötő egyenesen.

Rövidítés :  $x$ -szel jelöljük a kiválasztott komponens móltörtjét

A, B kiindulási elegyek  
 $x_A, H_{mA}$   $x_B, H_{mB}$

$$n_A = n - n_B$$



Anyagmérleg:

$$(n-n_B)x_A + n_Bx_B = nx$$

$$(n-n_B)H_{mA} + n_BH_{mB} = nH_m$$

$$n_B(x_B - x_A) = n(x - x_A)$$

$$n_B(H_{mB} - H_{mA}) = n(H_m - H_{mA})$$

$$\frac{H_{mB} - H_{mA}}{x_B - x_A} = \frac{H_m - H_{mA}}{x - x_A}$$

$$x_B - x_A \quad x - x_A$$

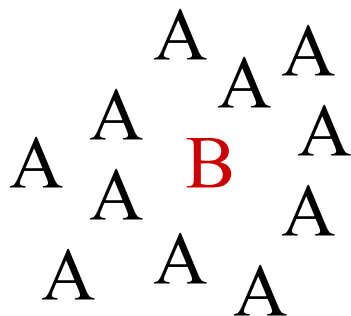
Egyenes egyenlete

$$H_m - H_{mA} = \frac{H_{mB} - H_{mA}}{x_B - x_A} \cdot (x - x_A)$$

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.

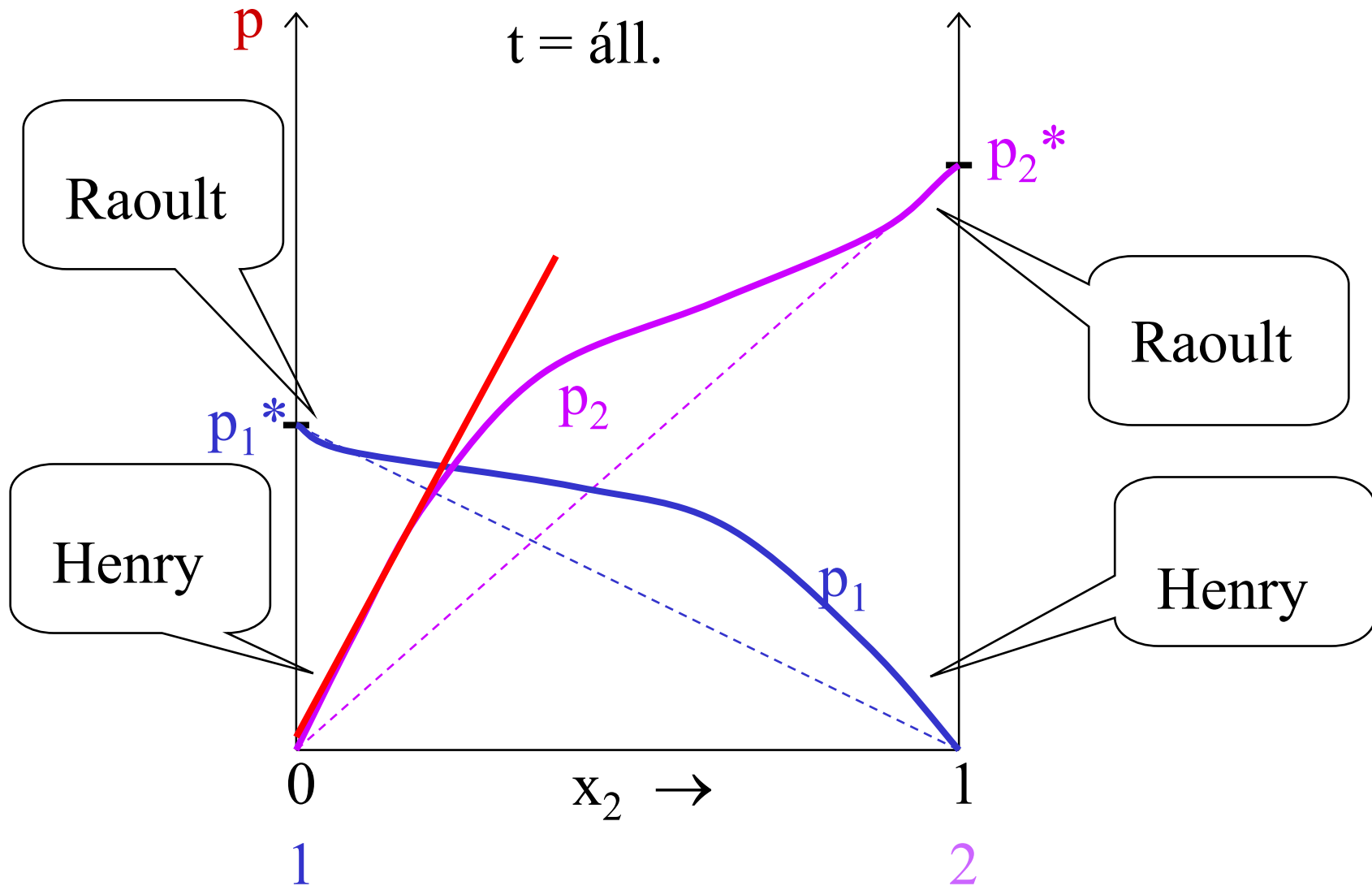


A: oldószer

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.

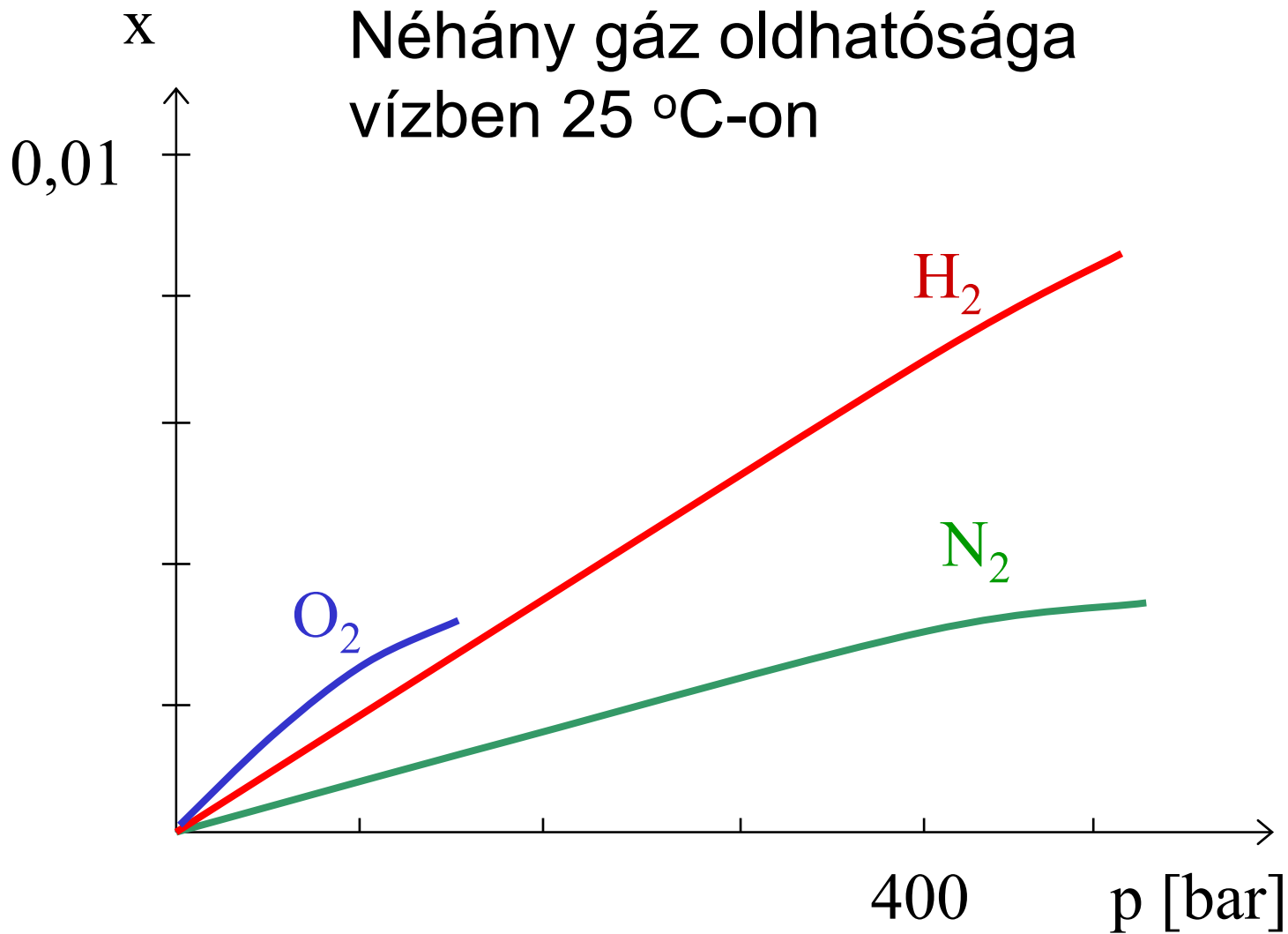
# Gázok oldhatósága

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.

# Néhány gáz oldhatósága vízben 25 °C-on





$N_2$  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 eltávoztása: 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.  
Ált. exoterm folyamat.

Hőmérséklet növelése: az egyensúly a hőemésztő irányba tolódik el  $\rightarrow$  deszorpció.

A hőmérséklet növelésével tehát a gázok oldhatósága általában csökken.

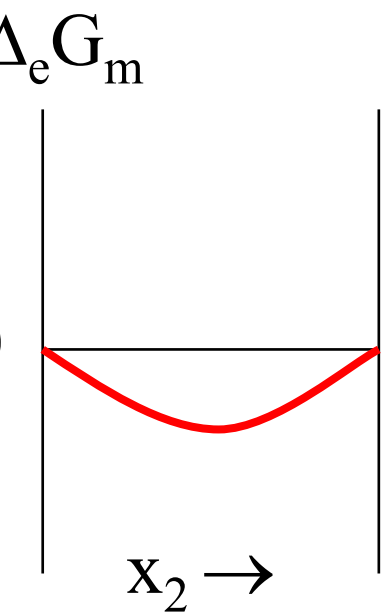
# Elegyek termodinamikai stabilitása

A stabilitás szükséges, de nem elégséges feltétele a negatív elegyedési szabadentalpia.

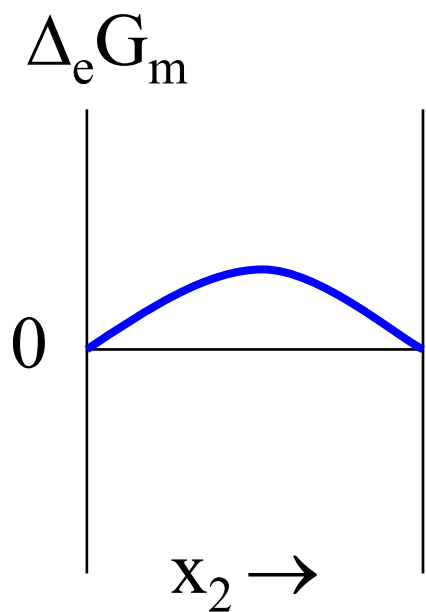
Az alábbi ábra 4. diagramjának pirossal besatírozott részén az elegyedési szabadentalpia negatív, mégsem elegyedik a két komponens ebben az összetétel-tartományban.

Másik feltétel: Az elegyedési szabadentalpia az összetétel függvényében pozitív görbületű (alulról domború, felülről homorú) legyen.

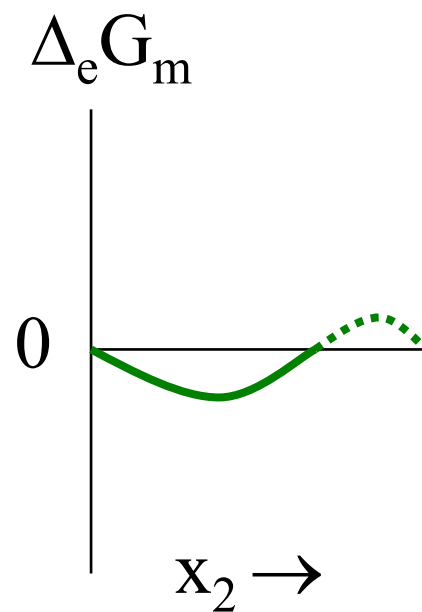
# A moláris elegyedési szabadentalpia függése az összetételtől



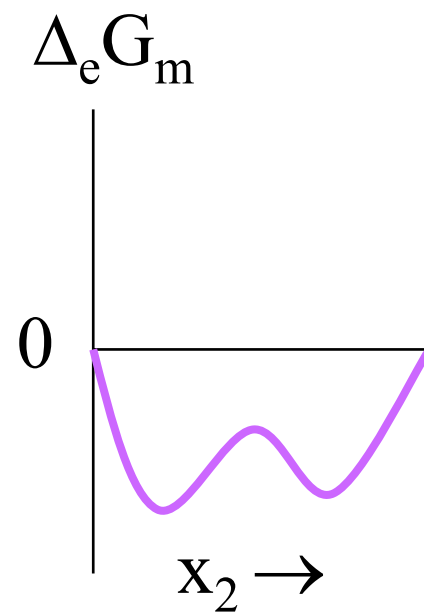
korlátlan  
elegyedés



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.

