

A Springer kiadónál megjelent könyv:

Ernő Keszei: Chemical Thermodynamics; An Introduction

ISBN 978-3-642-19863-2 (print); e-ISBN 978-3-642-19864-9

DOI 10.1007/978-3-642-19864-9

nem végleges magyar változata (2014. június 14.)

(Csak tanulási/oktatási célú magánhasználatra!)

Bevezetés a kémiai termodinamikába

írta:

Keszei Ernő



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest, 2007

Ez az oldal üres.

Előszó

Ez a könyv az ELTE kémia alapszak fizikai kémia című tantárgyának előadásaihoz készült. Tartalmazza mindazt a tananyagot, amelyet a fizikai kémia termodinamikai alapjainak megértése és későbbi alkalmazása megkíván. A vizsgára felkészüléshez egy-két kisebb kivétellel minden megtalálható benne. Nem tartalmaz feladatokat, és kevés konkrét példa szerepel benne, mivel ezekkel a hallgató az előadáshoz kapcsolódó szemináriumon találkozik. A termodinamikának nem a klasszikus – kísérleti tapasztalatok elemzésén alapuló – felépítését követi, ehelyett azt axiómákra alapozva vezeti be.

A 20. század közepére a termodinamika – ezen belül a kémiai termodinamika is – elérte azt az elméletileg letisztult formáját, ami egyrészt szigorú matematikai alapokat, másrészt olyan felépítést jelent, amelyben lényegében minden alkalmazás könnyen visszavezethető egyszerű alaptételekre. Ez a könyv azt ígéri olvasóinak, hogy kevés, könnyen átlátható alapösszefüggés ismeretében az összes kémiai termodinamikai probléma viszonylag egyszerűen megoldható, következőképpen megérthető. A témakör illetően felépítésének ötlete többek közt Beke Gyula előadásai és néhány jegyzete alapján keletkezett, a könnyű áttekinthetőség, az egyszerű alapokra visszavezethetőség igényét szem előtt tartva.

A termodinamika – mint minden axiomatikus tudomány – matematikai alapokon nyugszik, és jobbára matematikai szigorúsággal felépíthető. Ilyen tudomány természetesen a matematika több ága, de a klasszikus mechanika, a kvantummechanika vagy az elektrodinamika is. Kémiát tanuló hallgatók legtöbbször nem jut elég ideje arra, hogy matematikai diszciplínákat alaposan, kellő részletességgel megtanuljanak. A termodinamika az a tudományág, amely nélkül nehéz lenne kémiához értő szakembernek lenni, emellett minden szükséges alapismeret a kémiát tanulók rendelkezésére áll annak mélyebb megértéséhez. A termodinamika igazi megértésének élményét emiatt nem szabad elvenni a kémikustól vagy a biokémikustól, ezért minden egyetemi kémiaoktatás komoly felelőssége, hogy tényleg megtanítsa hallgatóit a kémiai termodinamika alapjaira, és azok alapján az alkalmazások megértésére.

Az anyagtudomány 21. századi jelentősége, annak technikai alkalmazásai fizikushallgatók képzése során is felvetik a kémiai termodinamika értő ismeretét a hagyományos „fizikus termodinamika” mellett. A könyv figyelembe veszi az ő szükségleteiket is, és meg kívánja könnyíteni számukra a gyakorlatban leggyakrabban előforduló, sok kémiai komponenst tartalmazó rendszerek termodinamikájának mélyebb megismerését.

Az eredeti angol kiadás előszava

According to an anecdote, the German physicist Arnold Sommerfeld told the following in the 1940s: “Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don’t understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don’t understand it, but by that time you are so used to it, it doesn’t bother you anymore.”

Things have much changed since then. Education at universities became available for a large number of students, and the Bologna process led to a three-tier system also in the European Higher Education Area. As a result, most of the students of natural sciences or engineering do not have the possibility any more to have such deep studies as learning thermodynamics over and over again. Fortunately enough for thermodynamics, a new approach in teaching its foundations have also emerged in the second half of the 20th century. This postulatory approach does not lead the student across a tedious historical development of the subject, but introduces thermodynamics by announcing four concise statements. These four postulates facilitate the understanding of the subject at the price of an abstract mathematical development from the beginning on, but rewarding the student with easy understanding and an almost direct applicability of the postulates to solve actual thermodynamic problems.

This book follows the postulatory approach written by Herbert B. Callen in a textbook first published in 1960. The basics of thermodynamics are described as short as possible but to ensure that students with a minimal skill of calculus can also understand the principles, by explaining all mathematical manipulations in enough detail. Subsequent chapters of chemical applications always refer to a solid mathematical basis derived from the postulates. The concise and easy-to-follow structure has been held also in the chapters on application for chemically important topics.

Though the text has been written primarily for undergraduate students in chemistry, I also kept in mind the needs of students studying physics, material sciences and biochemistry. They also can find useful a detailed introduction into the chemical aspects of thermodynamics concerning multicomponent systems. The book has been intended to cover a considerably wide range of topics, enough for a chemistry major course. However, some sections can be considered as optional and may be omitted even during a standard physical chemistry course. Examples are the fundamental equation of the ideal van der Waals fluid (2.2.6), the equations of state of real gases, fluids and solids (4.5), engines and refrigerators used in practice (5.4), or multi-component phase diagrams (7.7). Anyway, these omitted parts can also be useful as a reference for the student during further studies in more specific branches of physical chemistry. The material covered in the appendix

serves mostly to provide technical help in calculus, but it also contains a treatise of the “classical” laws of thermodynamics. It is inevitable to be familiar with this aspect of thermodynamics to understand classical texts and applications that make reference to these laws. As this material is not necessary to understand postulatory thermodynamics, its best place is in the appendix. However, it is highly advisable to include it in the material of the course. Though the chapter on statistical thermodynamics could be skipped without any consequence for the understanding of the rest of the book, it is also highly advised to include in a standard course. Quantum chemistry along with statistical thermodynamics are essential to help the student developing a solid knowledge at the molecular level, which is necessary to understand chemistry in the 21st century.

The text written here is a result of four years of teaching the material as part of the new undergraduate chemistry curriculum introduced as the first cycle of the three-tire Bologna system. It has been improved in the light of the experience with students after each semester. A number of students who studied from the first versions contributed to this improvement. I would mention here two of them; Tibor Nagy who helped to rectify the introductory chapters, and Soma Vesztergom who helped a great deal to create end-of-chapter problems. I am also indebted to colleagues who helped to improve the text. Thanks are due to Professor József Cserti and Tamás Tél for a critical reading of the introductory chapters and phase transitions. Professor Róbert Schiller helped to keep the chapter on extension of interactions concise but informative.

Since the time I first offered the text to Springer, I have experienced the constant support of Ms. Elisabeth Hawkins, editor in chemistry. I would like to thank her patience and cooperation which helped to produce the manuscript in time and in a suitable form for printing.

Budapest, March 2011

Ernő Keszei

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	9
2. A termodinamika axiómái	11
2.1. Termodinamikai rendszerek, az 1. axióma	12
2.1.1. Kényszerfeltételek és az energia mérhetősége mechanikai munka útján	14
2.2. A termodinamikai egyensúly feltétele, a 2., 3. és 4. axióma	17
2.2.1. Az entrópiafüggvény tulajdonságai	19
2.2.2. A differenciális fundamentális egyenlet tulajdonságai	22
2.2.3. A hőmérséklet és az entrópia skálája	24
2.2.4. A fundamentális egyenlet és az állapotegyenletek kapcsolata	26
2.2.5. Az ideális gáz fundamentális egyenlete	27
2.2.6. Az ideális van der Waals fluidum fundamentális egyenlete	31
3. Termodinamikai egyensúly izolált és állandó entrópiájú rendszerekben	34
3.1. Termikus egyensúly	37
3.2. Termikus és mechanikai egyensúly	41
3.3. Termikus és kémiai egyensúly	42
4. Termodinamikai egyensúly egyéb feltételek esetén	45
4.1. Egyensúly állandó nyomású rendszerekben. Az entalpia	45
4.2. Egyensúly állandó hőmérsékletű, állandó térfogatú rendszerekben. A szabadenergia	48
4.3. Egyensúly állandó nyomású és hőmérsékletű rendszerekben. A szabadentalpia	50
4.4. Az egyensúlyi feltételek összefoglaló áttekintése. Az energiajellegű potenciálfüggvények tulajdonságai	51
4.4.1. Munka és hő számítása termodinamikai potenciálfüggvényekből	53
4.4.2. Az entrópia és az energiajellegű potenciálfüggvények számítása mérhető mennyiségekkel	55
4.4.3. Termodinamikai mennyiségek számítása fundamentális egyenlet alapján	59
4.5. Reális gázok, folyadékok és szilárd testek állapotegyenletei	60
4.5.1. Reális gázok kémiai potenciálja és a fugacitás	65
5. Termodinamikai folyamatok és gépek	68
5.1. Kvázisztatikus, reverzibilis és irreverzibilis változások	68
5.2. Hőerőgépek működése. A Carnot gép és a Carnot körfolyamat	71
5.3. Hűtőgépek és hőszivattyúk működése. A Carnot hűtőgép és a Carnot hőszivattyú	74
5.4. Hőerőgépek és hűtőgépek a gyakorlatban	76
5.4.1. Rankine körfolyamattal működő hőerőgépek	77
5.4.2. Rankine körfolyamattal működő hűtőgép és hőszivattyú	79
5.4.3. Izentalpikus folyamatok: a Joule-Thomson effektus	80
6. Elegyek (többkomponensű rendszerek) termodinamikai leírása	83
6.1. Parciális moláris mennyiségek	83

6.1.1. A kémiai potenciál mint parciális moláris mennyiség	85
6.1.2. Parciális moláris mennyiségek meghatározása kísérleti adatokból	86
6.2. Ideális elegyek termodinamikai leírása	88
6.2.1. Ideális gázok elegyei	88
6.2.2. Ideális elegyek tulajdonságai	90
6.2.3. Alternatív vonatkoztatási rendszerek	93
6.2.4. Aktivitás és standard állapot	96
6.3. Reális elegyek termodinamikai leírása	98
6.3.1. Reális gázok elegyei	98
6.3.2. A kémiai potenciál kifejezése móltörttel	101
6.3.3. A kémiai potenciál kifejezése oldatkoncentrációval	103
6.3.4. Standard állapotok és aktivitások áttekintése	104
6.3.5. Reális elegyek tulajdonságai	111
6.4. Ideális oldatok és ideálisan híg oldatok	113
7. Fázisegyensúlyok	116
7.1. Fázisok stabilitása	118
7.2. Tiszta anyagok fázisegyensúlyai	120
7.2.1. Tiszta anyagok fázisdiagramjai	125
7.2.2. Egyensúlyban lévő fázisok mennyiségének számítása: az emelőszabály	130
7.2.3. Egyensúlyi nyomás és hőmérséklet számítása: a Clausius–Clapeyron egyenlet	131
7.2.4. Első- és másodrendű fázisátalakulások	135
7.3. Kétkomponensű ideális elegyek folyadék-gőz egyensúlya	138
7.4. Kétkomponensű reális elegyek folyadék-gőz egyensúlya	144
7.5. Korlátlanul elegyedő kétkomponensű ideális elegyek szilárd-folyadék egyensúlya	149
7.6. Kétkomponensű rendszerek fázisegyensúlyai korlátoltan elegyedő komponensek esetén	150
7.6.1. Folyadék-folyadék fázisdiagramok	151
7.6.2. Folyadék-szilárd fázisdiagramok	154
7.6.3. Kolligatív tulajdonságok: kétkomponensű elegyek egyensúlya az egyik tiszta komponenst tartalmazó fázissal	169
7.7. Többkomponensű elegyek fázisdiagramjai	177
7.8. Komponensek elválasztása különböző fázisdiagramok esetén	183
8. Kémiai reakciók egyensúlya	191
8.1. A kémiai egyensúly feltétele állandó nyomáson és hőmérsékleten	192
8.1.1. Az egyensúlyi állandó kapcsolata a reakcióegyenlettel	194
8.1.2. Kémiai reakciók hajtóereje: az affinitás	196
8.2. Az egyensúlyi állandó kifejezése különböző aktivitásokkal	200
8.2.1. Heterogén reakciók egyensúlya nem elegyedő komponensek esetén	204
8.3. Az egyensúlyi állandó meghatározása termodinamikai adatokból	208
8.4. Az egyensúlyi állandó függése a hőmérséklettől és nyomástól	211
8.4.1. A Le Châtelier–Braun elv	214
9. A termodinamikai leírás kiterjesztése további kölcsönhatásokra	216
9.1. Felületek termodinamikájának elemei	220
9.1.1. Görbült felületek termodinamikai sajátosságai	223
9.2. Elektromosan töltött részecskéket tartalmazó rendszerek termodinamikai leírása	231
9.2.1. Elektrolitok kémiai potenciálja és a közepes aktivitás	233

9.2.2. Ionok kémiai potenciálja elektromos térben: az elektrokémiai potenciál	240
9.2.3. Galváncellák termodinamikai leírása	242
9.2.4. Elektroódok és elektroódpotenciálok	247
10. A statisztikus termodinamika alapjai	252
10.1. A mikrokanonikus sokaság	253
10.1.1. Az Einstein-kristály mikrokanonikus leírása	256
10.1.2. Kétállapotú molekulákból álló rendszer mikrokanonikus leírása	259
10.2. A kanonikus sokaság	261
10.2.1. A kanonikus partíciós függvény számítása molekuláris adatokból	267
10.2.2. Az Einstein-kristály és a kétállapotú molekulákból álló rendszer statisztikus termodinamikája kanonikus reprezentációban	268
10.2.3. A translációs partíciós függvény és egyatomos ideális gázok statisztikus termodinamikája	270
10.2.4. A forgási, rezgési és elektronikus partíciós függvény számítása	273
10.2.5. A kanonikus energiafüggvény statisztikai jellemzése	277
10.2.6. Az ekvipartíció tétele	281
10.3. Az entrópia általános statisztikus értelmezése	283
10.4. Kémiai reakciók egyensúlyi állandójának számítása kanonikus partíciós függvényekből	286
11. Egyensúly előtt – a transzportfolyamatok elemei	289
11.1. A hővezetés, elektromos vezetés és az impulzustranszport leírása	291
11.2. A diffúziós anyagtranszport leírása	293
11.2.1. Fick első törvénye: a diffúziós fluxus	293
11.2.2. Fick második törvénye: a koncentrációprofil változásának sebessége	294
11.3. Főeffektusok, keresztjeffektusok és csatolt transzport	298
Függelék	300
F1. Többváltozós függvényekre vonatkozó néhány fontos összefüggés	300
F1.1. Többváltozós függvények differenciálása	300
F1.2. Összetett függvények differenciálása	303
F1.3. Implicit függvények differenciálása	303
F1.4. Többváltozós függvények integrálása	304
F1.5. Homogén elsőfokú függvényekre vonatkozó Euler egyenlet	305
F2. Extenzív változók cseréje intenzív változóra. A Legendre transzformáció	307
F2.1. A Legendre transzformáció	307
F2.1. Az entrópiafüggvény Legendre transzformációja	309
F3. A klasszikus termodinamika főtételei	312
F3.1. A nulladik főtétel és a termikus egyensúly	313
F3.2. Az első főtétel és a belső energia	314
F3.3. A második főtétel és az entrópia	316
F3.4. A harmadik főtétel és az entrópia meghatározottsága	320

1. Bevezetés

A fizikai kémia az anyagoknak azon tulajdonságaival foglalkozik elsősorban, amelyek kémiai sokféleségük ellenére közösek, általánosak bennük. Ezek között a tulajdonságok között kitüntetett jelentősége van azoknak, amelyek a „tartályban tárolt” anyagokra jellemzők, azaz időbeli változás nélkül, „nyugalmi állapotukban” jellemzik azokat. Az ilyen anyagokat „egyensúlyi” állapotúnak mondjuk, és ezek tulajdonságaival foglalkozik a termodinamika. Ezek az egyensúlyi állapotok a körülményektől függően sokfélék lehetnek, így a termodinamika egyik legfontosabb célja éppen az, hogy mennyiségileg tudja jellemezni, miben különböznek ezek egymástól, és pontosan milyen változások kísérik a körülmények megváltozása során az új egyensúlyi állapot kialakulását. A termodinamika kifejezés eredete történeti; a 19. század elején megpróbálták értelmezni az akkor már működő gőzgépek hatékonyságát. Az eredeti probléma a hő mechanikai mozgatóerővé alakításának vizsgálata volt. Ezért kapta nevét a görög *θερμη* [therme] = hőség, meleg, valamint az ugyancsak görög *δυναμις* [dünamisz] = cselekvőképesség, erő, hatalom szavak összetételéből. (A mechanikának mozgástannal foglalkozó ága, a *dinamika* ugyancsak a *δυναμις* görög szóból származik. Az elnevezés eredetét nem ismerő szerzők ezért szokták kritizálni a termodinamika nevet, és helyette a *termosztatika* kifejezést javasolni, mivel – mint már említettük – egyensúlyi rendszerek leírásával foglalkozik. (A sztatika név a *στασις* [sztaszisz], azaz állapot görög szóból ered.) A kritikának sok alapja nincsen, hiszen a tudományágak elnevezése általában elég esetleges, és mindig történeti okokra vezethető vissza.) Az elnevezés azóta is megmaradt, bár a termodinamika ennél lényegesen több jelenség magyarázatát is adja.

A fizika más ágai is foglalkoznak egyensúlyok leírásával, pl. a mechanika mechanikai kölcsönhatások, az elektromosságban elektromos kölcsönhatások, a mágnességtan pedig mágneses kölcsönhatások jellemzésével, azok energiáinak számításával. A termodinamika különlegessége ezekhez képest az, hogy az anyagoknak és azok energiájának azzal a vonatkozásával is foglalkozik, amely attól függ, hogy mennyire meleg (vagy hideg) az adott anyag. Amint azt a molekuláris (statisztikus) termodinamikával foglalkozó rész alapján is megtudhatjuk, a hőmérséklettől is függő energia a molekulák makroszkopikusan rejtett mozgásformáiban okoz változásokat. Ezeket a mozgásformákat természetesen a makroszkopikus tulajdonságok nyomkövetésével nem láthatjuk, de azok következményei tapasztalataink és a mérések számára is hozzáférhetők. A termodinamika

alapvetően ennek az ún. *termikus energiának*, valamint egyéb *termikus tulajdonságoknak* a figyelembevételével különbözik a fizika többi tudományágától.

A kémiai termodinamika – azon túlmenően, amit pl. a fizikusok, mérnökök is tanulnak termodinamikaként – különösen olyan anyagokkal és tulajdonságokkal foglalkozik, amelyekben fontos a kémiai összetétel, illetve annak megváltozása. Mivel az erre vonatkozó mennyiségi összefüggések nem egyszerűek, ezért a kémiai termodinamikában is nagy szerepe van a hagyományoknak és a tudománytörténet során kialakult megállapodásoknak (latin eredetű szóval *konvencióknak*). Ebben a tankönyvben ezért az általános termodinamikai bevezető után – amelyet igyekszünk röviden leírni – kiemelt hangsúly jut a kémiai összetételtől függő termodinamikai leírásnak, és az ahhoz kapcsolódó konvenciók részletes értelmezésének. A termodinamika általános megalapozása azonban elengedhetetlen feltétele annak, hogy azt a kémiailag érdekes esetekre alkalmazzassuk. A tankönyv első része ezért a termodinamikai alapok leírásával foglalkozik.

Amint említettük, a termodinamika tudománya a gőzgépek – vagy tágabb értelemben, és a későbbi fejlemények alapján a hőerőgépek – működésének értelmezése során fejlődött ki. Hagyományos tárgyalási módja ezért a hőerőgépek működéséből levonható következtetéseken alapszik. Ez a tárgyalásmód meglehetősen bonyolult, és nem igazán szolgálja a kémiai termodinamika megértéséhez vezető utat sem. Amint az sok tudományágban – pl. geometriában, számelméletben, valószínűségszámításban, vagy fizikai tudományágak között mechanikában, elektrodinamikában, kvantummechanikában – szokásos, a termodinamika is megalapozható kevés számú *axióma* megfogalmazásával, aminek alapján aztán az összes tétel vagy törvényszerűség bizonyítható, illetve azokból származtatható. A termodinamikának ezt az axiomatikus felépítését már Josiah Willard Gibbs amerikai fizikus is javasolta a 19. század végén, teljes rendszere azonban csak a 20. század közepén alakult ki, nagymértékben Tisza László amerikai magyar fizikus tevékenysége nyomán. Ebben a tankönyvben a termodinamikai alapok tekintetében az axiomatikus termodinamika legismertebb és legelterjedtebb alapművére, Herbert B. Callen 1960-ban megjelent „Thermodynamics” című könyvére, illetve annak 1985-ös 2. kiadására támaszkodunk. Ezen túlmenően – főleg a statisztikus termodinamika és a kémiai termodinamikai alkalmazások területén – számos más tankönyv anyagából is merítünk, amelyeknek listáját a „felhasznált irodalom” című jegyzékben, a könyv végén ismertetjük.