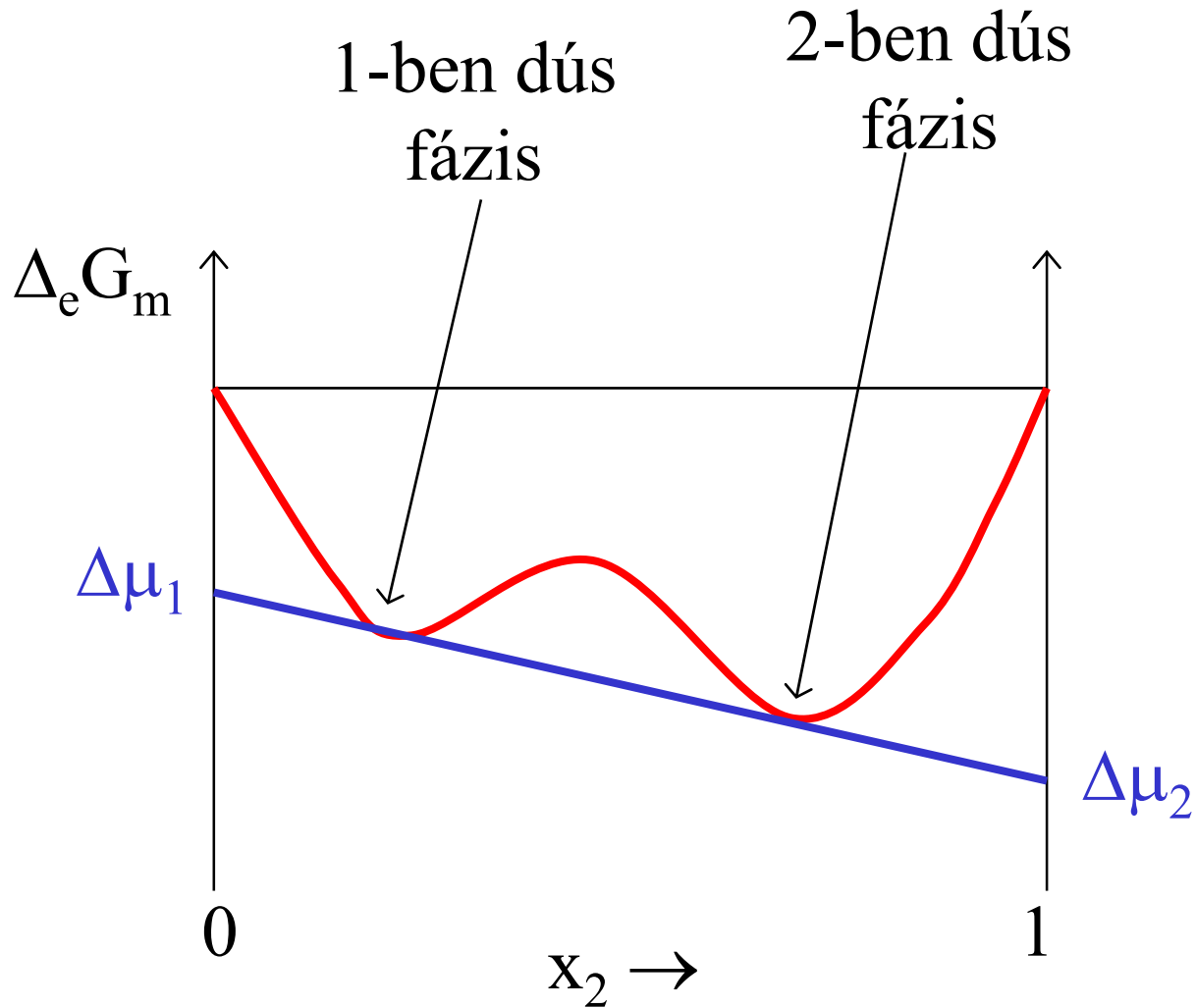
Kémiai pot.: parciális moláris szabadentalpia.

Elegyedési szabadentalpiából képzett parc. moláris

mennyiség: kémiai pot. vált. elegyedés során:  $\Delta\mu_1$  ,  $\Delta\mu_2$ .

Adott komponens kémiai potenciáljának ugyanakkorának kell lenni a két fázisban.

# A szételegyedés illusztrálása

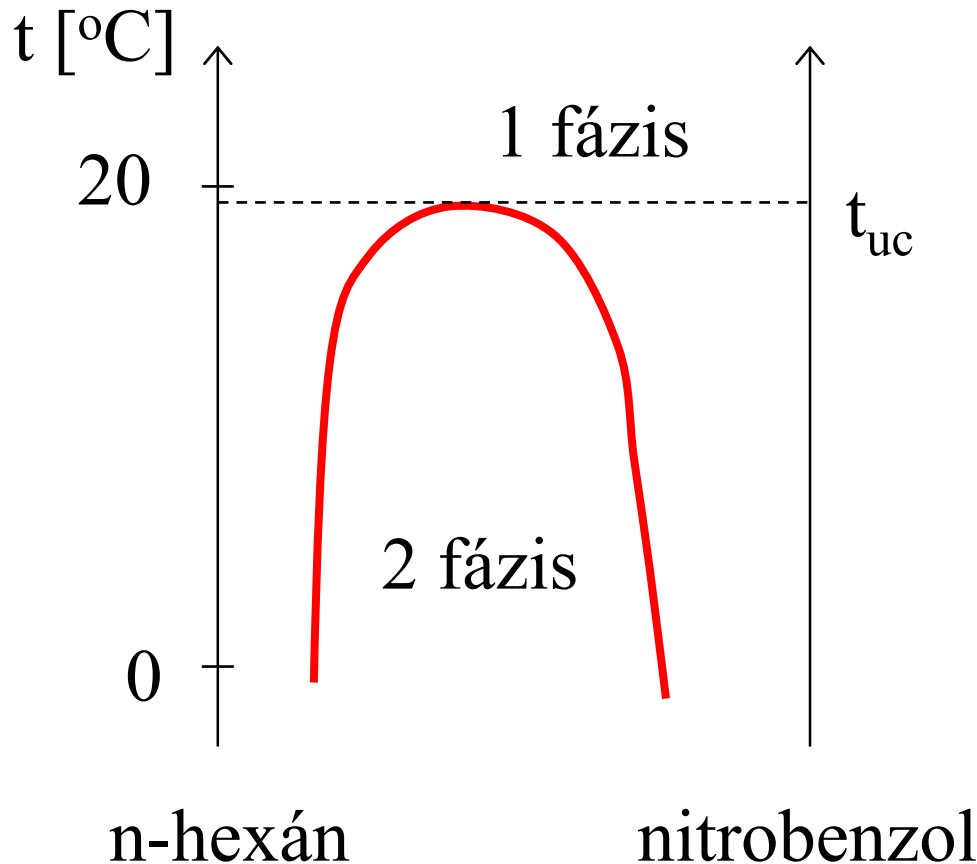


$\Delta\mu_1$ -nek ugyanakkorának kell lennie az 1-ben dús fázisban, mint a 2-ben dús fázisban. Ugyanez érvényes  $\Delta\mu_2$ -re.

A két görbe közös érintője kimetszi a tengelyekből  $\Delta\mu_1$ -et és  $\Delta\mu_2$ -t (tengelymetszetek módszere).

# Folyadék–folyadék fázisegyensúlyok

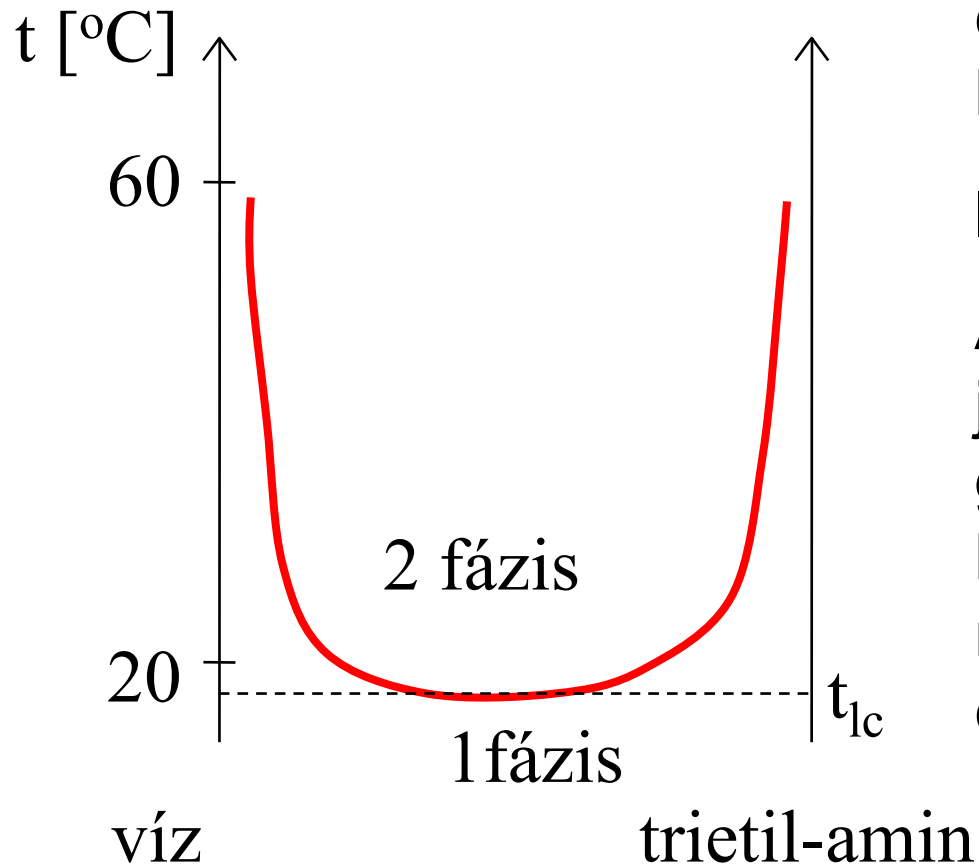
A kölcsönös oldhatóság a hőmérséklettől függ. A leggyakoribb az, hogy nő a hőmérséklet növelésével (a molekulák hőmozgása segíti a jobb elegyedést).



$t_{uc}$  : felső kritikus  
elegyedési  
hőmérséklet

u: upper - felső

Néha előfordul, hogy a kölcsönös oldhatóság a hőmérséklet csökkenésével nő.



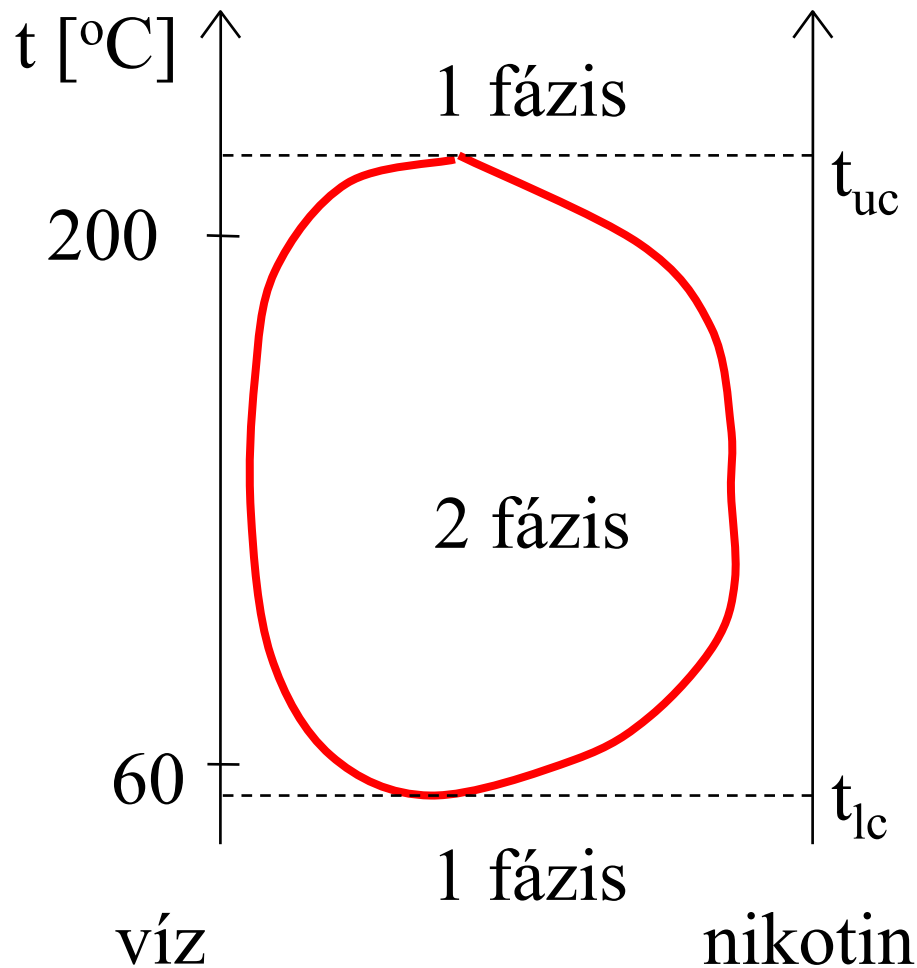
$t_{lc}$  : alsó kritikus  
elegyedési  
hőmérséklet

l: lower - alsó

Alacsony hőmérsékleten  
jobban elegyednek, mert  
gyenge komplexet  
képeznek, amelyek  
magasabb hőmérsékleten  
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 csak a hőmérséklettől függenek (azaz nem függenek az összetételtől).

$$\ln \frac{a_i^B}{a_i^A} = C \quad \text{azaz} \quad \frac{a_i^B}{a_i^A} = K$$

$K$ : 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.

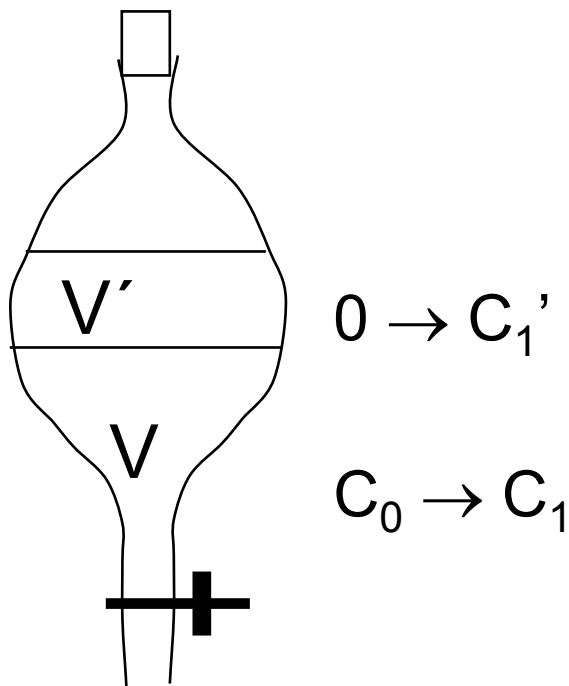
$$\frac{c_i^B}{c_i^A} = K_c \quad K_c: \text{megoszlási hányados}$$

# 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:

$$\frac{c_N}{c_0} = \left( \frac{1}{1+Q} \right)^N$$



# Háromszög-fázisdiagramok

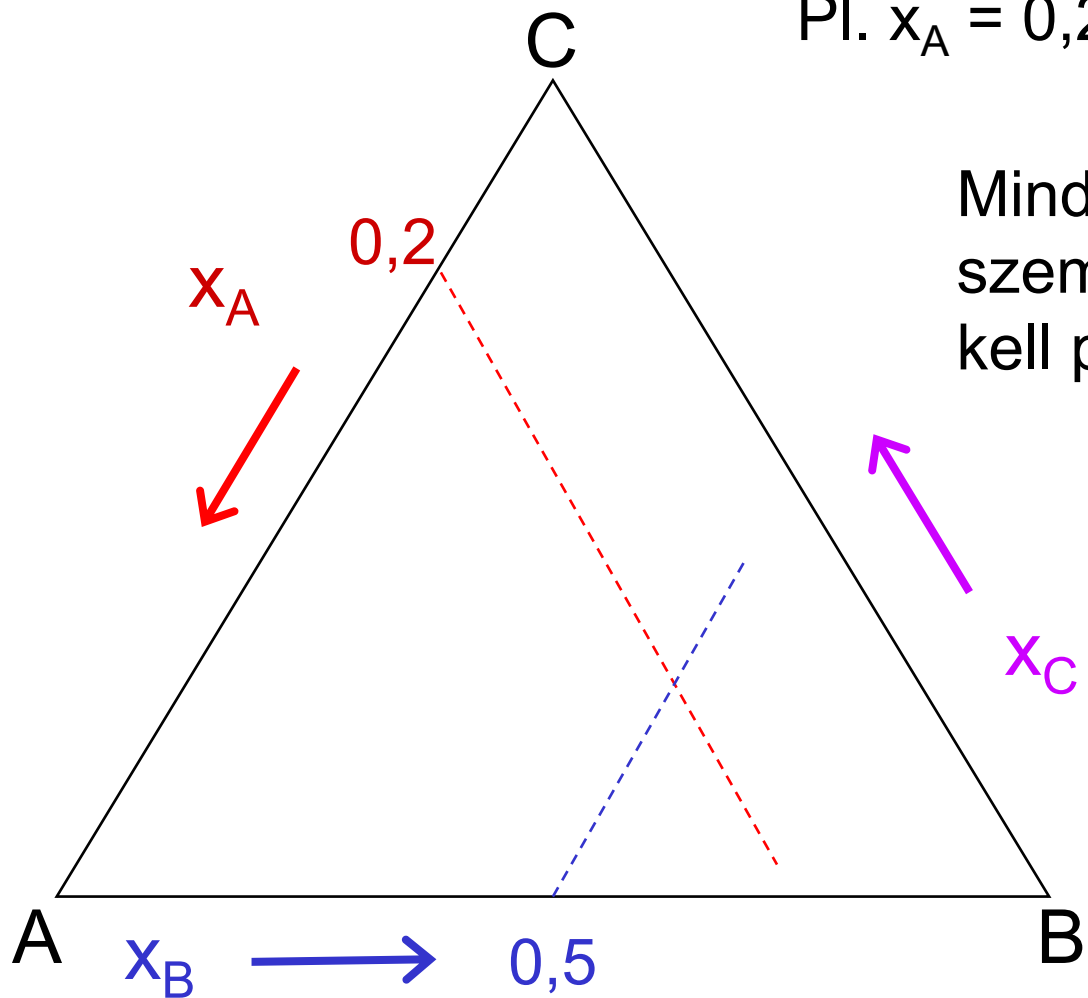
Általában 3 komponensű rendszerek oldhatósági viszonyainak tárgyalására használják.

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.  $x_A = 0,2$ ,  $x_B = 0,5$

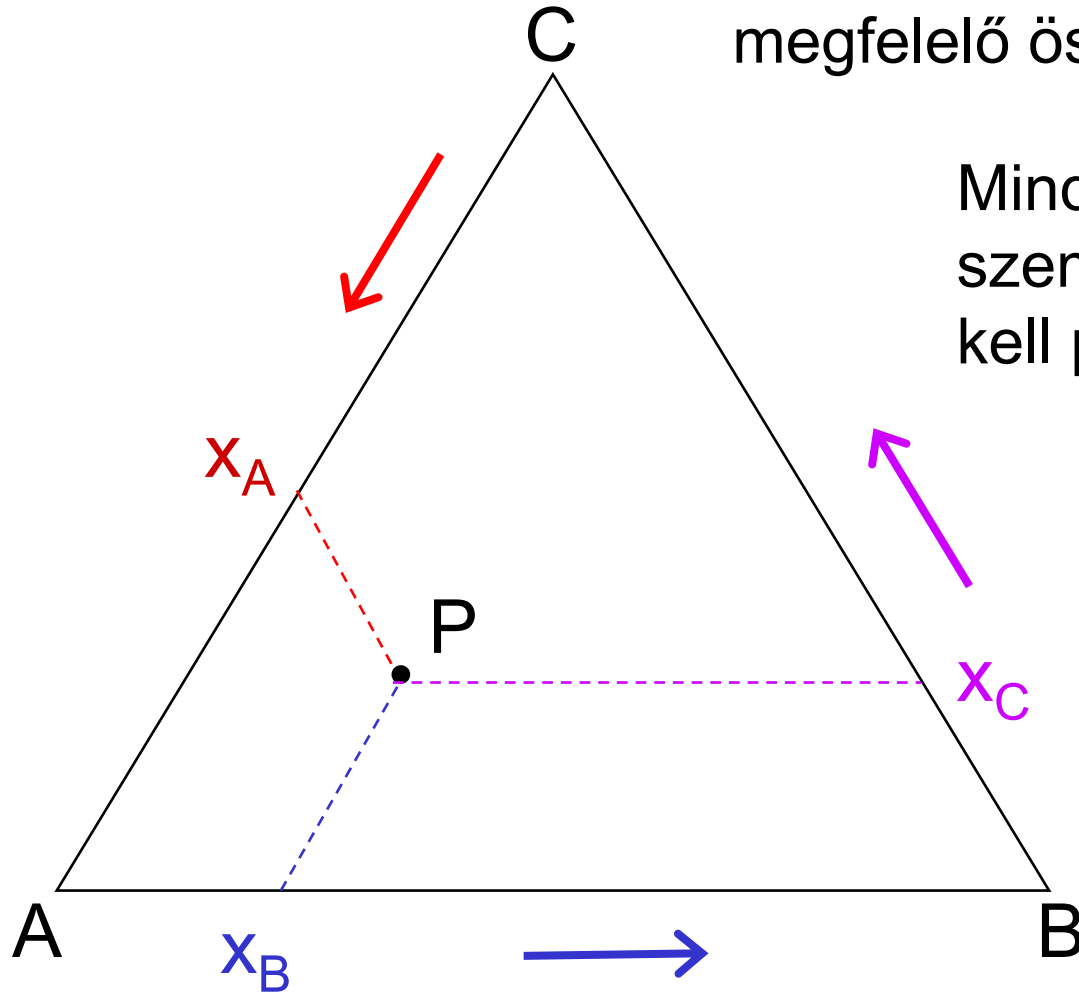


Mindig a csúccsal szemben lévő oldallal kell párhuzamost húzni.

A keresett pont a két szaggatott egyenes metszéspontja

# Össztétel leolvasása a háromszög-diagramról

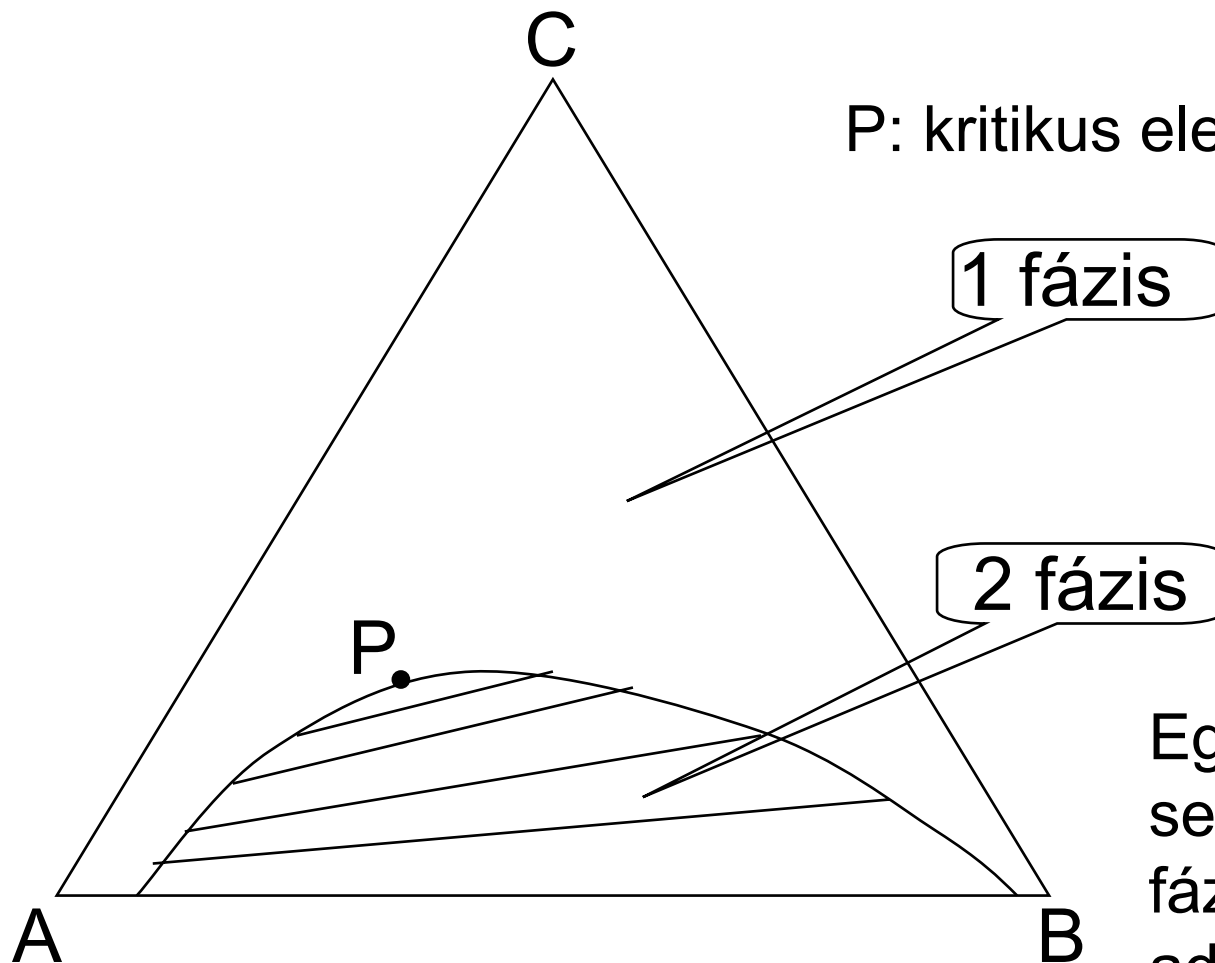
Pl. olvassuk le a P pontnak megfelelő összetételt.



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.



P: kritikus elegyedési pont

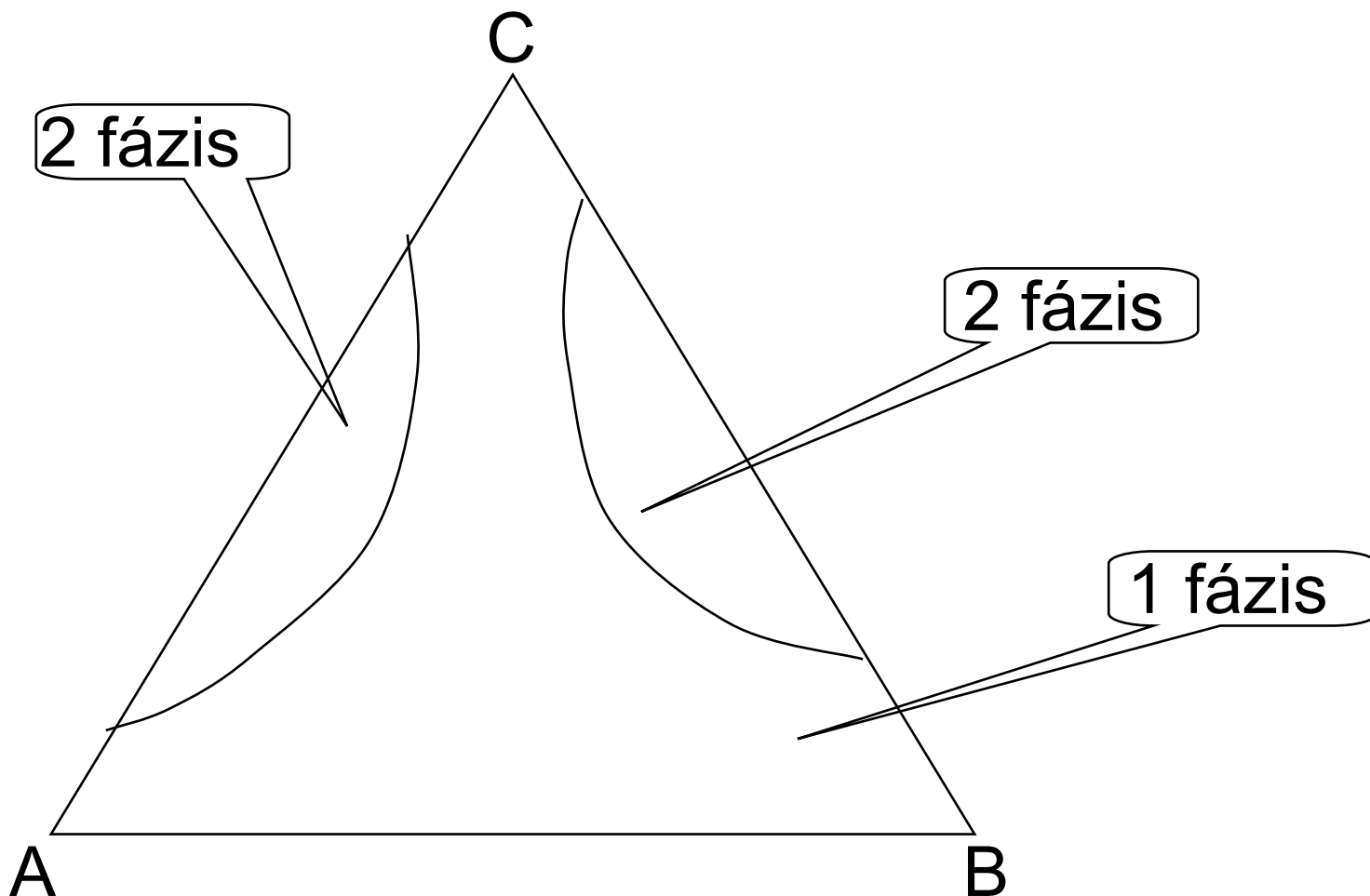
1 fázis

2 fázis

Egyensúlyi egyenese-  
sek a keletkezett  
fázisok összetételét  
adják meg.