2. A termodinamika axiómái

A termodinamika rendkívül átfogó tudomány; minden olyan anyag tulajdonságaival foglalkozik, amelyben a mikroszkopikus *részecskék* (pl. molekulák, atomok, ionok) sokaságának viselkedése meghatározza az anyagok tulajdonságait. Szokás azt is mondani, hogy a tudományág az anyagokat felépítő elképesztően nagyszámú molekula belső szerkezetében és mozgásában rejlő ún. *termikus* energia, vagy régebbi magyar kifejezéssel *hőenergia* és más energiafajták egymásba alakulásával foglalkozik alapvetően. Mivel azonban az anyag molekuláris felépítésének, illetve a molekulák együttes mozgásának és kölcsönhatásainak nemcsak az energiára nézve vannak meghatározó következményei, ezért a termodinamika ennél általánosabban alkalmazható az anyagok viselkedésének leírásában.

A részecskék száma makroszkopikus mennyiségű anyagban az Avogadro-állandó nagyságrendjébe ($6,022\ 141\ 79 \times 10^{23}$ db/mol) esik, ezért szóba sem jöhet ennyi részecske egyedi leírása, kénytelenek vagyunk beérni azok tömeges viselkedéséből eredő következmények, azaz a sokaság átlagos tulajdonságainak leírásával. Mai ismereteink alapján ebből rögtön adódna, hogy a részecskék sokaságát a valószínűségszámítás felkínálta lehetőségek alapján statisztikai módszerekkel írjuk le. A valószínűségszámításból ismert összefüggések eredményeit a gyakorlattal összevetve meghatározhatók azok az átlagos tulajdonságok – azaz *várható értékek* – amelyek a makroszkopikus tulajdonságokban is megjelennek. Ilyen tulajdonság meglepően kevés van, ezért a részecskesokaságnak ez a leírása már használható eredményekhez vezet. A termodinamikának ez a valószínűségszámításra alapozott felépítése a *statisztikus termodinamika*, vagy tágabb értelemben *statisztikus fizika*.

Amint a bevezetésben említettük, a függelékéből pedig részletesebben is kiderül, a tudományág a hőnek munkává alakítása körüli gyakorlati problémák megoldásának elméleti megközelítése során alakult ki még a 19. század közepén. Abban az időben az „atomelmélet” jelentősége a természettudományokban meglehetősen kicsi volt, így annak mellőzésével, csak a makroszkopikus jelenségek, összefüggések vizsgálatával, rendszerezésével jött létre a termodinamika tudománya. A görög eredetű latin *phaenomenon* (jelenség) szó alapján ezért a nem molekuláris tárgyalásmód neve *fenomenologikus termodinamika*. A hőerőgépekkel kapcsolatos kifejezések használatával felépített klasszikus termodinamika ún. *főtételek* kimondása után, azokból fejtette ki a problémamegoldások során használható összefüggéseket. Több mint fél évszázad múltán ebből alakult ki az *axiomatikus*

termodinamika, amely az alapelveket már nem a hőerőgépek vonatkozásában mondja ki, hanem a legáltalánosabban használható összefüggések formájában. Ebben a fejezetben ezeknek az *axiómáknak*, vagy más szóval *posztulátumoknak* megfogalmazásával foglalkozunk. A főtételeken alapuló tárgyalásmód ismerete is fontos, részben azért, hogy megérthessük azokat, akik ennek alapján tanultak termodinamikát, részben pedig a korábbi tudományos közlemények és termodinamikai táblázatok megértése miatt. Ezért a függelékben megtalálható a hagyományos főtételek részletes tárgyalása is.

2.1. Termodinamikai rendszerek, az 1. axióma

A termodinamika vizsgálati tárgyait *termodinamikai rendszereknek* szokás nevezni. Ezek nem egyszerűen „a világ minket érdeklő részét” jelentik, amit tanulmányozni szeretnénk, hanem meghatározott tulajdonságú, ún. *egyensúlyban lévő* anyagi testeket. Az egyensúly meghatározása nem könnyű feladat. A környezetünkben lévő anyagok esetén ez azt jelenti, hogy valamilyen „tartályban” elhelyezve azokat, előbb-utóbb nyugalmi helyzetbe jutnak, ezt követően tulajdonságaik nem függenek az időtől, sőt általában a helytől sem. Könnyen belátható, hogy az ilyen anyagok pl. akár áramolhatnak is, ami már nem jelent nyugalmat. Azt is mondhatnánk, hogy a tartály belsejébe kényszerítésen túlmenően más kényszer nem érvényesülhet termodinamikai rendszerekben, de ez sem igazán jól alkalmazható feltétel. Az egyensúly feltétele úgy is megfogalmazható, hogy a nyugvó, helytől és időtől független anyagi testekre akkor érvényes a termodinamika, ha azok tulajdonságait a termodinamikai összefüggésekkel megadva a valóságnak (azaz a kísérleti eredményeknek) megfelelő jellemzésükhöz jutunk. Műszóval azt mondhatjuk, hogy a termodinamikai leírhatóság érvényessége *a posteriori*, azaz utólag derül ki. Ez sokszor előfordul a természettudományok területén. Szokás pl. azt mondani, hogy egy adott probléma megoldására vagy jelenség leírására érvényes (vagy nem érvényes) a klasszikus mechanika. Amint a későbbiekben látni fogjuk, a termodinamika a jelenségek és anyagok rendkívül széles körét tekintve kínál érvényes leírást.

A fentiek tükrében érthető, hogy a termodinamika első axiómája éppen az egyensúlyi állapot létezését, annak fontos tulajdonságait mondja ki. Mielőtt ezt megfogalmaznánk, szűkítsük le a tárgyalt anyagi test tulajdonságait. **Egyszerű rendszernek** nevezzük a továbbiakban azokat az anyagi testeket, amelyek makroszkopikusan *homogének*, *izotrópok*, elektromosan *töltetlenek*, kémiaiilag *inertek*, térfogatukhoz (kiterjedésükhöz) képest *kicsi a felületük*, továbbá rájuk elektromos, mágneses vagy gravitációs *tér nem hat*. A későbbiekből kiderül majd, hogy ezeket a szűkítéseket feloldva bonyolultabb anyagi testek is leírhatók a termodinamika segítségével, de ez a kezdeti egyszerűsítés az axiómák megfogalmazását lényegesen megkönnyíti anélkül, hogy általánosításuk elé akadályokat gördítene. Összefoglalva a szűkítő feltételeket azt mondhatjuk, hogy

az axiómákat olyan anyagi testekre mondjuk ki, amelyek homogének és izotrópok, valamint környezetükkel kizárólag (térfogatváltozással járó) mechanikai, termikus, és kémiai kölcsönhatásokban vehetnek részt. (Fontos itt megjegyezni, hogy a kizárt kémiai reakciók ellenére lehetnek kémiai kölcsönhatások, hiszen anyagfajtáknak a környezetbe ki, vagy onnan bejutását is kémiai kölcsönhatásként értelmezzük.) Mindezek előrebocsátása után már megfogalmazhatjuk a termodinamika **első axiómáját** a következőképpen:

Léteznek olyan állapotok, amelyeket egyensúlyi állapotnak nevezünk, és amelyeket egyszerű rendszerekben makroszkopikusan egyértelműen meghatároz azok U belső energiája, V térfogata, valamint a rendszert alkotó K anyagfajta n_1, n_2, \dots, n_K anyagmennyisége.

Vizsgáljuk meg közelebbről, mit is jelent pontosan a fenti axióma. A legfontosabb következménye az, hogy az egyensúlyi állapotot K kémiai komponenst tartalmazó egyszerű rendszerekben *egyértelműen* meghatározhatjuk $K + 2$ adat segítségével. Szokás ezt úgy is fogalmazni, hogy egyszerű rendszereknek $K + 2$ szabadsági foka van. Ez azt jelenti, hogy ha az állapotot jellemző K anyagmennyiséget – az $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_K)$ anyagmennyiség-vektort –, valamint az U belső energiát¹ és a V térfogatot megadjuk, akkor (termodinamikai szempontból) mindent tudunk az adott állapotról, az $U, V, n_1, n_2, \dots, n_K$ változók függvényében egyértelműen megadható további mennyiségeket is. Ennek alapján a belső energiát, a térfogatot és az anyagmennyiségeket *állapotváltozóknak* vagy *állapotjelzőknek* is szokás nevezni. Azokat a függvényeket pedig, amelyek értékét ezek a változók egyértelműen meghatározzák, *állapotfüggvényeknek* nevezzük. A későbbiekben több ilyen függvényt ismertetünk majd.

Az 1. axiómából az is következik, hogy egy termodinamikai rendszer állapota nem függhet annak „előéletétől”, azaz attól, hogy hogyan került a rendszer az adott állapotba. Vannak olyan anyagi testek (pl. üvegek, acélok), amelyekre ez nem teljesül teljes mértékben, mivel azok nincsenek egyensúlyban. Ezekre természetesen szigorúan véve nem alkalmazhatók a termodinamika összefüggései.

Érdeemes megvizsgálni a termodinamikai egyensúlynak még egy érdekes vonatkozását. Mechanikai rendszerek egyensúlyi tulajdonságaiból tudjuk, hogy különböző feltételek mellett más és más lehet az egyensúlyi helyzet. A mechanikai egyensúly feltétele az energia minimuma. Ha egy merev test egy asztalon lévő polcon nyugalomban van, akkor az mechanikai egyensúlyt is jelent egyben. Ha ugyanezt a testet lejjebb helyezzük az asztallapra, ezzel energiája csökken, így egy

¹ A belső energia kifejezés a termodinamikai rendszer energiatartalmának arra a részére utal, amely nem tartalmazza a rendszer egészére kívülről ható kinetikus és potenciális energiát. Másképp fogalmazva a belső energia a nyugvó, térmentes rendszer energiája, amelynek sebessége és szögsebessége zérus, és nem hat rá külső erőter. Értelmezhetjük a rendszert alkotó molekulák mozgási szabadsági fokaira jutó energiaként, amiben az említett külső hatások nincsenek benne. Mivel azonban az energiaskála csak egy additív állandó erejéig meghatározott, a mikroszkopikus mozgásformáknak sem kell mindegyikét hozzászámítani a belső energiához. A magenergiákat pl. általában nem szokás beleszámítani, mivel azok a termodinamika szokásos hétköznapi alkalmazásaiban úgysem változnak meg.