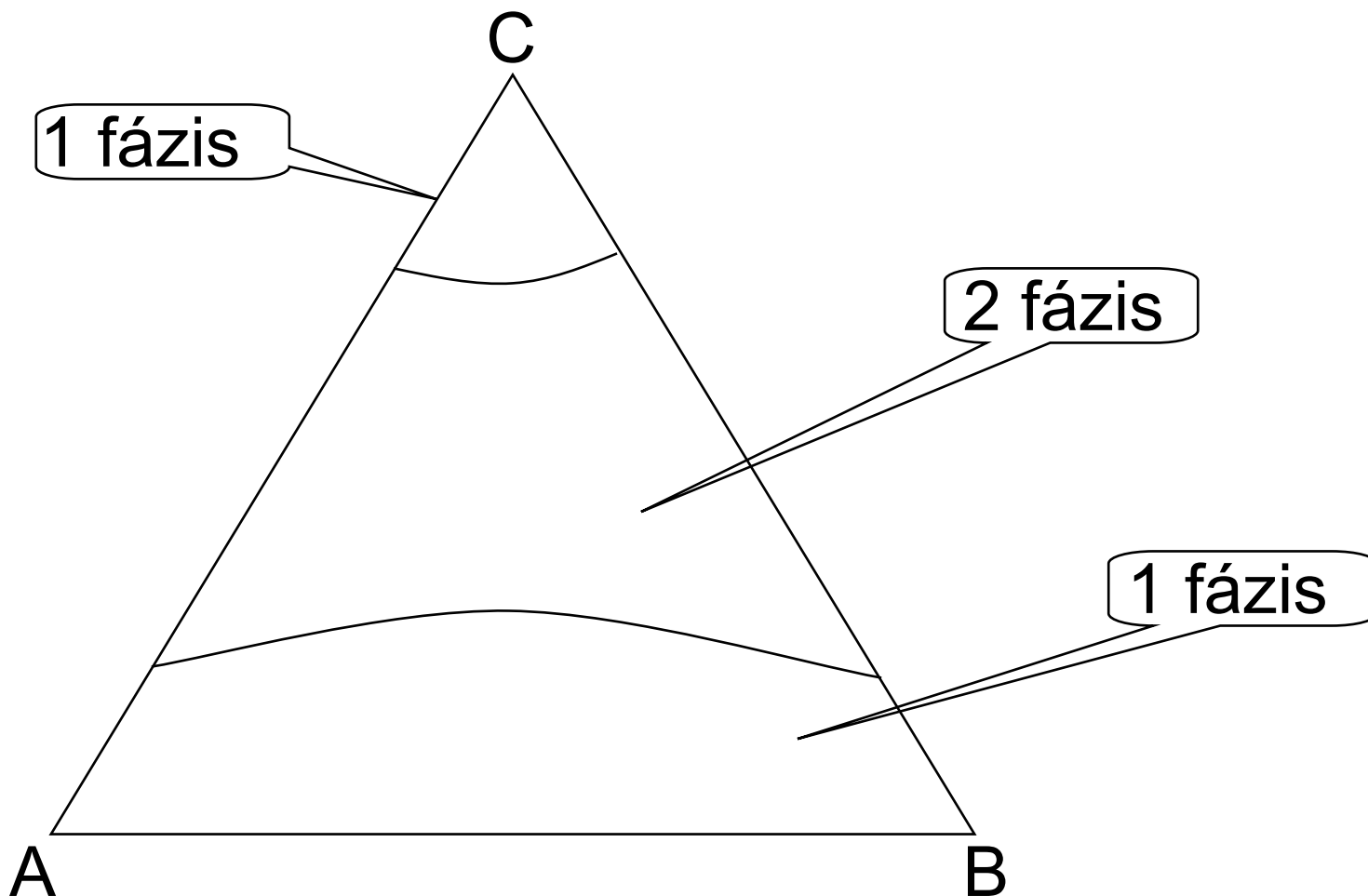
A – B korlátlanul elegyedik, de mindkettő korlátozottan elegyedik C-vel.

a)



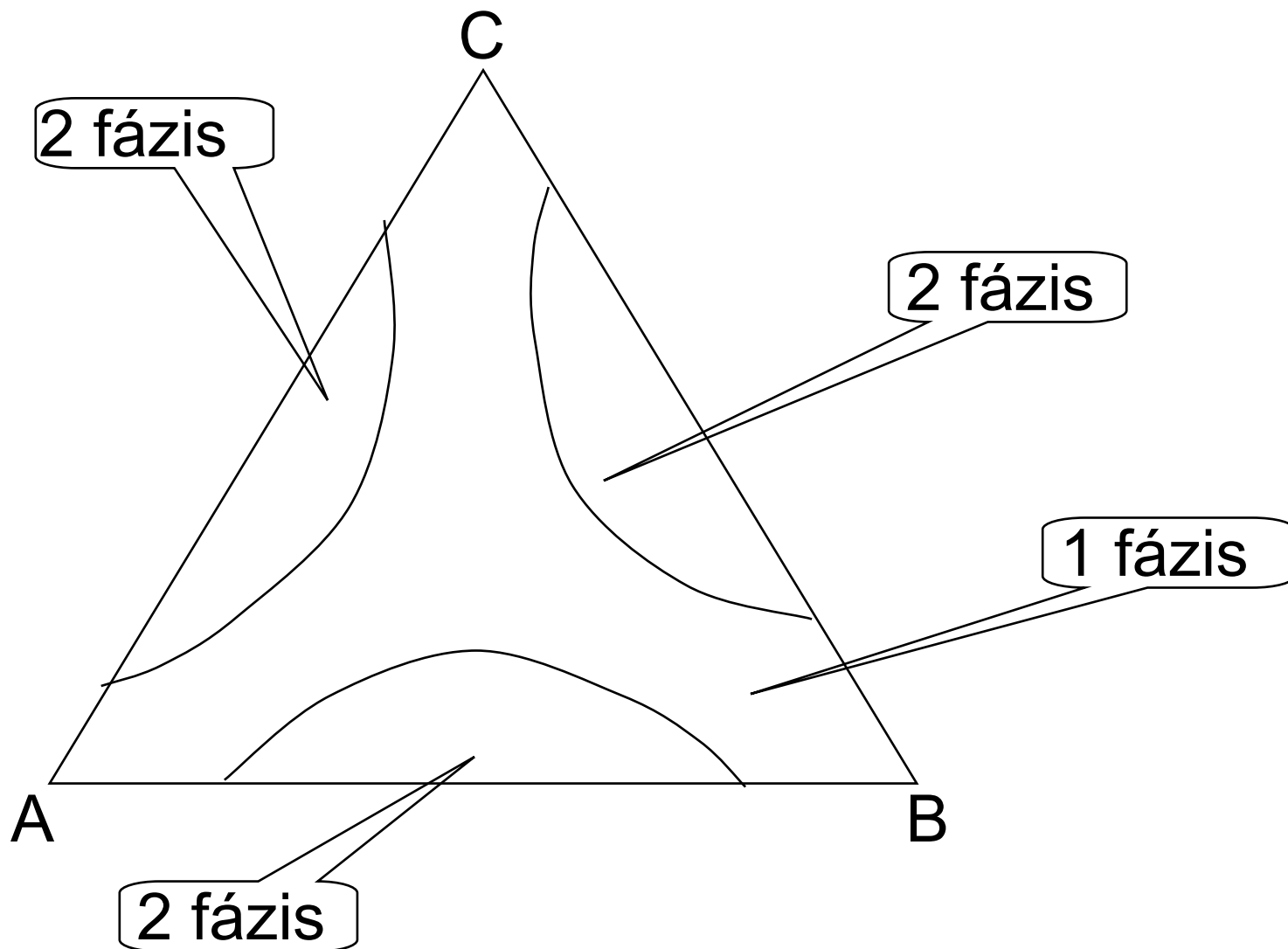
A – B korlátlanul elegyedik, de mindkettő korlátozottan elegyedik C-vel.

b)



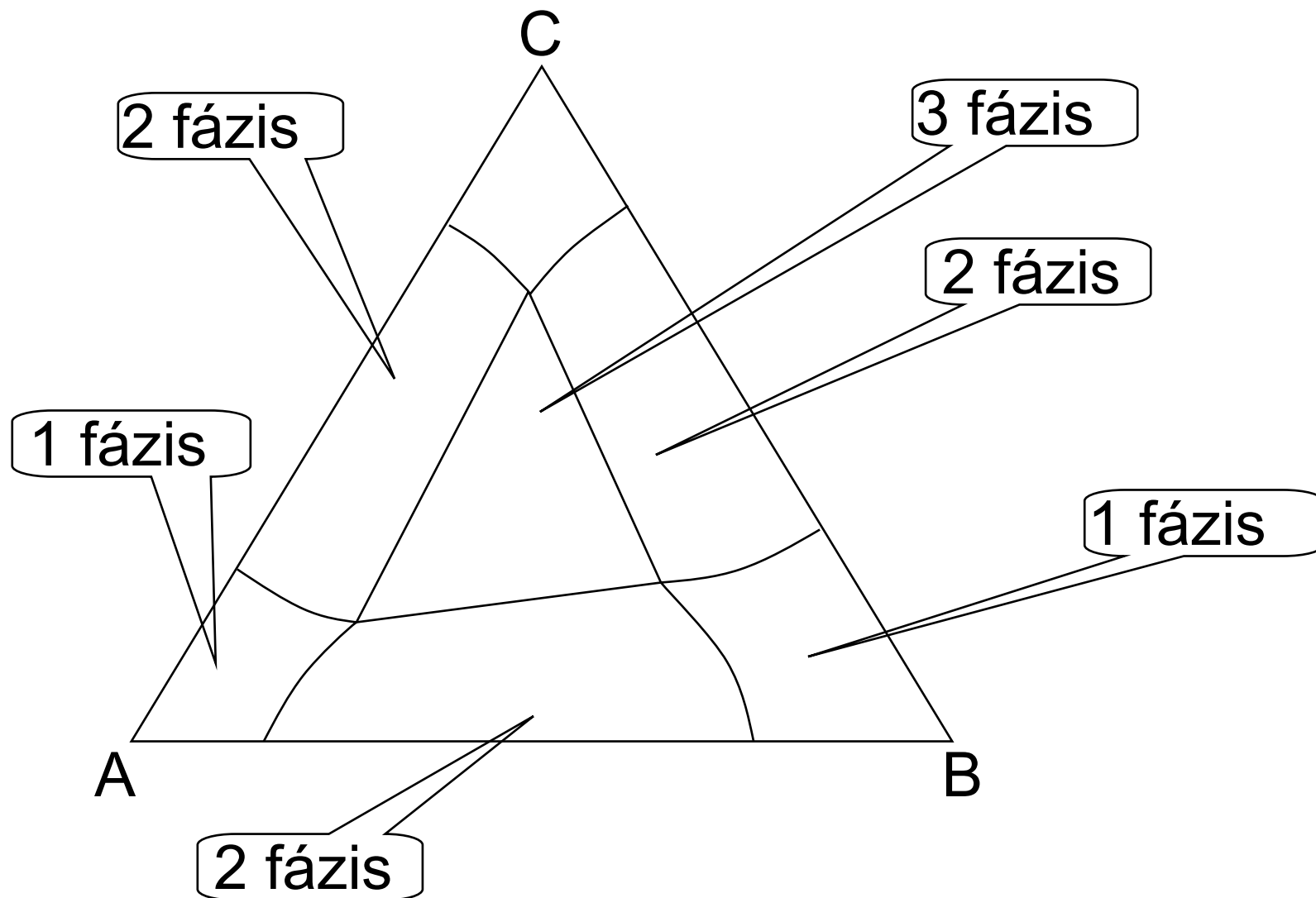
# Mindhárom komponens korlátozottan elegyedik

a)



# Mindhárom komponens korlátozottan elegyedik

b)





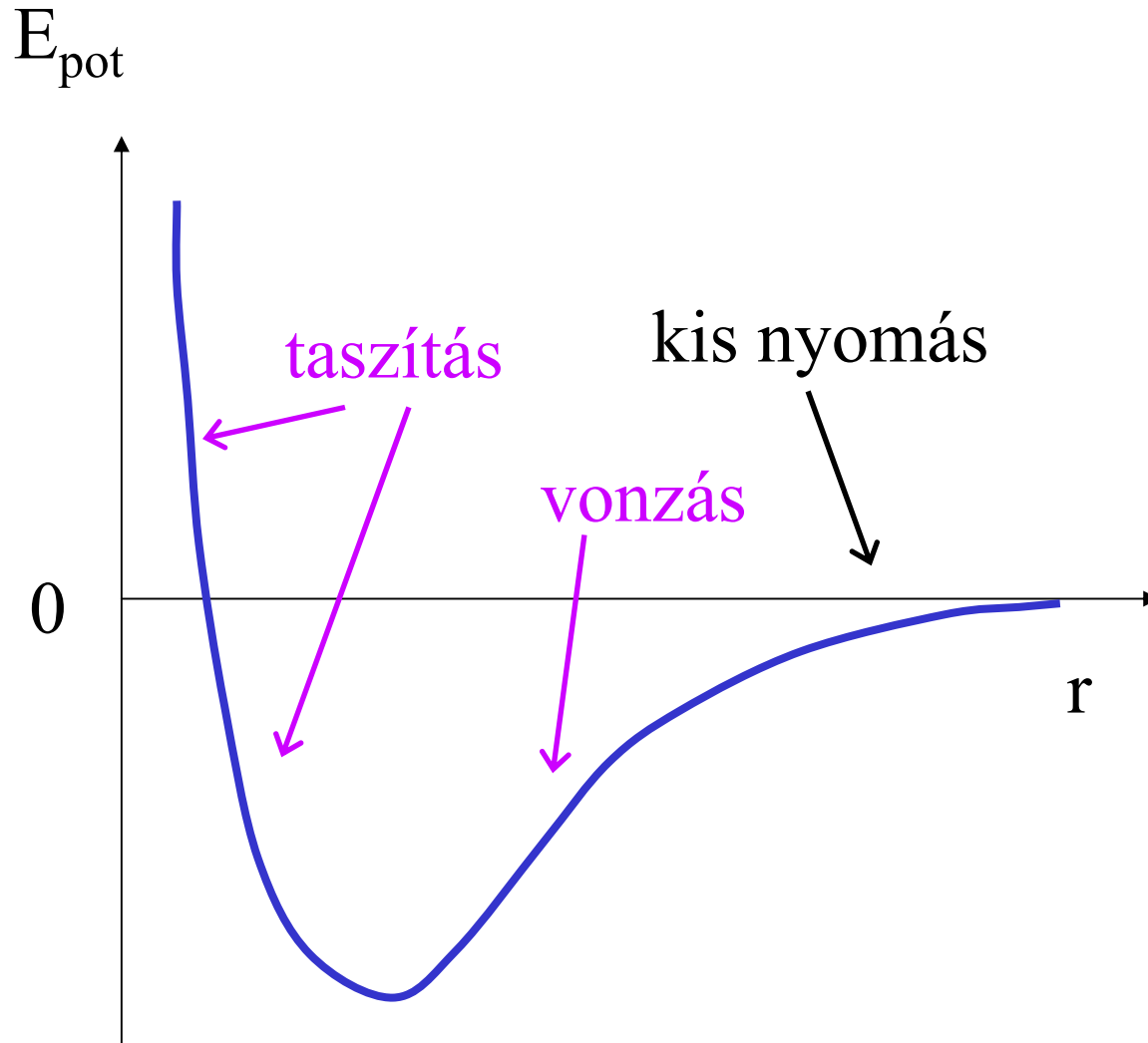
# Reális gázok állapotegyenlete

Tökéletes gáz:

1. Nincs a molekulák között kölcsönhatás (a kölcsönhatás potenciális energiája 0).
2. A molekulák pontszerűek, nincs saját térkitöltésük.

A reális gázok állapotegyenletei közül a van der Waals és a viriál állapotegyenletet tárgyaljuk.

# Két molekula közötti potenciális energia a távolság függvényében



## A van der Waals állapotegyenlet

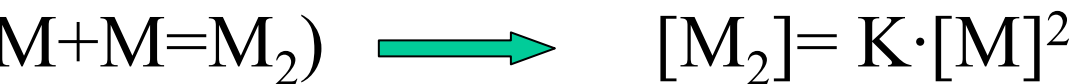
Van der Waals a tökéletes gáztörvényt módosította két konstanssal. Ezek figyelembe veszik a molekulák saját térkitöltését és a (vonzó) kölcsönhatásokat.

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.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Átrendezve:

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT \quad V_m = V/n$$

$$\left( p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) \cdot \left( \frac{V}{n} - b \right) = R \cdot T$$

$$\left( p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

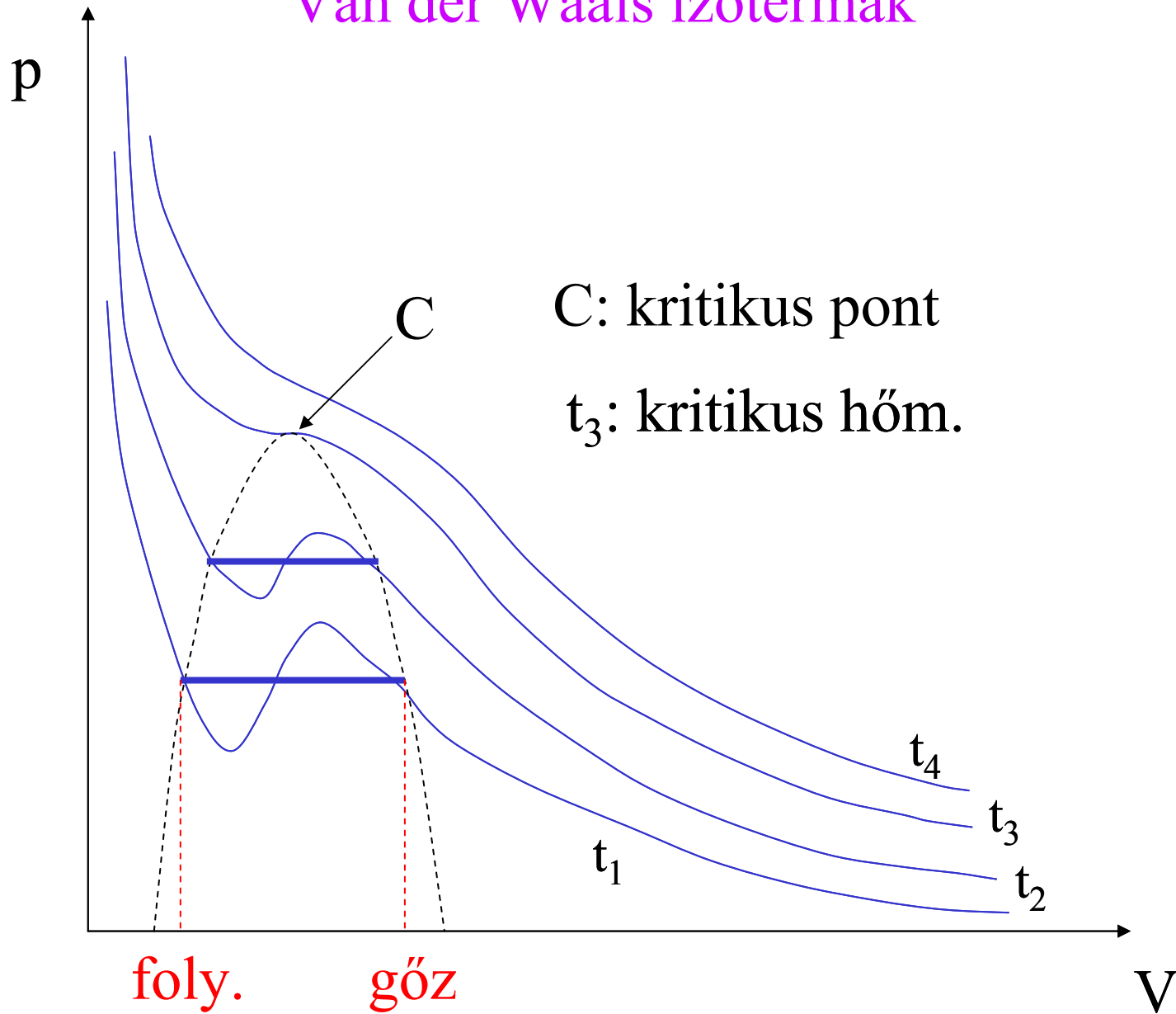
V-ben harmadfokú.

Van olyan nyomás, amelyhez három különböző térfogat tartozik.

Izotermáknak maximuma és minimuma lehet.

Ennek nincs fizikai realitása.

# Van der Waals izotermák



Előnye: csak két konstanst 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:

$$z = \frac{pV_m}{RT}$$

= 1 → tökéletes gáz

> 1 → kevésbé összenyomható - taszító erők dominálnak nagy nyomásokon, ill. magas hőmérsékleten

< 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.

$$\pi = \frac{p}{p_K} \quad \mathcal{G} = \frac{T}{T_K} \quad \varphi = \frac{V_m}{V_K}$$

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.

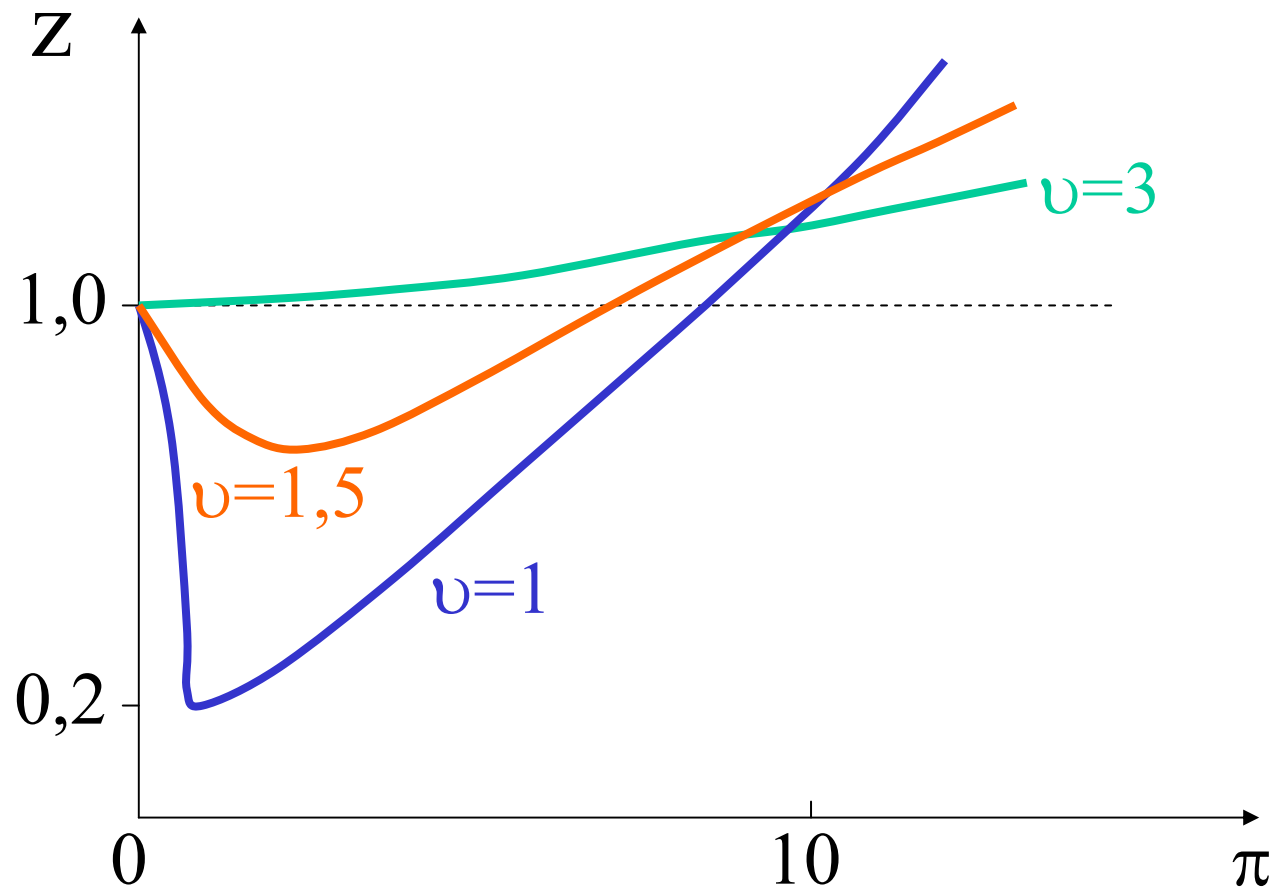
Kompresszibilitási tényezőjük is közel azonos.

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.

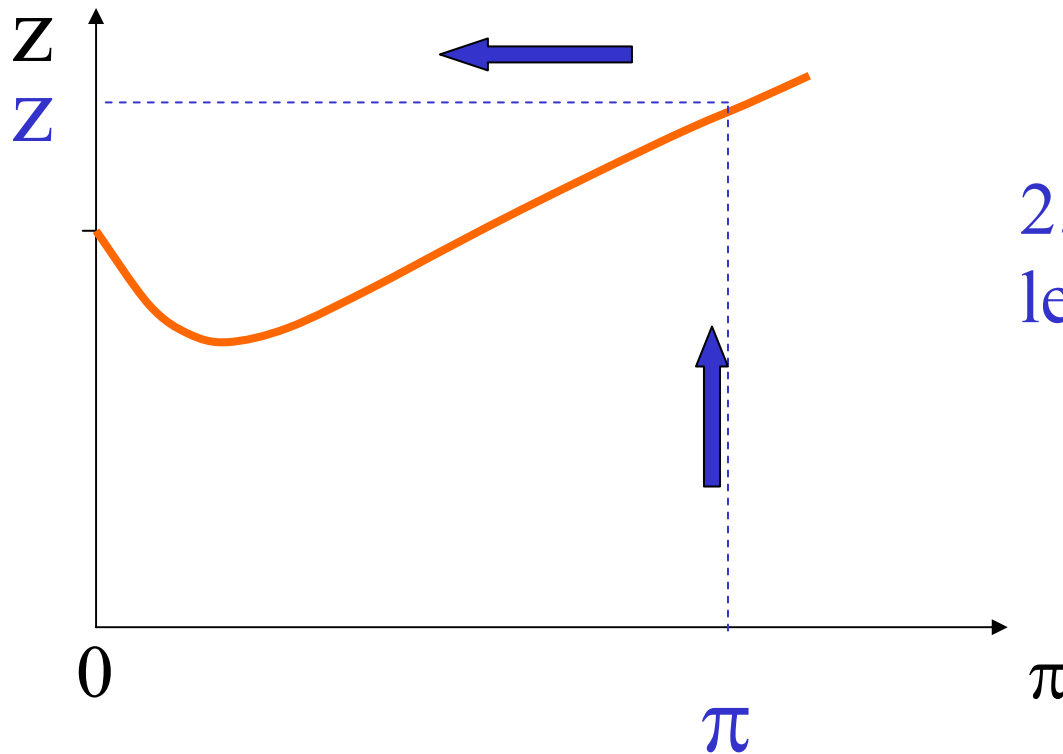
zerkeszthetünk tehát egy általánosított redukált kompresszi-  
ilitási diagramot.



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. 
$$V_m = \frac{zRT}{p}$$

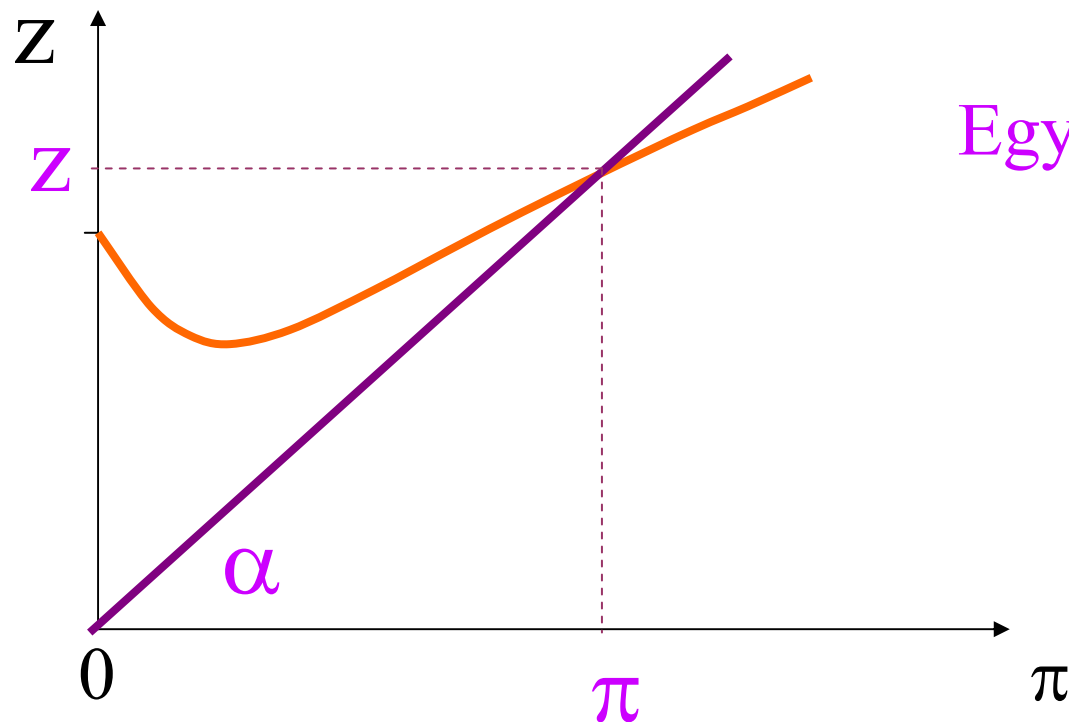
## B) $p$ meghatározása $V_m$ és $T$ ismeretében

$P$  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  $\pi$ -t.

$$p = p_K \cdot \pi \quad \text{vagy} \quad p = \frac{zRT}{V_m}$$

# Gázok entalpiája

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

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

0 (Boyle-Mariotte törv miatt)  
0 (nincs kölcsönhatás)