„stabilisabb” egyensúlyi helyzetbe kerül. Helyezhetjük azonban az asztal alá a padlóra vagy a földre is, ahol még stabilisabb helyzetbe kerül. Ezt addig folytathatnánk, amilyen mélyre csak lejuthatunk a föld alá. Ha a szilárd test hosszúkás, akkor már az asztallapon is legalább két egyensúlyi helyzete létezik; az egyik az álló, a másik a fekvő helyzet. Nyilvánvaló, hogy a fekvő helyzet kisebb energiájú, ezért stabilisabb az álló helyzethöz. Hasonlóképpen azt mondhatjuk termodinamikai rendszerekről, hogy azok is léteznek stabilisabb és kevésbé stabilis egyensúlyi állapotban. Ha a rendszert alkotó részecskék „bejárhatják” az összes lehetséges részecskeállapotot, akkor a lehető legstabilisabb rendszer jöhet létre. Ha a részecskék korlátozva vannak az összes lehetséges állapotuk bejárásában, akkor „beszorulhat” a rendszer egy kevésbé stabilis állapotába, amit *metastabil* állapotnak nevezünk. Ilyen állapot szilárd testekben könnyebben előfordul, mint gázokban vagy folyadékokban, ahol a részecskék nem tudnak „befagyni” a szilárd test szerkezetébe, szabadabban mozoghatnak. A le nem játszódó lehetséges kémiai reakció (pl. a szobahőmérsékletű H_2 és O_2 elegyében) azonban gázokban is és folyadékokban is könnyen metastabil állapothoz vezethet. Ameddig a metastabil állapotot létrehozó feltételek érvényben maradnak, ezekre az állapotokra is alkalmazhatók a termodinamika összefüggései, így érvényes rájuk az 1. axióma is. Érdeemes megjegyezni, hogy a Földön sokkal gyakoribbak a metastabil egyensúlyok, mint a tényleg stabilisak. Gondoljuk meg, ha minden lehetséges rendszer egyensúlyba kerülne, akkor teljesen megszűnnének a szelek, elállna a vizek hullámozása, minden nukleáris és kémiai reakció lejárna, és még sorolhatnánk azokat a következményeket, amik meglehetősen unalmas földi körülményekhez vezetnének. A metastabilis egyensúlyok kialakulásában és fennmaradásában fontos szerepük van a *kényszerfeltételeknek*, amikkel a következő alfejezet foglalkozik.

2.1.1. Kényszerfeltételek és az energia mérhetősége mechanikai munka útján

Amint korábban már említettük, a termodinamikai testeket valamilyen „tartályban” helyezzük el. Ez a tartály lehet a hétköznapi életben megszokott eszköz is. Bort például – ami egy kellemes tulajdonságokkal rendelkező termodinamikai test – tarthatunk hordóban, palackban, pohárban, vagy egyéb edényzetben. Szilárd testek esetén a „tartály” gyakran virtuális, nem a hétköznapi értelemben vett zárt edényzet. Az asztallapra helyezett szilárd test ennek ellenére meghatározott „kényszerfeltételek” között található, pl. állandó nyomáson (ami az őt körülvevő levegő nyomása), vagy állandó hőmérsékleten (ha az asztallap és a környező levegő hőmérséklete is állandó). Ha a test térfogata sem változik eközben, akkor a kényszerfeltételek között szerepel az állandó térfogat is. Mindezek együttesen úgy hatnak, mintha a test egy olyan tartályban lenne, amelynek falai a megfelelő tulajdonságokkal rendelkeznek. A termodinamikában általában a 2.1. táblázatban összefoglalt faltulajdonságokat szokás megkülönböztetni, amikhez az adott tulajdonságokkal rendelkező rendszer neve is kapcsolható.

A tartály tulajdonságainak megfelelő megválasztása egyes termodinamikai problémák megoldásában sokat segíthet. A rendszer U belső energiájának változása pl. adiabatikus rendszerekben könnyen meghatározható. Tekintsünk egy U_1 belső energiájú, V_1 térfogatú és n_1 összetételű egyszerű rendszert, amely zárt, flexibilis falú és adiabatikus tartályban van. (Ilyen rendszer pl. egy hőszigetelt dugattyús hengerbe zárt gáz.) Az említett kényszerfeltételek mindössze térfogatváltozással járó kölcsönhatásra adnak lehetőséget a környezet és a rendszer között.

2.1. táblázat. Tartálytípusok és a segítségükkel megvalósítható termodinamikai rendszerek

tartály fala	a megfelelő rendszer neve
szigetelő	elszigetelt (izolált ¹)
hővezető (diatermikus ²)	diabatikus ²
hőszigetelő	adiabatikus ²
merev	merev falú
flexibilis ³	flexibilis falú
anyagáteresztő	nyitott
anyagot át nem eresztő	zárt
félíg áteresztő	félíg zárt (félíg nyitott)

A rendszer térfogatváltozásával járó munkát egyszerűen kiszámíthatjuk. A mechanikából ismert módon egyenesvonalú mozgások során végzett munka a kifejtett F erő és a megtett s út alapján

$$W = \int_{s_1}^{s_2} F ds . \quad (2.1)$$

A térfogatváltozás a háromdimenziós tér három független irányába végzett elmozdulások együttes figyelembevételével leírható úgy, hogy a (2.1) egyenletben az egydimenziós erő helyébe a háromdimenziós P nyomást írjuk, az egydimenziós elmozdulás helyébe pedig a háromdimenziós V térfogatot. Így kapjuk az ún, *térfogati munkát*, amit a továbbiakban *mechanikai munka* néven említünk. (Mechanikai munka lehet még pl. egy tengely forgatásával, egy adott tömeg emelésével,

¹ A latin *insula* = sziget szó származéka.

² A diabatikus, adiabatikus és diatermikus szavak eredete görög. A görög *διαβασις* [diabaszisz] átkelőhelyet jelent (pl. folyón), az ebből származó *διαβατικός* [diabatikusz] pedig átjárható. Utóbbiból a tagadást kifejező α - prefixummal képzett *αδιαβατικός* [adiabatikusz] azt jelenti, hogy nem átjárható. A diabatikus tehát hő számára átjárható, az adiabatikus pedig át nem járható falú rendszert jelent. A diabatikushoz hasonló jelentésű a *θερμη* [therme] = hőség szóból származó diatermikus, ami közvetlenebbül utal a hő áteresztésére. (Megjegyzendő, hogy a diabatikus és adiabatikus szavak a kvantummechanikában is használatosak, de fontos különbség, hogy ott nem a hőre, hanem egy részecskére (pl. elektronra) vonatkoznak, ami egyik esetben átjárhat két potenciálfelület között, a másik esetben pedig nem.)

³ A latin *flexibilis* szó hajlékony, rugalmas jelentésű; a *flecto* = hajlít igéből származik.

gázok gyors kiáramlásának tolóerejével kapcsolatos munka is, de ezekkel a továbbiakban nem foglalkozunk.)

A (2.1) egyenlet alapján ez könnyen belátható, ha pl. a dugattyú elmozdulására gondolunk egy A keresztmetszetű hengerben: az elmozdulás ds , az erő pedig PA . Az Ads szorzat éppen a dV térfogatnövekményt adja, ami a nyomással megszorozva a térfogati munkát eredményezi:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (2.2)$$

Az említett U_1 belső energiájú, V_1 térfogatú és n_1 összetételű egyszerű rendszert a dugattyú eltolásával V_2 térfogatú, U_2 belső energiájú és változatlanul n_1 összetételű rendszerré alakíthatjuk. (A zártság miatt az összetétel nem változhat, a térfogatváltozással járó munka viszont megváltoztatja a belső energiát is.) Mivel a változás adiabatikus körülmények között – azaz hőszigetelt rendszerben – zajlott le, ezért a belső energia csak a végzett munka hatására változhatott meg. A (2.2) egyenletben azért szerepel a mínusz előjel, mert a nyomással szemben végzett munka (összenyomás) a rendszer energiáját növeli, míg a nyomással megegyező „irányban” végzett munka azt csökkenti, mi pedig éppen a rendszer, és nem a környezet változásait akarjuk nyomonkövetni.

A fentiek miatt zárt, adiabatikus rendszerekben igaz az energiamegmaradást kifejező alábbi összefüggés:

$$\Delta_1^2 U = W_{adiabatikus} = -\int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (2.3)$$

A $\Delta_1^2 U$ jelölés a belső energia megváltozását jelenti az 1-gyel jelölt (indexelt) (U_1, V_1, n_1) állapotból a 2-vel jelölt (indexelt) (U_2, V_2, n_2) állapotba, ahol ebben a speciális esetben tudjuk, hogy $n_1 = n_2$. Alakítsuk át ugyanezt a rendszert úgy, hogy az adiabatikus fal hővezető (diatermikus) legyen, így a rendszer állapotának megváltozása során nemcsak munkavégzés, hanem hőcsere is felléphet a rendszer és környezete között. (Ezt elérhetjük pl. úgy, hogy a hengerről levesszük a hőszigetelést.) Ha az így megváltozott feltételek mellett (zárt, diatermikus és flexibilis fal) közlünk energiát a rendszerrel úgy, hogy az az (U_1, V_1, n_1) állapotból ismét az (U_2, V_2, n_2) állapotba kerül, akkor a végzett munka a (2.2) egyenlet szerint ezúttal is kiszámítható, a Q -val jelölt hőcsere pedig az 1. axióma alapján megadható:

$$Q = \Delta_1^2 U - W \quad (2.4)$$

A fenti gondolatmenet alapján megállapíthatjuk, hogy termodinamikai rendszerek belső energiájának *megváltozása* nemcsak egyértelműen *meghatározott* – amint azt az 1. axióma kimondja – hanem egyúttal adiabatikus rendszerek segítségével *meg is mérhető*. Az 1. axióma alapján általánosan azt is elmondhatjuk, hogy (zárt rendszerekben) a belső energia megváltozása megadható úgy is, mint a környezettel kicserélt hő és a rendszeren végzett munka összege:

$$\Delta U = Q + W \quad (2.5)$$

Észrevehetjük a fentiek alapján, hogy az 1. axióma egyúttal az energia megmaradását is kifejezi, beleértve ebbe annak hőátadás útján történő megváltozását is. Azt is észrevehetjük, hogy a leírtak alapján csak az energia *megváltozását* mérhetjük, abszolút értékét nem. Hasonlóképpen, mint a mechanikában, a termodinamikában sem lehetséges az energia abszolút értékének meghatározása, ezért az energiaskála zéruspontja megállapodás kérdése. Amint a későbbiekben látni fogjuk, ezt a zéruspontot közvetve, az energiából származtatható másik mennyiség, a később bevezetésre kerülő *entalpia* skálájának rögzítésével határozzuk meg (ld. 8.3. alfejezet).