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  
ökéletes gázállapottól  $p$  nyomásig.

$$H_m - H_m^0 = \int_{p^0}^p \left[ V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

$$V_m = z \frac{RT}{p} \quad \text{Fejtsük ki először } \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \text{-t}$$

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

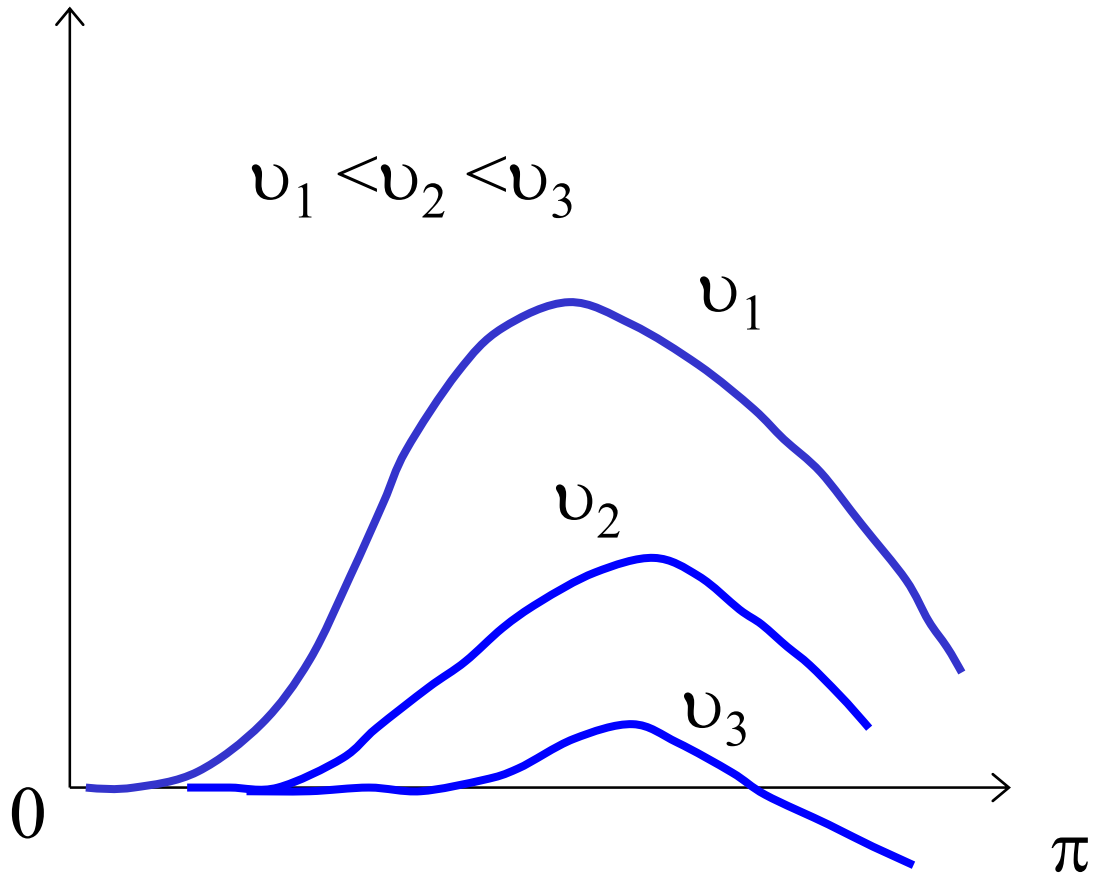
$$\frac{H_m^0 - H_m}{T} = RT \int_{p^0}^p \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p}$$

$z = z(T,p)$ , grafikusan  
vagy numerikusan  
oldható meg

Az általánosított kompresszibilitási diagram alapján egy  
minden gázra érvényes entalpia-diagramot szerkeszthetünk.

# Általánosított entalpiadiagram

$$\frac{H_m^0 - H_m}{T}$$

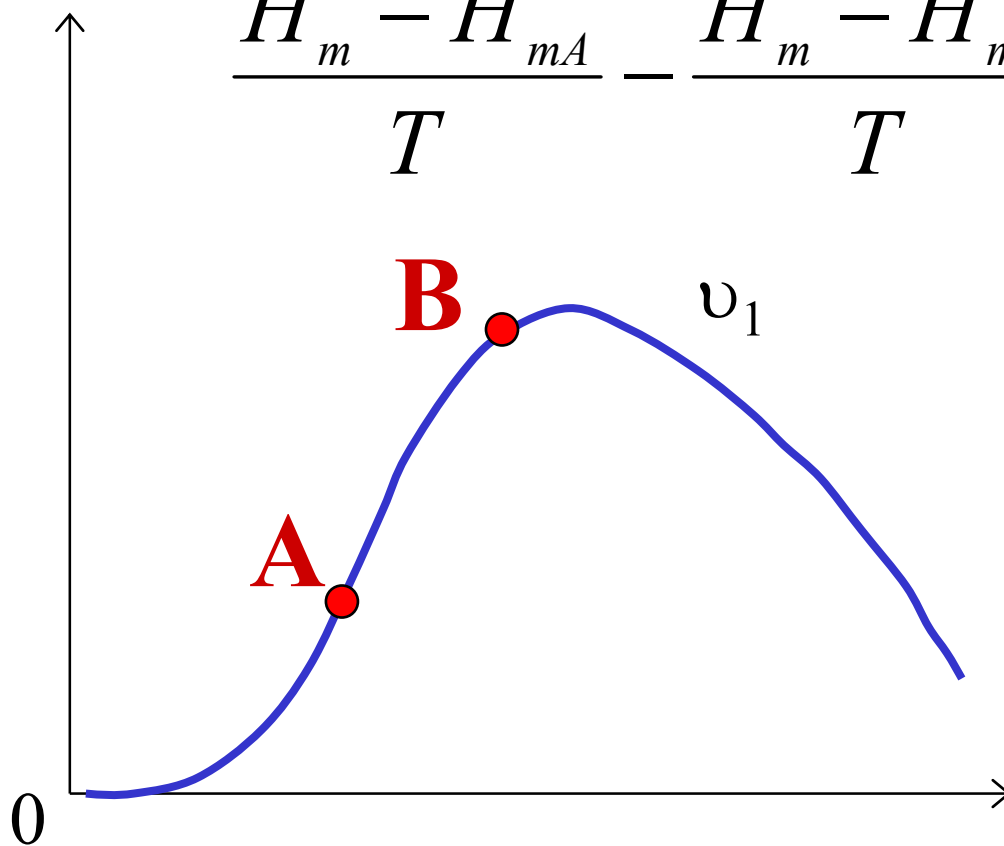


Nem túl magas hőmérsékleten a görbéknek maximuma van  
(Az entalpiának minimuma van)

Dk: Belső energia csökken a nyomás növekedésével  
 $pV_m$  szorzat először csökken, majd nagyobb nyomásokon  
nő (lásd kompresszibilitási diagram).

# Entalpiaváltozás számítása

$$\frac{H_m^0 - H_m}{T}$$



$$\frac{H_m^0 - H_{mA}}{T} - \frac{H_m^0 - H_{mB}}{T} = \frac{H_{mB} - H_{mA}}{T}$$

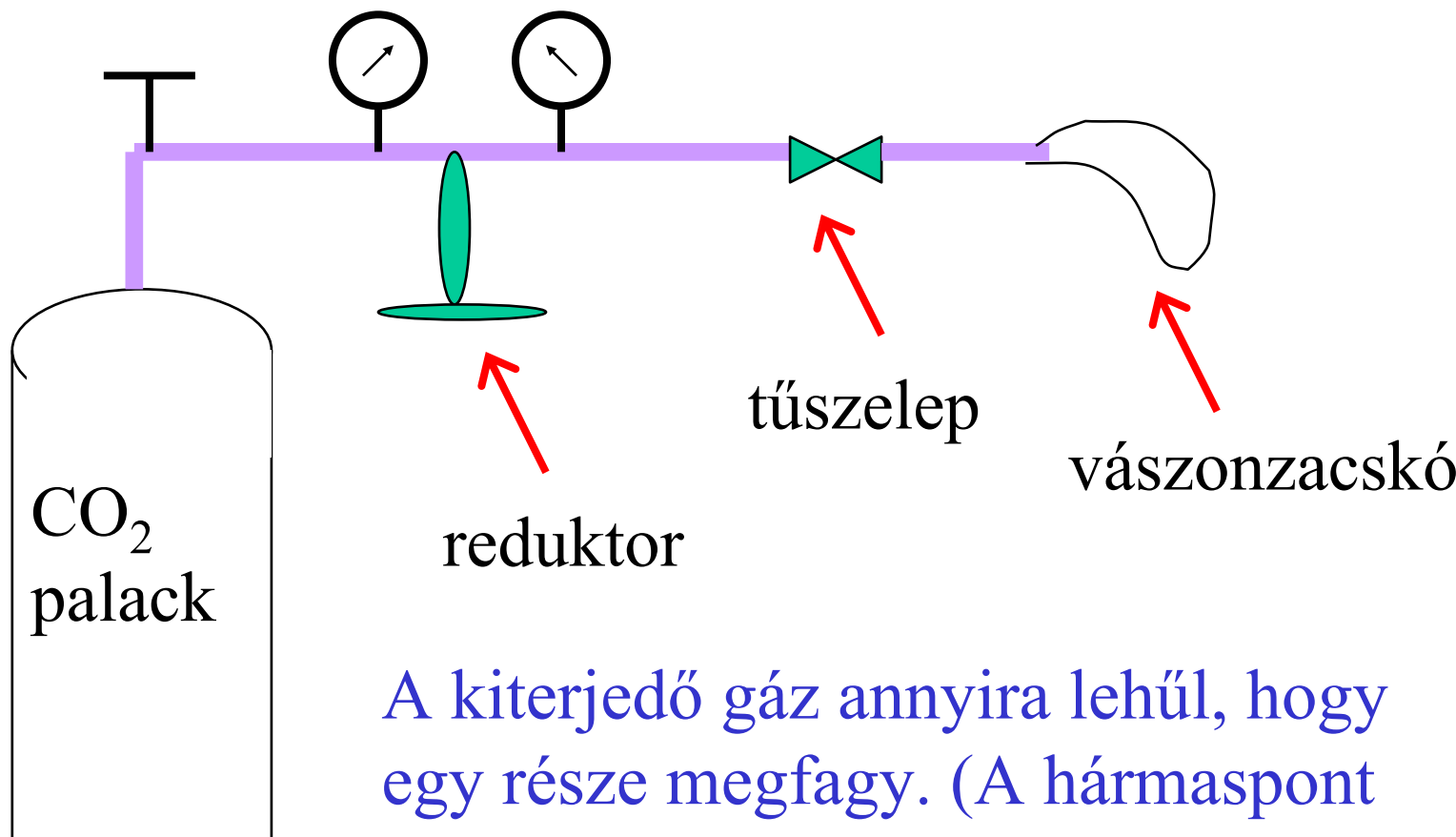
# A Joule-Thomson hatás

Az iparban gyakori, hogy fojtáson át terjesztünk ki gázokat.

Péld. 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.)

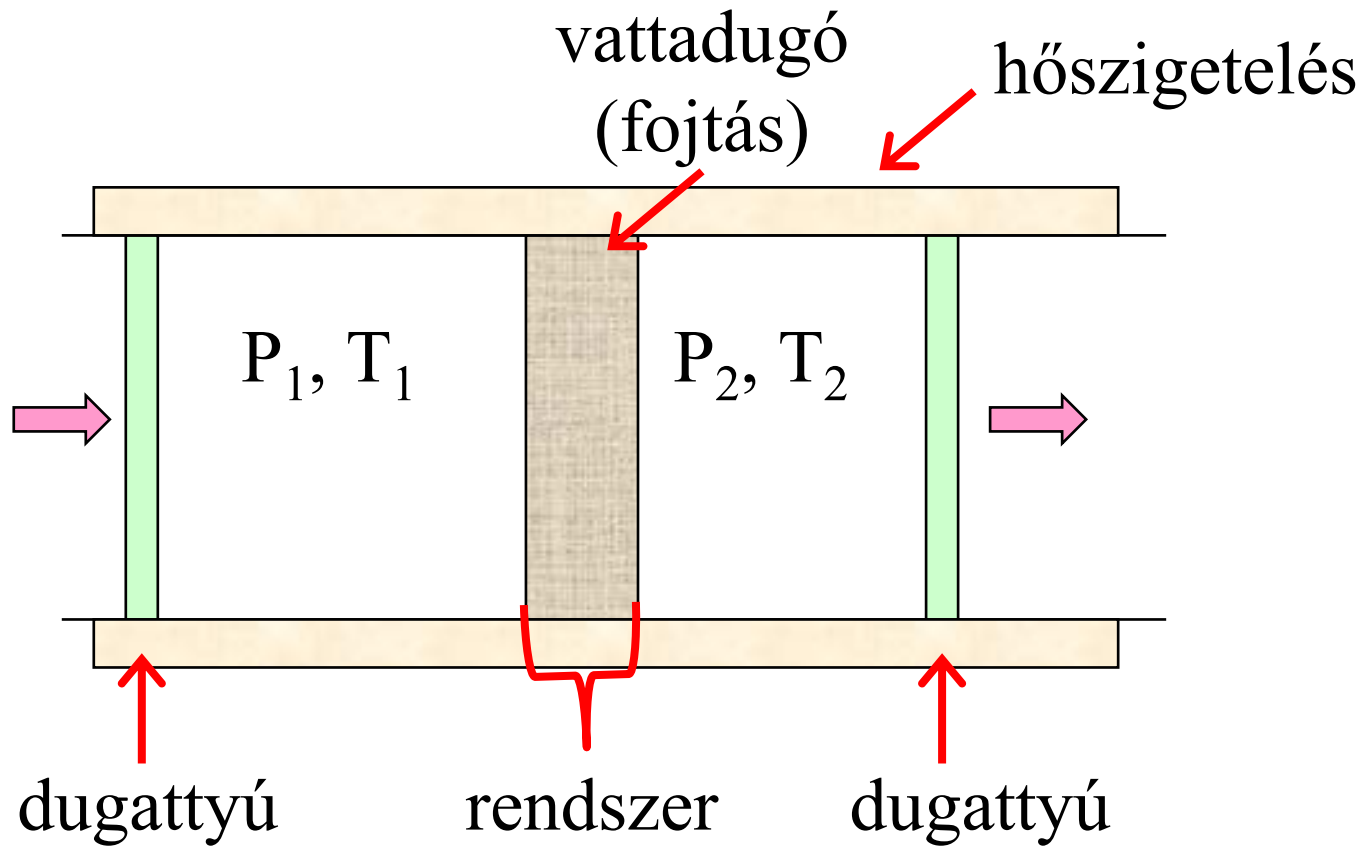
# szárazjég készítése laboratóriumi körülmények között



A kiterjedő gáz annyira lehűl, hogy egy része megfagy. (A hármaspont nyomása nagyobb a légkörinél, ezért légköri nyomáson folyadék-állapotban nem létezik.)



# oule és Thomson kísérlete



A fojtásra mint nyitott rendszerre írjuk fel az I főtételel.

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

Stacionárius:  $\Delta U = 0$

Adiabatikus:  $Q = 0$

Nincs munkavégzés a fojtáson:  $W = 0$    $\Delta H = 0$

Ha egy gáz fojtáson át adiabatikusan kiterjed, entalpiája nem változik („izentalpiás” folyamat).

Hogyan változik a hőmérséklet?

Főkéletes gáz esetén nem változik. (Az entalpia csak a hőmérséklettől függ, ha  $H$  állandó,  $T$  sem változik.)

Reális gáz: Joule-Thomson koefficiens:

$$\mu_{JT} = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta p} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Tekintsük az entalpiát a hőmérséklet és nyomás függvényének

$$H = H(T, p) \quad dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dH = 0 \quad \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

$$C_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0$$

$$C_p dT = - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\underline{\mu_{JT}} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{- \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\underline{C_p}}$$

← tökéletes gáz  
esetén 0

Az entalpia nyomásfüggése:

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

$$\mu_{JT} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p}$$

$\mu_{JT}$  lehet pozitív, nulla és negatív

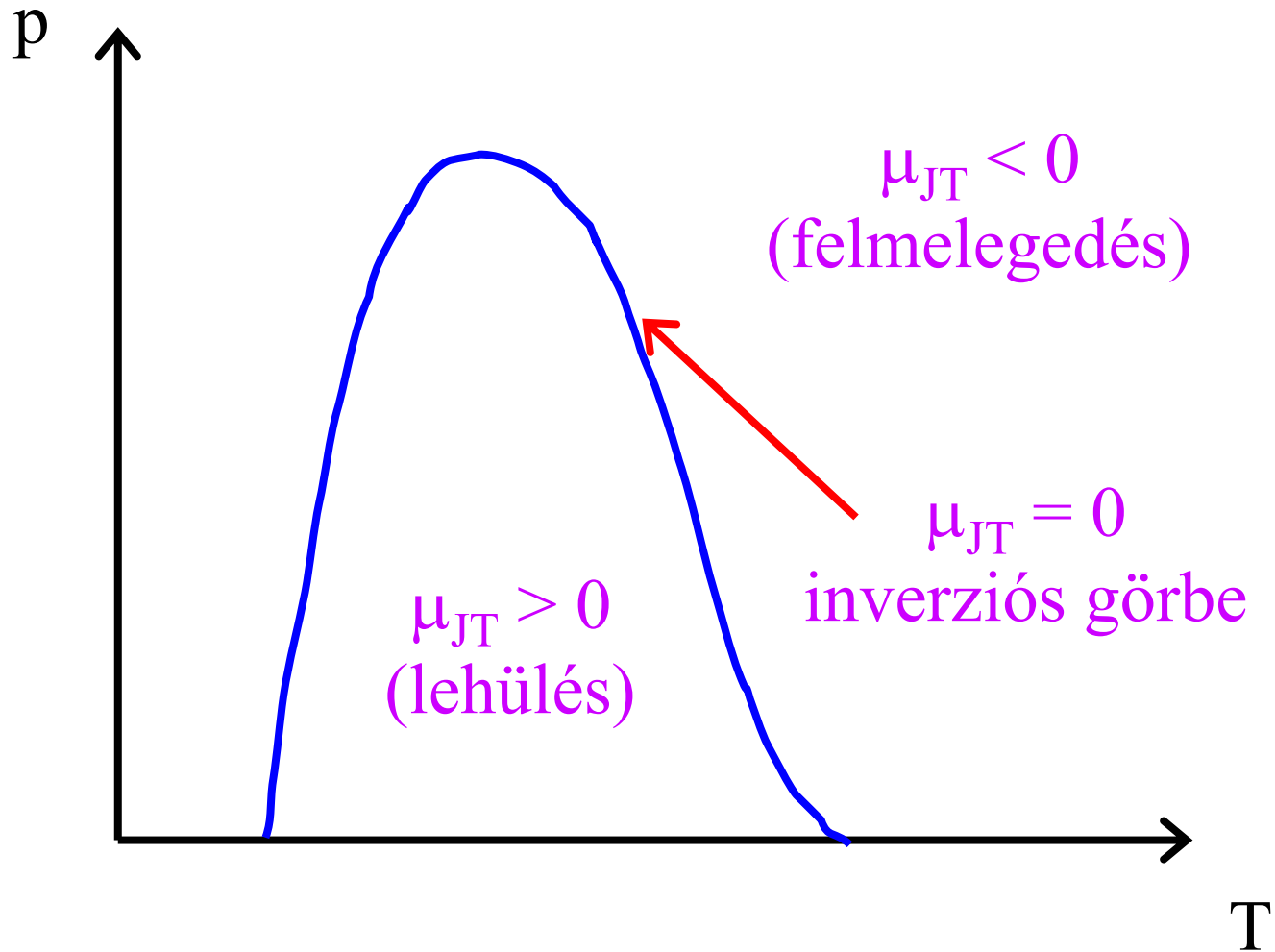
$\mu_{JT} > 0$ : a gáz lehűl (dp mindig negatív)

$\mu_{JT} < 0$ : a gáz felmelegszik

$\mu_{JT} = 0$ : a hőmérséklet nem változik

Reális gázok esetén is van olyan állapot, amelyből kiindulva 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  $\mu$ -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:

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

Nyomás  $\rightarrow$  fugacitás  
(effektív nyomás)

Latin szó: szökési hajlam.

Nyomás dimenziójú.

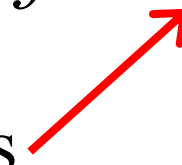


A fugacitás olyan mennyiség, amellyel a nyomást helyettesítve a tökéletes gáz kémiai potenciáljának (moláris szabadentalpiájának) számítására levezetett összefüggés reális gázokra is érvényes.

Standard állapot:  $p^0$  nyomású tökéletes gázállapot. **Fiktív** (a valóságban nem létező) állapot. (Szigorúan véve a gázok csak a végtelenül kis nyomás közelében viselkednek tökéletesen.)

A fugacitás és a nyomás kapcsolata:  $f = \varphi \cdot p$

fugacitási koefficiens  
(dimenziómentes)



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 a nyomás szerint.

$$\left( \frac{\partial G_m(r)}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial G_m(t)}{\partial p} \right)_T = RT \left( \frac{\partial \ln \varphi}{\partial p} \right)_T$$

$$V_m - \frac{RT}{p} = RT \left( \frac{\partial \ln \varphi}{\partial p} \right)_T \quad \left( V_m - \frac{RT}{p} \right) dp = RT d \ln \varphi$$

$$d \ln \varphi = \left( \frac{pV_m}{pRT} - \frac{1}{p} \right) dp = \left( \frac{pV_m}{RT} - 1 \right) \frac{dp}{p}$$

p-vel bővítettük

z

$$d \ln \varphi = (z - 1) d \ln p$$

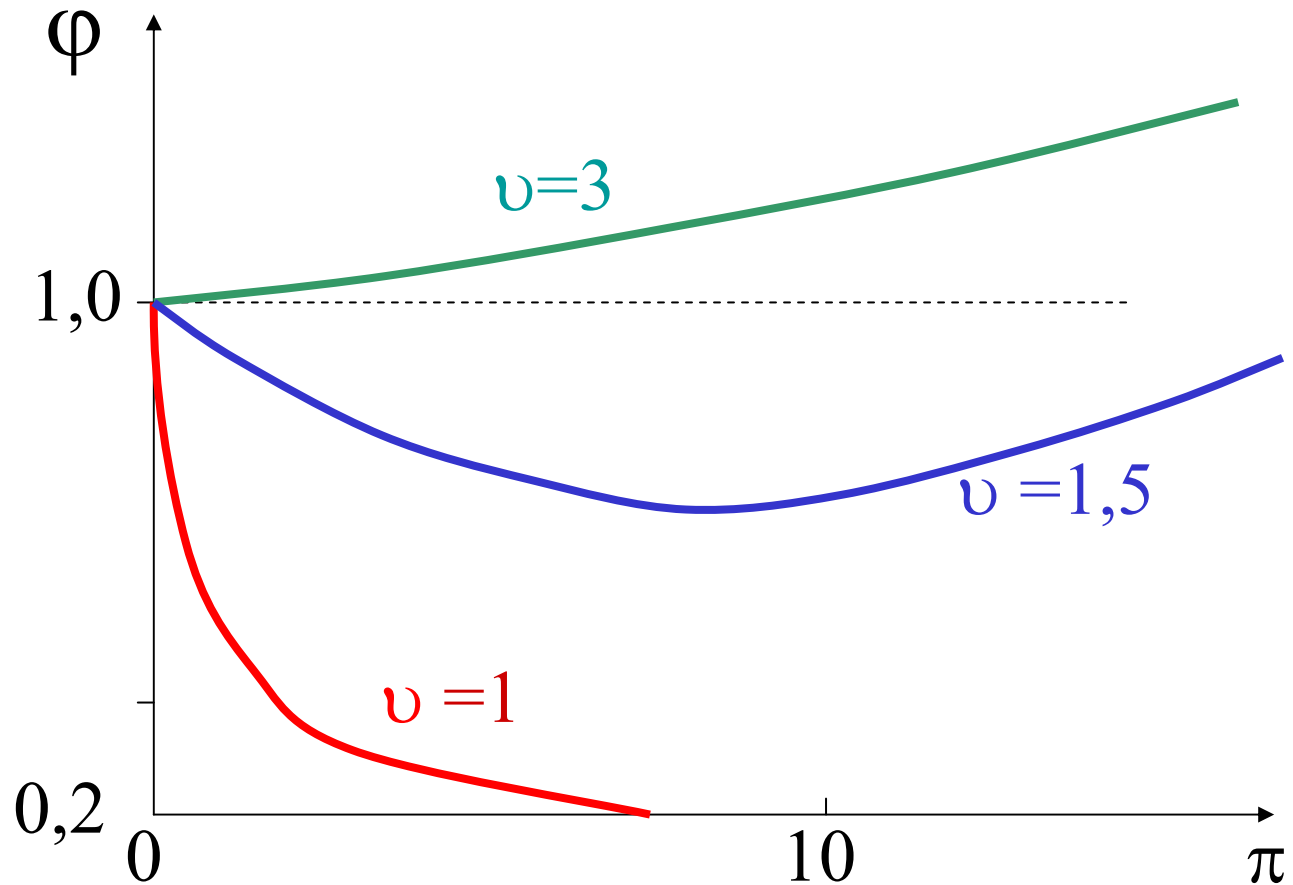
Integráljuk a tökéletes gázállapottól  $p$  nyomásig.

$$\ln \varphi = \int_0^p (z - 1) d \ln p$$

Ha ismerjük  $z$  nyomásfüggését, kiszámíthatjuk  $\varphi$ -t.


Az általánosított kompresszibilitási diagram alapján egy minden gázra érvényes fugacitási diagramot szerkeszthetünk.

# Általánosított 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

.) 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       $\varphi_i$       móltört       $y_i$        $p$       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

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

Standard állapot  $x_i \rightarrow 1$

$$x_i \gamma_i \rightarrow 1$$

$$a_i \rightarrow x_i$$

$p^0$  nyomású tiszta folyadék

Oldatok ( a komponenst oldott anyagnak tekintjük)  
Henry-törvényt alkalmazzuk. Az összetételelt  
koncentrációban vagy molalitásban fejezzük ki.

A) koncentráció (mol/dm<sup>3</sup>)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \gamma_i^c \frac{c_i}{c^0} \right)$$

$$a_i = \gamma_i^c \cdot \frac{c_i}{c^0}$$

$\gamma_c$ : koncentrációra vonatkozó  
aktivitási koefficiens

$c^0$ : egységnyi koncentráció (1 mol/dm<sup>3</sup>)

o hígításban

$$c_i \rightarrow 0$$

$$c\gamma_i \rightarrow 1$$

$$a_i \rightarrow c_i$$

Standard állapotnak nem választhatjuk a  $\infty$  híg oldatot, mert  $a_i$  0-hoz tart, logaritmus  $-\infty$ -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  $\infty$  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)

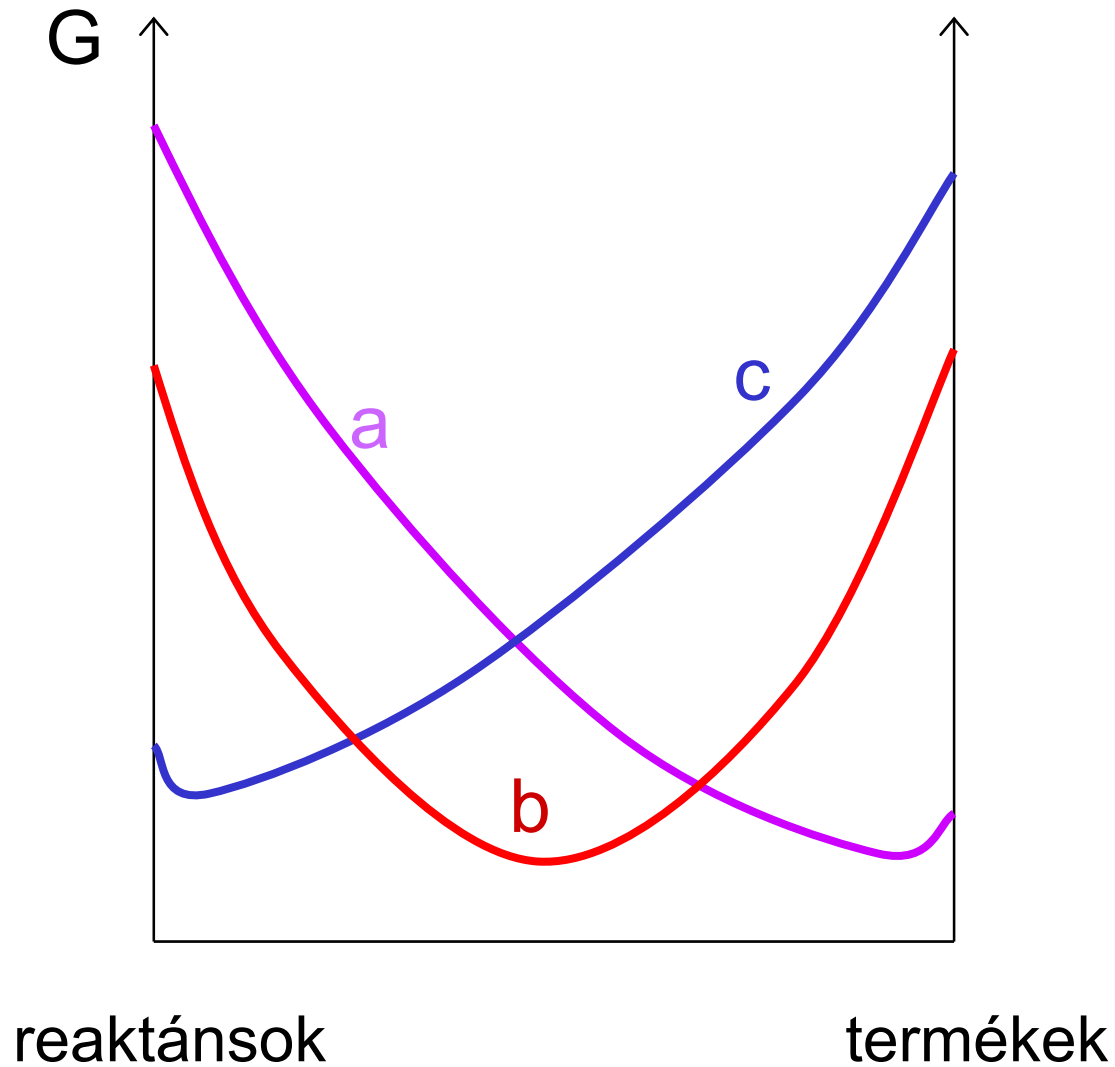
Standard állapot: fiktív egységnyi molalitás, ideális viselkedés.