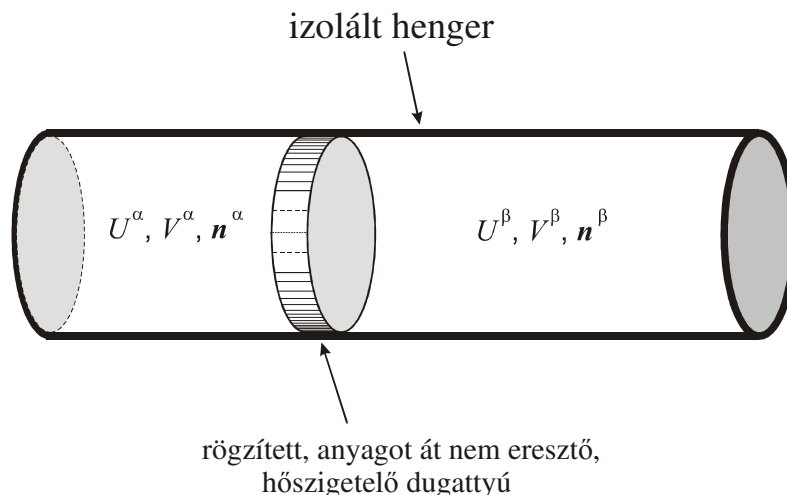
2.2. A termodinamikai egyensúly feltétele, a 2., 3. és 4. axióma

Az 1. axióma lehetővé teszi, hogy egyértelműen meghatározzuk egy adott termodinamikai rendszer egyensúlyi állapotát, ha megadjuk az arra jellemző (U, V, \mathbf{n}) állapotváltozókat. Nagyon hasznos lenne azt is tudni, hogy ha a rendszert jellemző körülmények megváltoznak, mi lesz az ennek során kialakult új egyensúlyban a rendszer állapota, azaz hogyan változnak meg az (U, V, \mathbf{n}) állapotváltozók. Egy egyensúlyi rendszer állapota úgy változhat meg, ha az azt meghatározó kényszerfeltételek megváltoznak. Tekintsük ennek egy egyszerű esetét, két részrendszerből álló egyesített rendszert. Az egyesített rendszer falán túlmenően ekkor a két részrendszer közötti fal tulajdonságai határozzák meg, mi lesz a teljes rendszer egyensúlyi állapota. Amint a későbbiekben látni lehet, ez az elrendezés a termodinamikai egyensúlyi feladatok alaptípusa; minden megváltozás hatására kialakuló új egyensúly állapotváltozóinak kiszámítása visszavezethető erre az alapproblémára.

Mielőtt a probléma megoldását bemutatnánk, vizsgáljuk meg közelebbről az (U, V, \mathbf{n}) állapotváltozók egy érdekes tulajdonságát. Ha egy két részrendszerből álló rendszert jellemző (U, V, \mathbf{n}) adatokat akarunk kiszámítani a két részrendszer állapotát egyenként meghatározó $(U^\alpha, V^\alpha, \mathbf{n}^\alpha)$ és $(U^\beta, V^\beta, \mathbf{n}^\beta)$ adatokból, akkor természetesen össze kell adni a térfogatukat, az anyagmennyiségüket, valamint az energiájukat is. Ezek az állapotjelzők tehát összeadódnak az alrendszerek felett, matematikai kifejezéssel *additívek*. A termodinamikában az ilyen mennyiségeket *extenzív mennyiségeknek* nevezzük. A probléma megoldása során tehát felhasználhatjuk, hogy a teljes rendszer $U, V, n_1, n_2, \dots, n_K$ változói egyszerűen megadhatók az α -val és β -val jelölt részrendszerek megfelelő változóinak összegeként.

Az új egyensúly kialakulásának problémáját egy konkrét rendszer példáján vizsgáljuk, amely egy zárt henger, a közepén egy dugattyúval (ld. 2.1. ábra). A dugattyú választja el egymástól a két részrendszert. A teljes rendszer (a henger) legyen anyagot át nem eresztő, merev falú és hőszigetelt (adiabatikus). Az α -val és β -val jelölt két „térfél” közötti dugattyú legyen kezdetben ugyancsak anyagot át nem eresztő, merev (azaz a henger belsejében rögzített helyzetű) és hőszigetelő. Jelöljük az így kialakult egyensúlyt egyértelműen jellemző állapotváltozókat rendre U^α -val, V^α -val és \mathbf{n}^α -val,

valamint U^β -val, V^β -val és n^β -val. Hogyan változhat meg ez az egyensúly a dugattyú képviselte kényszerfeltételek megváltozásával? Megszüntette a dugattyú rögzítését (a merevséget flexibilitásra változtatva), az elmozdulhat valamelyik irányba. Ez persze térfogatváltozással jár, ami az U^α és U^β belső energia megváltozását vonja maga után. Megszüntette a dugattyú hőszigetelését (az adiabatikus falat diatermikusra változtatva), azon át hőáram indulhat az új egyensúly beálltáig, ami szintén megváltoztatja a két részrendszer belső energiáját. Ha lyukat fúrunk a dugattyúba (a zártságot nyitottságra változtatva), azon a kémiai komponensek mindegyike szabadon átáramolhat. Ki lehet cserélni a dugattyú teljesen zárt középső részét félig átteresztő membránra is, amely egyes kémiai komponenseket áttereszt, másokat nem. Ezek a változások is az U^α és U^β megváltozásával járnak. Mivel azonban a teljes rendszer (a henger) zárt, merev falú és hőszigetelt, azaz a 2.1. táblázat szóhasználatával *izolált*, ezért a teljes rendszer energiája a felsorolt változások közben nem változhat meg.



2.1. ábra. Két részrendszerből álló termodinamikai rendszer leírásához használt változók.

Amint ismeretes, a mechanikai egyensúly feltétele az energia minimuma. Ez a feltétel jól alkalmazható egyensúlyok számítására elektromos vagy mágneses kölcsönhatások esetén is. Gondoljuk meg azt is, hogy ha az energia helyett annak -1 -szeresével foglalmoznánk meg a feltételt, akkor maximum jellemezné az egyensúlyt. A termodinamikai egyensúly feltétele is megfogalmazható extrémum segítségével. Pontosan erről szól **a termodinamika második axiómája**:

Létezik az extenzív paramétereknek egy entrópiának nevezett, S -sel jelölt függvénye, amely minden egyensúlyi állapotra értelmezhető. Egy izolált összetett rendszerben adott belső kényszerfeltétel hiányában az extenzív változók olyan egyensúlyi értékeket vesznek fel, amelyek maximalizálják az entrópiát az összes lehetséges olyan egyensúlyi rendszer felett, amelyben az adott belső kényszerfeltétel fennáll.

2.2.1. Az entrópiafüggvény tulajdonságai

Tekintsük át, mit jelent a 2. axióma az entrópiafüggvény tulajdonságaira nézve. Az első fontos tulajdonság, hogy az S függvény is *csak egyensúlyi állapotokra* értelmezhető, így használatának csak termodinamikai rendszerekben van értelme. A maximum-elv jelentése pedig a következő. Adott kényszerfeltétel hiányában a rendszernek igen sok állapota *elképzelhető*, amelyeket a kényszerfeltétel megtartása mellett meg is tudunk valósítani. Ha pl. az anyagot át nem eresztő, adiabatikus dugattyú elmozdulásával megvalósítható állapotokat tekintjük, azokból olyan sok különböző hozható létre, ahány különböző helyen le tudjuk rögzíteni a dugattyút. (Mivel a dugattyú helyzete folytonos változó, *elvileg* végtelen sok különböző helyzetben rögzíthetjük. A gyakorlatban természetesen csak véges kis elmozdításokat tudunk megvalósítani, de azokból is nagyon sok lehet.) Minden helyzethez az $U, V, n_1, n_2, \dots, n_K$ változók meghatározott értéke tartozik, amelyekből kiszámítható az entrópiafüggvény értéke. A kényszerfeltétel teljes megszüntetése (esetünkben a dugattyú szabad mozgása) esetén pontosan az az állapot valósul meg, amelynek a sok-sok állapot közül a legnagyobb az entrópiája.

A 2. axióma nagyon értékes tulajdonságokkal ruházta fel az entrópiafüggvényt. Ha azt ismerjük, akkor bármely kiindulási állapot ismeretében az adott rendszer tetszőleges egyensúlyi állapotát meghatározó állapotváltozó-értékek kiszámíthatók. Azt mondhatjuk ezért, hogy az entrópiafüggvény a rendszerről minden szükséges termodinamikai ismeretet magában foglal. Szokás ezért a függvényt megadó

$$S = S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (2.6)$$

egyenletet *alapegyenletnek* vagy *fundamentális egyenletnek* nevezni. Fontos megjegyezni, hogy az entrópiafüggvény konkrét alakja természetesen anyagonként általában különböző, csak ritkán lehet találni szélesebb érvényességi körű, általános entrópiafüggvényt. A gyakorlatban létező anyagokra legtöbbször nem is adható meg zárt alakban egy ilyen függvény, ehelyett annak értékeit a változók különböző értékeinél táblázatosan szokás megadni.

Az entrópiafüggvény további tulajdonságait két másik axióma mondja ki. A **harmadik axióma** a következő:

Egy összetett rendszer entrópiája additív a rendszer részei fölött. Az entrópia folytonos, differenciálható, és a belső energiának szigorúan monoton növekvő függvénye.

A 3. axiómából az entrópiafüggvénynek igen sok tulajdonsága következik. Az additivitás azt jelenti, hogy az entrópia extenzív mennyiség. Mivel az entrópiafüggvény változói is extenzívek, ezért ha egy adott rendszer egy (gondolatban) elkülönített részének V térfogatát λ -szorosára kell növelni, hogy a teljes rendszer λV térfogatát megkapjuk, akkor annak $S, U, n_1, n_2, \dots, n_K$ változói a teljes rendszer λV térfogatában ugyancsak λ -szorosra nőnek:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_K) = \lambda S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (2.7)$$

A matematikában az ilyen tulajdonságú függvényeket *homogén elsőfokú* függvényeknek nevezik, amelyeknek érdekes tulajdonságait később majd kihasználjuk. Van egy speciális λ érték, aminek kiemelt jelentősége van a termodinamikában. Az n_1, n_2, \dots, n_K anyagmennyiségek összegét – a rendszer összes anyagmennyiségét – jelöljük n -nel. Az ezzel elosztott extenzív mennyiségeket a megfelelő *moláris mennyiségeknek* nevezzük, és a mennyiségeket jelölő nagy latin betűk *kisbetűs változatával* jelöljük. Kivétel ez alól az eleve kisbetűs n_i anyagmennyiség, amelynek moláris értékét *móltörtnek* nevezzük, és x_i -vel jelöljük:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^K n_j} = \frac{n_i}{n} \quad (2.8)$$

A (2.7) egyenletet a $\lambda = 1/n$ faktorial felírva így az

$$S(U/n, V/n, n_1/n, n_2/n, \dots, n_K/n) = S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K)/n \quad (2.9)$$

transzformációhoz jutunk, ami a moláris mennyiségekkel megadható $s(u, v, x_1, x_2, \dots, x_K)$ *moláris entrópiafüggvény* definíciója. Ennek $u, v, x_1, x_2, \dots, x_K$ változói azonban már nem függetlenek egymástól, hiszen a (2.8) egyenlet értelmében érvényes a móltörtök között a

$$\sum_{i=1}^K x_i = 1 \quad (2.10)$$

összefüggés. A moláris mennyiségekkel megadott entrópiafüggvénynek tehát eggyel kevesebb – azaz $K + 1$ számú – szabadsági foka van. Ez érthető is, hiszen a moláris mennyiségek ismeretében nem tudjuk megmondani a rendszer teljes kiterjedését, azt külön meg kell adni, ami éppen a hiányzó szabadsági fok terhére történhet. A moláris mennyiségek ezért nem extenzívek; az azoktól való megkülönböztetést elnevezésükben is kifejezzük: *intenzív mennyiségeknek* nevezzük őket. Az $s(u, v, x_1, x_2, \dots, x_K)$ intenzív moláris entrópiafüggvényt megadó

$$s = s(u, v, x_1, x_2, \dots, x_K) \quad (2.11)$$

egyenlet tehát a rendszer méretétől (kiterjedésétől) eltekintve minden termodinamikai információt tartalmaz a rendszerről, ezért a (2.11) egyenletet *entrópia-alapú intenzív fundamentális egyenletnek* nevezzük. Fontos megjegyezni, hogy a (2.7) egyenletet moláris mennyiségekre alkalmazva nem meglepő módon azt kapjuk, hogy azok extenzív változóiknak egy λ faktorial történő transzformációja során változatlanok maradnak:

$$s(\lambda U, \lambda V, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_K) = s(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (2.12)$$

A jobb oldalon az s előtt elképzelhetünk egy egységnyi faktort λ^0 alakban, aminek alapján a fenti tulajdonságú függvényt *homogén nulladfokú* függvénynek nevezzük.