# 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 szabadentalpia 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

$$\text{pl. } \Delta_r G = 2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} = 0$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\Sigma(v_B \mu_B^0 + v_B RT \ln a_B) - \Sigma(v_A \mu_A^0 + v_A RT \ln a_A) = 0$$

$$\Sigma v_B \mu_B^0 - \Sigma v_A \mu_A^0 + RT \left( \Sigma \ln a_B^{v_B} - \Sigma \ln a_A^{v_A} \right) = 0$$

Logaritmusok összege = szorzat logaritmusai

Logaritmusok különbsége = hányados logaritmusai

$$\Sigma v_B \mu_B^0 - \Sigma v_A \mu_A^0 + RT \ln \frac{\prod a_B^{v_B}}{\prod a_A^{v_A}} = 0$$

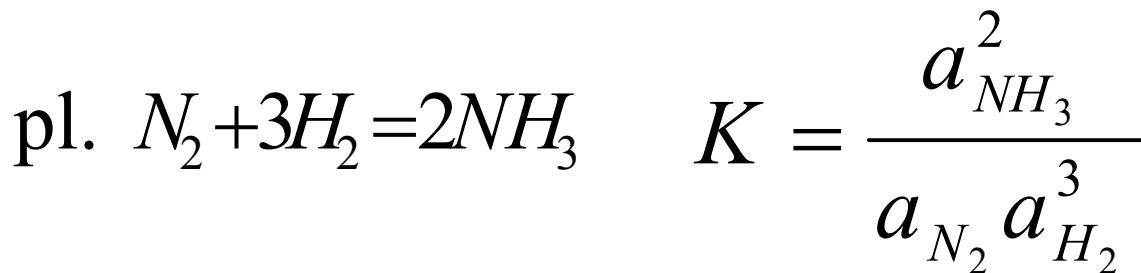
A  $\Pi$  jelentése: össze kell szorozni az utána lévő mennyiségeket.

$$\Delta_r \mu^0 = \Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

standard reakció-  
szabadentalpia

egyensúlyi  
állandó

$$K = \frac{\prod a_B^{v_B}}{\prod a_A^{v_A}}$$



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

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad K = \frac{\prod a_B^{\nu_B}}{\prod a_A^{\nu_A}}$$

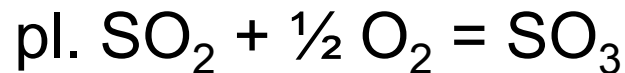
Tökéletes gázok:

$$a_i = \frac{p_i}{p^0}$$

$$K = \frac{\prod \left( \frac{p_B}{p^0} \right)^{\nu_B}}{\prod \left( \frac{p_A}{p^0} \right)^{\nu_A}} \quad K = \frac{\prod p_B^{\nu_B}}{\prod p_A^{\nu_A}} \cdot (p^0)^{\sum \nu_A - \sum \nu_B}$$

$$K = K_p (p^0)^{-\Delta \nu}$$

$\Delta \nu$ : 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: [nyomás] $^{\Delta v}$  . Pl. Pa $^{-1/2}$ , bar $^{-1/2}$  (az előbbi reakcióra)

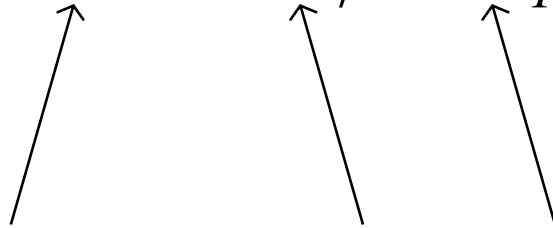
Számértéke függ attól, milyen mértékegységben fejezzük ki a nyomást.

Reális gázok: 
$$a_i = \frac{f_i}{p^0} = \varphi_i y_i p \quad (\text{Lewis-Randall szabály})$$

$$K = \frac{\prod \left[ \varphi_B^{v_B} (y_B p)^{v_B} \right]}{\prod \left[ \varphi_A^{v_A} (y_A p)^{v_A} \right]} \cdot (p^0)^{\Sigma v_A - \Sigma v_B}$$

$$K = \frac{\prod \varphi_B^{\nu_B}}{\prod \varphi_A^{\nu_A}} \cdot \frac{\prod (y_B p)^{\nu_B}}{\prod (y_A p)^{\nu_A}} \cdot (p^0)^{-\Delta \nu}$$

$$K = K_\varphi \cdot K_p \cdot (p^0)^{-\Delta \nu}$$



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(bar)	$K_\phi$	$K_p \cdot 10^3$ (bar) <sup>-1</sup>	$K \cdot 10^3$
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.

$$K = \frac{\prod \left( \frac{p_B}{p_0} \right)^{\nu_B}}{\prod \left( \frac{p_A}{p_0} \right)^{\nu_A}}$$

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.

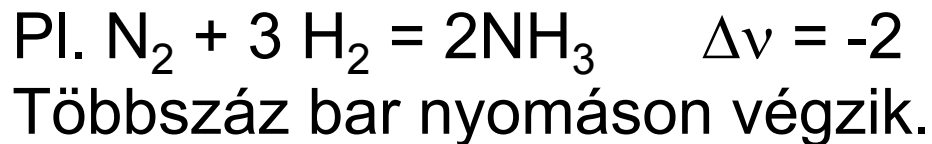
Ha  $\Delta v > 0$  (nő a molekulák száma) : a nyomás növelése csökkenti  $K_y$ -t, tehát az egyensúly a kiindulási anyagok irányába tolódik el.

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.

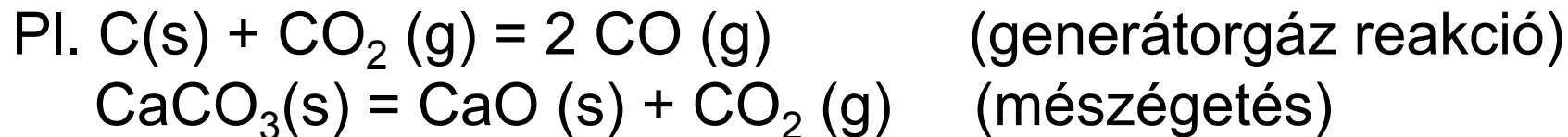


Térfogat-növekedéssel járó reakciókat ( $\Delta v > 0$ ) kis nyomáson vagy inert gáz jelenlétében érdemes lefolytatni. (Az inert gáz ugyanakkora össz-nyomáson nem változtatja meg  $K_y$ -t, de megnő az átalakulás mértéke.)

# 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.



. Az esetek többségében a szilárd anyagnak nincs mérhető  
enziója, 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.

$$\Delta_r G = \sum \nu_B(g) \mu_B(g) - \sum \nu_A(g) \mu_A(g) + \\ + \sum \nu_B(s) \mu_B(s) - \sum \nu_B \mu_B(s) = 0$$

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)

$$V_m = \frac{12 \text{ g / mol}}{2,25 \text{ g / cm}^3} = 5,33 \text{ cm}^3 / \text{mol} = 5,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

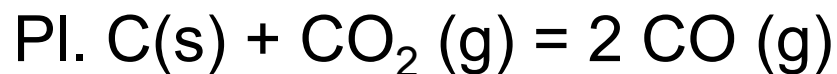
A szilárd komponensek esetében tehát  $\mu$  nyomásfüggésétől eltekintünk, és a kémiai potenciált azonosnak vesszük a standard moláris szabadentalpiával:  $\mu_i(s) = G_{mi}^*(s)$

$$\begin{aligned} & \sum \nu_B(s) G_{mB}^0(s) - \sum \nu_A(s) G_{mA}^0(s) + \sum \nu_B(g) G_{mB}^0(g) - \\ & - \sum \nu_A(g) G_{mA}^0(g) + RT \ln \frac{\prod \left( \frac{p_B}{p^0} \right)^{\nu_B(g)}}{\prod \left( \frac{p_A}{p^0} \right)^{\nu_A(g)}} = 0 \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^0(s) + \Delta_r G^0(g) = \Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

Gáz-szilárd heterogén egyensúlyokban tehát a következő szabályokat kell alkalmazni:

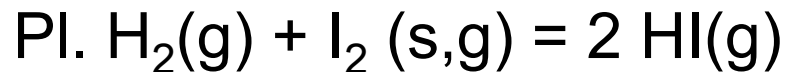
- a)  $\Delta_r G^0$  kiszámításánál minden résztvevő standard szabadentalpiáját figyelembe kell venni.
- b) Az egyensúlyi állandóban csak a gáz halmazállapotú komponensek parciális nyomásai szerepelnek.



$$\Delta_r G^0 = 2G_m^0(\text{CO}) - G_m^0(\text{C}) - G_m^0(\text{CO}_2) \quad K = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right)}$$



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 beolvasztatható K-ba.

(A gőzfázisban az elreagált jód pótlódik a szilárd fázisból szublimáció révén, ezért állandó a parciális nyomása a gőztérben.)

b) Heterogén gázreakciónak vesszük.

$$K' = \frac{\left(\frac{p_{H_1}}{p_0}\right)^2}{\left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)}$$

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

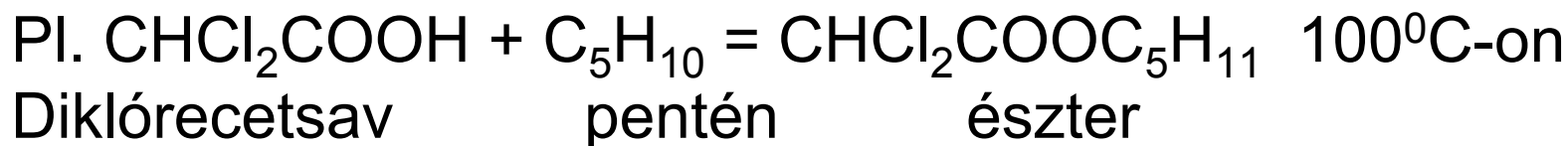
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad K = \frac{\prod a_B^{\nu_B}}{\prod a_A^{\nu_A}}$$

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 függnék az összetételtől ( $K_\gamma = \text{áll.}$ ).



$$K_x = \frac{x_{\text{észter}}}{x_{\text{pentén}} \cdot x_{\text{diklórecetsav}}}$$

A kiindulási diklórecetsav-pentén mólarányt 1 - 15 mol között változtatva  $K_x \approx 2,25$  -nek adódott.

Tipikus egyensúlyra vezető reakció az észterképződés:  
 $R\text{ COOH} + R' = R\text{COOR}' + \text{H}_2\text{O}$

$$K_x = \frac{x_{\text{észter}} \cdot x_{\text{víz}}}{x_{\text{sav}} \cdot x_{\text{alkohol}}}$$

2. Oldatreakciók: igen gyakran alkalmaznak oldószert folyadékfázisú reakciók folytatására.

Az oldószer nem vesz részt a reakcióban, de biztosítja a megfelelő közeget. Így gázokat és szilárd anyagokat is reagáltathatunk folyadékfázisban. Ilyenkor nem mólórtben 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.

# Egyensúlyok elektrolitokban

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  $K_\gamma$ -t állandónak vesszük).

## Disszociációs egyensúly



$K^+$ : kation

$A^-$ : anion



$c_0$  : bemért koncentráció

$\alpha$  : disszociáció-fok

$$K_c = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}$$

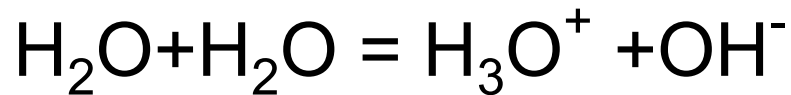
$$0 \leq \alpha \leq 1$$



A disszociáció-fok ( $\alpha$ ) a disszociált molekulák száma per az összes molekulák száma.

$\alpha$  változik a koncentrációval (hígításkor nő)

Víz autoprotolitikus egyensúlya

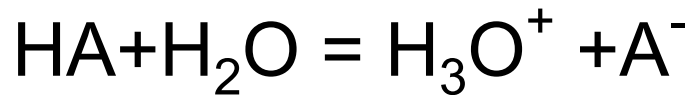


$$K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$$

(A víz aktivitása nem szerepel a jobb oldalon, 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:

$$K_a = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(A^-)}{a(HA)}$$

Ennek a negatív tizes alapú logaritmusát szokták megadni:

$$pK_a = -\lg K_a$$

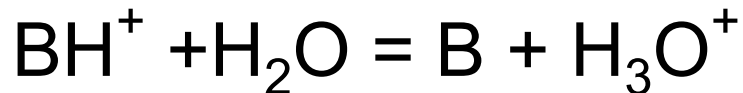
Minél erősebb a sav, annál kisebb a  $pK_a$  értéke.

## 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:  $K_a \cdot K_b = K_w$

# Az egyensúlyi állandó hőmérséklet-függése

Az alábbi összefüggés alapján látható, hogy adott reakció egyensúlyi állandója csak a hőmérséklettől függ.

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (\text{A standard kémiai potenciálok csak a hőmérséklettől függenek.})$$

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.

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u'v - uv'}{v^2} \quad \text{-S}$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - G}{T^2} = \frac{-TS - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

(Gibbs-Helmholtz egyenlet)

Ezt a műveletet alkalmazhatjuk  $\Delta_r G^0$ -ra, vagyis a standard reakció-szabadentalpia hőmérséklet szerinti deriváltja 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 igyekeznek 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