Mivel az entrópia az energiának szigorúan monoton függvénye, ami differenciálható és folytonos, ezért az entrópiafüggvényt invertálhatjuk, így hozzájutunk az

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (2.13)$$

energiafüggvényhez. Természetesen az energiafüggvény ugyanígy invertálható, így belőle előállítható az entrópiafüggvény. Ezért az $U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$ energiafüggvény megadása egyenértékű az $S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$ függvény megadásával, amiről pedig tudjuk, hogy segítségével a rendszer minden egyensúlyi állapota megadható. Következésképpen a (2.13) is egy fundamentális egyenlet, amit megkülönböztetésül az *entrópia-alapú* korábbi változattól, *energia-alapú* fundamentális egyenletnek nevezünk.

A 3. axióma kimondja, hogy az entrópia az energia szigorúan monoton növekvő függvénye. A függvények matematikai tulajdonságaiból az is következik, hogy annak inverze, az energiafüggvény is szigorúan monoton növekvő függvénye az entrópiának. A megfelelő deriváltakkal kifejezve ez a következőket jelenti:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} > 0 \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}} > 0 \quad (2.14)$$

Amint a későbbiekből kiderül, a $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}$ derivált a hőmérséklettel azonosítható. A 3. axióma tehát egyúttal azt is rögzíti, hogy a hőmérséklet csak pozitív lehet. A **negyedik axióma** – egyben az utolsó – éppen ezzel a deriválttal kapcsolatos.

Bármely rendszer entrópiája zérus abban az állapotában, amelyben a $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}$ derivált értéke zérus.

A későbbi értelmezés alapján tehát ez azt jelenti, hogy zérus hőmérsékleten bármely egyensúlyi rendszer entrópiája zérus. (Hogy ez nem mindig teljesül, annak gyakorlati okai vannak, amelyekkel a statisztikus termodinamika fejezetben foglalkozunk.) Érdemes ezzel kapcsolatban megjegyezni, hogy eszerint az entrópia skálájának zérus pontja egyértelműen meghatározott, akár csak a V térfogaté vagy az n_1, n_2, \dots, n_K anyagmennyiségeké. Az eddig említett mennyiségek közül ez alól csak a belső energia kivétel, amelynek skálája nem meghatározott. Az energiának ez már a mechanikában is megismert tulajdonsága. Annak zérus pontját ezért mindig önkényesen, valamilyen megállapodás alapján szokás rögzíteni. Azt az állapotot, amelyben az energia értékét önkényesen zérusnak tekintjük, *referenciaállapotnak* szokás nevezni.

2.2.2. A differenciális fundamentális egyenlet tulajdonságai

A fundamentális egyenletek differenciális alakját *differenciális fundamentális egyenletnek* szokás nevezni. Tekintsük pl. a (2.13) energia-alapú fundamentális egyenletet, és vegyük mindkét oldalának differenciálját. Ezzel a művelettel az ismert módon a jobb oldalon megadjuk a bal oldalon szereplő dU teljes differenciált az $S, V, n_1, n_2, \dots, n_K$ változók infinitezimális növekményeinek függvényében:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.15)$$

A parciális deriváltak indexeiben az egyértelműség kedvéért feltüntetjük a függvény többi változóját is, amely a deriválás szempontjából állandó. A rövidség kedvéért itt is használjuk az $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_K)$ anyagmennyiség-vektort. Az U függvény n_i komponensek szerinti deriváltjának indexében az $n_{j \neq i}$ azt fejezi ki, hogy a változók között nem soroljuk fel az n_i -t, amely szerint parciálisan deriváljuk a függvényt. (A továbbiakban is ezt a jelölésmódot alkalmazzuk.)

Vizsgáljuk meg az egyenlet jobb oldalán szereplő tagok jelentését. Mivel mindegyik az energia növekményéhez járul hozzá, ezért energiadimenziójúnak kell lenniük. A

$$(dU)_{V,n} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS \quad (2.16)$$

azt a parciális energianövekményt jelenti, ami a térfogat és az összetétel változatlanlansága mellett, azaz zárt, merev falú, de diatermikus rendszerben bekövetkezik. Egyszerű rendszerekben ez az energiaváltozás csak hő hatására következhet be, a $(dU)_{V,n}$ tehát éppen a *környezettől felvett hő*. Hasonlóképpen a

$$(dU)_{S,n} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV \quad (2.17)$$

kifejezés a térfogatváltozás hatására bekövetkező energianövekmény, ami éppen a *térfogati munka*. Az entrópia és a térfogat állandósága mellett minden egyes anyagfajta mennyiségének megváltozása a megfelelő dn_i -vel arányos energiajárulék. Ezt a kémiai összetétel megváltozásával kapcsolatos energiajárulékot *kémiai munkának* vagy *kémiai energiának* nevezzük. Érdekes tulajdonsága ennek az energianövekménynek, hogy anyagfajtánként kell kiszámítani, és az összes növekmény összeadni:

$$(dU)_{S,V} = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.18)$$

Vegyük szemügyre közelebbről a fenti három egyenletben szereplő parciális deriváltakat. Mindenekelőtt látható, hogy mindegyik extenzív mennyiségek hányadosa. Ezek az entrópiára,

térfogatra, vagy anyagmennyiségre vonatkoztatott hányadosok – hasonlóan a korábban bevezetett moláris mennyiségekhez – intenzív mennyiségek. Ezek közül a (2.2) és a (2.17) egyenletek összehasonlítása alapján világos, hogy az $U(S, V, \mathbf{n})$ energiafüggvény térfogat szerinti deriváltja a P nyomás -1 -szerese, azaz

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \mathbf{n}} \equiv -P \quad (2.19)$$

Az $U(S, V, \mathbf{n})$ energiafüggvény entrópia szerinti deriváltja olyan intenzív mennyiség, amely az entrópia növekményével megszorozva éppen az (egyensúlyi) rendszernek átadott hőt eredményezi. A későbbiekben belátjuk majd, hogy ez a mennyiség a *hőmérséklet*, mivel minden kívánalomnak eleget tesz majd, amit a hőmérséklettől elvárunk:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \mathbf{n}} \equiv T \quad (2.20)$$

(Azt mindenesetre máris tudjuk, hogy T intenzív mennyiség.)

Az $U(S, V, \mathbf{n})$ energiafüggvény anyagmennyiségek szerinti deriváltjáról eddig semmit nem tudunk, csak annyit, hogy a kémiai energia meghatározásához van köze. Nevezzük el ezt a mennyiséget ezért *kémiai potenciálnak*, jelöljük μ_i -vel, és derítsük ki a tulajdonságait a későbbiekben:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} \equiv \mu_i \quad (2.21)$$

Felhasználva a (2.19) – (2.21) egyenletekben azonosított parciális deriváltakat, a (2.15) egyenletet a formálisan egyszerűbb

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (2.22)$$

alakban írhatjuk fel. Természetesen ez is az energia-alapú differenciális fundamentális egyenlet egy lehetséges alakja. Amint a (2.15) egyenlet alapján magától értetődik, az abban szereplő parciális deriváltak ugyanazon változók függvényei, mint maga az $U(S, V, \mathbf{n})$ energiafüggvény. Ebből következik, hogy a (2.15) egyenlet intenzív mennyiségei is az S, V, \mathbf{n} változók függvényei:

$$T = T(S, V, \mathbf{n}) \quad (2.23)$$

$$P = P(S, V, \mathbf{n}) \quad (2.24)$$

$$\mu_i = \mu_i(S, V, \mathbf{n}) \quad (2.25)$$

Mivel T , P és a μ_i -k is intenzív mennyiségek, ezért a (2.23) – (2.25) egyenletekkel megadott függvények természetesen *homogén nulladfokú* függvények. Az őket megadó (2.23) – (2.25) egyenleteket *állapotegyenleteknek* nevezzük.

A fentiek alapján – a (2.22) egyenlet „átrendezésével” – könnyen felírhatjuk a (2.6) entrópia-alapú fundamentális egyenlet differenciális alakját is:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (2.26)$$

Fontos megjegyezni, hogy a (2.26) entrópia-alapú differenciális fundamentális egyenletben szereplő intenzív mennyiségek a (2.22) egyenlettől eltérő függvényeket jelentenek, hiszen azoknak már a változóik is különbözőek. Ezek az intenzív mennyiségeket megadó függvények az *entrópia-alapú* állapotegyenletek:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T}(U, V, \mathbf{n}) \quad (2.27)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{P}{T}(U, V, \mathbf{n}) \quad (2.28)$$

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i}{T}(U, V, \mathbf{n}) \quad (2.29)$$

2.2.3. A hőmérséklet és az entrópia skálája

Az eddigiek során előfordult változók közül a belső energia, a térfogat, az anyagmennyiség és a nyomás használatos skálái és egységei korábbi – mechanikai és kémiai – tanulmányok alapján már ismertek. A kémiai potenciál skálája és mértékegysége az azt definiáló (2.21) egyenlet alapján könnyen adódik: anyagmennyiségre vonatkoztatott energiaként értelmezve azt J/mol egységben mérhetjük, zéruspontja pedig megfelel az energia önkényesen megválasztott zéruspontjának.

Az entrópia és a hőmérséklet definíciója egymással összefügg, így összefügg azok skálájának, illetve mértékegységének megválasztása is. A hőmérséklet mérésére már a termodinamika kialakulása előtt is használtak különböző empirikus hőmérsékleti skálákat, amelyeket jobbra folyadékok hőtágulásának segítségével határoztak meg. Ezen empirikus skálák közül kettő maradt fenn, amelyek napjainkban is széles körben használatosak. Európában és Ázsia nagy részén a Celsius-féle¹ hőmérsékletskála használatos, amelynek egysége a Celsius fok, rövidítve °C. Zérus pontja a tiszta víz fagyáspontja, 100 °C pedig annak forráspontja atmoszférikus nyomáson. Észak-Amerikában és több más országban a Fahrenheit-féle² hőmérsékletskála használatos, amelynek egysége a Fahrenheit fok, rövidítve °F. Ennek zérus pontja a szilárd konyhasót és jeget is tartalmazó telített vizes oldat egyensúlyi hőmérséklete, 100 °F pedig a tehén végbélben mérhető testhőmérséklete. (A két rögzített hőmérséklet eredetére több változat is él a tudománytörténeti hagyományokban.) A két skála közti átszámításhoz a Fahrenheit skálán megadott hőmérsékletből ki kell vonni 32-t, majd az eredményt el kell osztani 1,8-del. Így pl. a víz fagyáspontja 32 °F,

¹ Anders Celsius (1701-1744) svéd csillagász javaslatára terjedt el a később róla elnevezett skála használata.

² Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736) német fizikus 1724-ben javasolta a később róla elnevezett skálát.

forráspontja pedig 212 °F. A szobahőmérséklet 70 °F közelében van, a normális testhőmérséklet pedig kb. 98 °F.

Amint látható, egyik hőmérsékletskála sem felel meg a termodinamikai axiómák támasztotta feltételeknek. A harmadik axióma értelmében a hőmérséklet nem lehet negatív, a negyedik axióma szerint pedig zéruspontja meghatározott. Ennek megfelelően skálájának meghatározásához elegendő egyetlen hőmérsékleti érték rögzítése. A hőmérséklet SI mértékegységét a korábbi Kelvin-skála¹ alapján rögzítették, amely szerint a víz hármaspontja (ahol tiszta víz, jég és vízgőz van egymással egyensúlyban) pontosan 273,16 kelvin, a skála osztásrésze pedig éppen megegyezik a Celsius skáláéval. A Kelvin-skála egységét mindössze egy K-val rövidítjük, nem szerepel benne a fokot jelölő °. Mivel a Celsius skálán a hármaspont hőmérséklete 0,01 °C, ezért a hőmérséklet SI egységben kifejezett értékét úgy kapjuk, hogy a °C-ban megadott hőmérséklet számértékéhez hozzáadunk 273,15-öt:

$$T (\text{K}) = t (^\circ\text{C}) + 273,15 \quad (2.30)$$

Az entrópia mértékegységét már csak az energia és a hőmérséklet egységétől függően határozhatjuk meg, mivel tudjuk, hogy a TS szorzatnak energiát kell adnia. A később tárgyalandó statisztikus termodinamika eredményei alapján az entrópia dimenziómentes szám. Ennek az a következménye, hogy az energia és a hőmérséklet azonos dimenziójúak, legfeljebb skálájukban különbözhetnek egymástól. A megfelelő egységek hányadosa a kelvin és a joule aránya, $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, amit *Boltzmann állandónak* nevezünk. Következésképpen az entrópia egysége is J/K. Mivel a hőmérséklet intenzív, az entrópia pedig extenzív mennyiség, ezért a Boltzmann állandóval kifejezett egyenértéket még meg kell szorozni a részecskék számával ahhoz, hogy az extenzív entrópiát kapjuk. A részecskeszám ugyancsak dimenziómentes, így nem változtat a mértékegységen. Helyette azonban az anyagmennyiséget szokás használni, ami valamennyire komplikálja a viszonyokat. Az anyagmennyiség SI mértékegységének bevezetése az entrópia mértékegységét változatlanul hagyta, hiszen a részecskeszámot mindössze egy számosságot kifejező konstans osztóval változtatja meg; a részecskék darabszáma helyett annak $6,022 \times 10^{23}$ -nal elosztott értékét jelenti. Mivel azonban ezt a számosságot kifejező állandót önálló SI egységként vezették be, ezért a hőmérséklet és az energia közötti arányosságra is célszerű az *egy móltra vonatkoztatott* arányossági tényező alkalmazása. Az anyagmennyiség egységét az *Avogadro állandó* segítségével lehet könnyen megfogalmazni, ami $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Ennek felhasználásával az arányossági tényező éppen $R = k_B N_A = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a hőmérséklet és a moláris entrópia hányadosa. A fentiekből következően a $k_B T$ részecskeenergiát, az RT pedig moláris energiát jelent.

¹ William Thomson – nemesi rangra emelése után Lord Kelvin – (1824-1907) brit fizikus. Jelentős eredményei voltak a termodinamika fejlődésében.

2.2.4. A fundamentális egyenlet és az állapotegyenletek kapcsolata

Érdekes megvizsgálni a (2.23)–(2.25) egyenletek viszonyát a (2.15) fundamentális egyenlethez. Ezek mindegyike a fundamentális egyenletben szereplő deriváltak egyikét adja csak meg. Ahhoz, hogy a teljes fundamentális egyenletet előállítsuk, eszerint $K + 2$ deriváltra van szükségünk. Az állapotegyenleteket leggyakrabban mérési adatok alapján határozzák meg. A különböző állapotegyenletek ismeretében azután felépíthető a fundamentális egyenlet.

Az állapotegyenletek azonban nem függetlenek egymástól. Ezt a homogén elsőfokú függvények egy fontos tulajdonsága alapján könnyen beláthatjuk. Ha $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ homogén elsőfokú függvénye az x_1, x_2, \dots, x_n változóknak, akkor érvényes rá Euler tétele¹:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} x_i \quad (2.31)$$

Alkalmazzuk ezt az $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$ függvényre, amely ugyancsak homogén elsőfokú:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} V + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} n_i \quad (2.32)$$

Írjuk át ezt az egyenletet a korábban azonosított parciális deriváltakkal

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i \quad (2.33)$$

alakba. Ezt az egyenletet szokás (az energiára vonatkozó) *Euler összefüggésnek* nevezni. Írjuk fel a (2.33) egyenlet differenciális alakját, kifejtve a tagonkénti szorzatok differenciáljait:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i \quad (2.34)$$

Vonjuk ki ebből a (2.22) egyenletben megismert alábbi egyenletet:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (2.35)$$

A bal oldalon zérust kapunk eredményül, a jobb oldalon pedig extenzív mennyiségek és intenzív mennyiségek növekményeinek szorzatai maradnak. Az oldalakat felcserélve az

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i = 0 \quad (2.36)$$

¹ Leonhard Euler (1707-1783) svájci matematikus és fizikus, aki alkotó tevékenységét főleg Szentpéterváron végezte. Jelentős eredmények kapcsolódnak nevéhez mind a matematikában, mind a fizikában, amik között a homogén függvényekre vonatkozó tételek a „szerényebbek” közé tartoznak.

Gibbs-Duhem egyenlethez jutunk¹. Az egyenlet azt fejezi ki, hogy a T , P és $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_K$ intenzív változók egymástól nem függetlenek, érvényes rájuk a Gibbs-Duhem egyenlet előírta kényszerfeltétel. A (2.36) egyenlet is azt fejezi ki, hogy ha egy termodinamikai rendszert csak az intenzív változókkal jellemzünk, akkor nem $K + 2$, hanem csak $K + 1$ szabadsági fokra van szükségünk ehhez. Az egyenlet azonban kvantitatív összefüggés is egyben, és segítségével pl. $K + 1$ állapotegyenlet ismeretében *kiszámítható* a hiányzó állapotegyenlet.

A fentiek alapján könnyen felírhatjuk a (2.6) entrópia-alapú fundamentális egyenletből származtatható *entrópia-alapú Euler összefüggést*:

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T}n_i \quad (2.37)$$

Hasonlóképpen felírható az *entrópia-alapú Gibbs-Duhem egyenlet* is:

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{i=1}^K n_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = 0 \quad (2.38)$$

2.2.5. Az ideális gáz fundamentális egyenlete

Az eddigiek alapján a mérésekkel meghatározott állapotegyenletekből fel tudjuk építeni a fundamentális egyenletet. Az alábbiakban ezt egy egyszerű, de a gyakorlatban is sokszor alkalmazott rendszer, az *ideális gáz* példáján mutatjuk be. Ez egy olyan idealizált rendszer, amelyre szigorúan érvényesnek tekintjük a nem túl nagy nyomású és nem túl kis hőmérsékletű gázokra a mérések alapján jó közelítéssel érvényes összefüggéseket. A 17., ill.18. század óta ismert Boyle-Mariotte², valamint a Gay-Lussac³ és az Avogadro⁴ törvényről később kimutatták, hogy azok szigorú érvényességének feltétele, hogy *a molekulák egymástól függetlenek legyenek, azaz – rugalmas ütközéseiken túlmenően – ne legyen közöttük semmilyen kölcsönhatás, továbbá kiterjedésük olyan kicsi legyen, amely elhanyagolható a gáz térfogatához képest. Ezek a feltételek annál jobb közelítéssel teljesülnek, minél kisebb a gáz nyomása, és minél nagyobb a hőmérséklete.*

Az egyik állapotegyenletet gyakran a következő furcsa alakban szokás megadni, amivel eddigi tanulmányai során feltehetően mindenki találkozott:

¹ Josiah Willard Gibbs (1839-1903) amerikai fizikus. Az egyik első amerikai tudós, aki egyetemi tanulmányait kizárólag amerikai egyetemeken végezte. Jelentős termodinamikai munkássága kiterjedt a fázisegyensúlyok és felületi egyensúlyok vizsgálatára is. Ő dolgozta ki a statisztikus termodinamika ma is használatos alapjait.

Pierre Maurice Marie Duhem (1865-1916) francia fizikus, matematikus és tudományfilozófus. 10 kötetes tudománytörténetében egyik első cáfolata olvasható annak, hogy a középkor „sötét” lett volna. A „hő elméletéről” 1895-ben írott könyvében tárgyalja a később részben róla elnevezett összefüggést.

² Robert Boyle (1627-1691) ír fizikus és kémikus, Edmé Mariotte (kb. 1620-1684) francia fizikus. Egymástól függetlenül fedezték fel a gázok összenyomhatóságára állandó hőmérsékleten érvényes, róluk elnevezett törvényt. (Angol szövegekben gyakran csak Boyle törvényként említik.)

³ Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850) francia fizikus és kémikus. Ő ismerte fel a gázok hőtágulásának általános törvényét, valamint gázelegekben a komponensek független viselkedését.

⁴ Amadeo Avogadro, Quaregna grófja (1776-1856) olasz kémikus. Ő fogalmazta meg azt a hipotézist, hogy azonos nyomáson és hőmérsékleten a gázok azonos térfogatában azonos számú molekula van.

$$PV = nRT \quad (2.39)$$

Ez az ún. *mechanikus állapotegyenlet*, amely alkalmas pl. a térfogati munka számítására. Egy másik állapotegyenlet, amely korábbi hőtani tanulmányainkból lehet ismerős, a *termikus állapotegyenlet*:

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad (2.40)$$

(Ez az alakja *egyatomos* gázokra vonatkozik. Több atomból álló részecskék esetében a szorzótényező $3/2$ -nél nagyobb.) Először el kell dönteni, hogy melyik fundamentális egyenlet állapotegyenletei ezek. A (2.13) energia-alapú fundamentális egyenlet változói az S entrópia, a V térfogat, valamint az n összetétel. (Mivel az ideális gáztörvény idézett állapotegyenletei egykomponensű gázra vonatkoznak, az n vektor helyett a továbbiakban használjuk a tiszta komponens anyagmennyiségét megadó n skalár változót.) Látható, hogy a (2.40) állapotegyenletben az intenzív T változó mellett szerepel az U belső energia is, ami az entrópiafüggvény változója. A (2.39) egyenletben pedig két intenzív mennyiség, a P és a T is szerepel. Mindezek alapján a két állapotegyenlet csak az entrópia-alapú fundamentális egyenlethez tartozhat. Ennek alapján célszerű átírni őket a (2.28) és a (2.27) egyenleteknek megfelelő

$$\frac{P}{T} = R \frac{n}{V} \quad (2.41)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} R \frac{n}{U} \quad (2.42)$$

alakba. Észrevehetjük, hogy P/T csak V -től és n -től függ, U -tól nem, $1/T$ pedig csak U -tól és n -től függ, V -tól nem. Mindkét függvényben megjelenik n egy tört számlálójában. Tudjuk, hogy az n -nel való osztás moláris mennyiségeket eredményez, így a számlálóban n -t tartalmazó törtek helyébe a megfelelő moláris mennyiségek reciprokát írhatjuk:

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v} \quad (2.43)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{R}{u} \quad (2.44)$$

Az így kapott állapotegyenletek alapján már könnyen felépíthetjük a fundamentális egyenletet. Ha az extenzív fundamentális egyenlet szeretnénk megkapni, ahhoz még szükség van a tiszta (egykomponensű) ideális gáz harmadik állapotegyenletére, amely a μ/T függvényt adja meg. Tudjuk azonban, hogy a (2.38) Gibbs-Duhem egyenlet felhasználásával ezt a függvényt már kiszámíthatjuk. Ha az anyagmennyiséggel elosztott (2.38) egyenletet átrendezzük, akkor az alábbi differenciálegyenlethez jutunk:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right) \quad (2.45)$$

Írjuk be a láncszabály alkalmazásával kifejezhető $d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{du} du$, illetve $d\left(\frac{P}{T}\right) = \frac{d\left(\frac{P}{T}\right)}{dv} dv$ differenciálokat a fenti egyenletbe, a megfelelő deriváltak helyébe pedig írjuk be a (2.44) és (2.43) egyenletekkel megadott függvények deriváltjait:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u\left(-\frac{3}{2}\frac{R}{u^2}\right)du + v\left(-\frac{R}{v^2}\right)dv = -\frac{3}{2}\frac{R}{u}du - \frac{R}{v}dv \quad (2.46)$$

Ennek az egyenletnek az integrálásával kapjuk a keresett μ/T függvényt. Mivel a jobb oldalon az első tag csak az u függvénye, v -től nem függ, a második tag pedig csak a v függvénye, u -tól nem függ, ezért integráláskor az első tagot elegendő csak u szerint, a másodikat pedig csak v szerint integrálni:

$$\int_{u_0, v_0}^{u_1, v_1} d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{3}{2}R \int_{u_0, v_0}^{u_1, v_0} \frac{1}{u} du - R \int_{u_1, v_0}^{u_1, v_1} \frac{1}{v} dv \quad (2.47)$$

Az integrálásokat elvégezve az alábbi állapotegyenletet kapjuk:

$$\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 - \frac{3}{2}R \ln \frac{u}{u_0} - R \ln \frac{v}{v_0} \quad (2.48)$$

A $\left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = \frac{\mu}{T}(u_0, v_0)$ integrációs állandó a $\frac{\mu}{T}$ függvény értéke a változók u_0 , v_0 értékeinek megfelelő referencia-állapotban.

Miután mindhárom állapotegyenletünk rendelkezésre áll, a megfelelő deriváltak kifejezését a (2.37) Euler összefüggésbe helyettesítve kiszámíthatjuk az ideális gáz fundamentális egyenletét:

$$S = \frac{3}{2}Rn + Rn - n\left(\frac{\mu}{T}\right)_0 + nR \left[\frac{3}{2} \ln \frac{u}{u_0} + \ln \frac{v}{v_0} \right] \quad (2.49)$$

Használjuk ki, hogy $\frac{u}{u_0} = \frac{U}{U_0} \frac{n_0}{n}$, illetve $\frac{v}{v_0} = \frac{V}{V_0} \frac{n_0}{n}$, továbbá rendezzük át a jobb oldalt kiemelések segítségével:

$$S = \frac{5}{2}Rn - n\left(\frac{\mu}{T}\right)_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{n}{n_0}\right)^{-\frac{5}{2}} \right] \quad (2.50)$$

A fenti eredmény az S függvényt adja meg, ezért nem célszerű abban a μ kémiai potenciál referenciaállapotbeli értékét megadni, célszerűbb, ha ehelyett magának az S függvénynek a referenciaállapotbeli értéke szerepel az egyenletben. Legyen ez az érték

$$S_0 = S_0(U_0, V_0, n_0) = \frac{5}{2} R n_0 - n_0 \left(\frac{\mu}{T} \right)_0, \quad (2.51)$$

amit az S függvény fenti kifejezésébe helyettesítve megkapjuk az ideális gáz kompakt alakú fundamentális egyenletét:

$$S = \frac{n}{n_0} S_0 + n R \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{n}{n_0} \right)^{-\frac{5}{2}} \right] \quad (2.52)$$

A kapott függvényt ideális gázok bármilyen állapotváltozása után kialakuló egyensúlyi állapot meghatározására használhatjuk.

Érdekes megvizsgálni, hogyan juthatunk közvetlenül az intenzív fundamentális egyenlethez. Ez természetesen elvégezhető úgy is, hogy a (2.52) egyenletben minden extenzív változót (azaz U -t, V -t és n -t is) elosztjuk n -nel, illetve a referenciaállapotbeli értékeiket n_0 -val. Tanulságos azonban a közvetlen előállítás is, hiszen ahhoz nem kell mindhárom állapotegyenlet, elegendő kettő is. Az entrópia-alapú intenzív differenciális állapotegyenletben csak két tag marad meg, hiszen tiszta anyag moláris entrópiája nem függ az anyagmennyiségtől:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \quad (2.53)$$

Behelyettesítve ebbe a (2.44) és (2.43) egyenletekkel megadott állapotfüggvényeket, valamint alkalmazva a korábban is használt láncszabályt a differenciálásra és elvégezve az integrálást, könnyen eljutunk ideális gázok intenzív fundamentális egyenletéhez:

$$s = s_0 + \frac{3}{2} R \ln u + R \ln v, \quad (2.54)$$

ahol a korábbiakhoz hasonlóan

$$s_0 = \frac{3}{2} R \ln \frac{1}{u_0} + R \ln \frac{1}{v_0} \quad (2.55)$$

Érdemes megjegyezni, hogy ideális gázok entrópiájának sem a (2.52) kifejezés szerinti, sem a fenti függvénye nem teljesíti a termodinamika negyedik axiómájában megkövetelt feltételt, ami előírja, hogy az entrópia értéke zérus legyen $T = 0$ hőmérsékleten. Ez összhangban van azzal a korábban említett körülménnyel, hogy az ideális gáz közelítés kis hőmérsékleteken nem alkalmazható. Azt is érdemes ismételtten hangsúlyozni, hogy a (2.40) egyenletben szereplő $3/2 R$ szorzótényező csak *egyatomos* ideális gázok esetén használható. Ha a gázmolekula szerkezete ennél bonyolultabb, akkor a szorzótényező értéke ennél nagyobb. Amint a későbbiekben láthatjuk, ez a tényező éppen a gáz állandó térfogaton mérhető hőkapacitása, így függ a molekula szerkezetétől.

2.2.6. Az ideális van der Waals fluidum fundamentális egyenlete

Az ideális gáz állapotegyenlete annyira elterjedt, hogy reális gázokra nem csak közelítő számítások céljára alkalmazzák, hanem több állapotegyenlet az ideális gázokra vonatkozó állapotegyenlet valamilyen módosítása. Történetileg az egyik első általános igényű állapotegyenletet van der Waals¹ vezette be 1873-ban, ezért az ő nevét viseli. A *van der Waals állapotegyenlet* ugyan a legtöbb esetben nem ad jó közelítést a gázok viselkedésére, viszont elvi szempontból nagyon szemléletesen megragadja az idealitástól való eltérést, valamint magyarázni tudja a gőz-folyadék állapotváltozást is. Emiatt tankönyvekben továbbra is elterjedten találkozhatunk vele és a hozzá kapcsolható magyarázatokkal. Példaként ezért bemutatjuk, mint az ideális gázegyenlet egyik lehetséges alternatíváját. Az alfejezet címében előforduló *fluidum* szó a gáz és folyadék közös neve, és azt fejezi ki, hogy az egyenlet folyadékok leírására is alkalmas – bár meglehetősen korlátozott mértékben.

Írjuk fel gázok mechanikai állapotegyenletét a van der Waals által javasolt alakban:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.56)$$

Ez az ideális gáz (2.39) állapotegyenletétől az első tag nevezőjében szereplő $-b$ tagban, valamint az additív $-a/v^2$ tagban különbözik. J. D. van der Waals érvelése szerint ez a két korrekció a reális gázok és az ideális gázmodell tulajdonságai közötti különbségeket tükrözi. Ideális gázok (2.39) állapotegyenlete molekuláris szinten azzal magyarázható, hogy a gázmolekulákat (kiterjedés nélküli) tömegpontoknak tekintjük, amelyek között nem hatnak erők, azaz sem nem vonzzák, sem nem taszítják egymást, kölcsönhatásaik csak rugalmas ütközéseikben nyilvánulnak meg. Ez a molekuláris kép a realitások figyelembe vételével könnyen korrigálható. Egyrészt a molekulák kiterjedése ugyan kicsi, de véges, ezért saját térfogatuk nem elhanyagolható az őket befogadó tartály térfogatához képest. Ezt fejezi ki a b korrekció, amely egy mólnyi molekula saját térfogatával csökkenti a betöltött térfogatot. Másrészt a molekulák gyengén vonzzák egymást. Ez a vonzás a gáz belsejében nem játszik szerepet, mivel a molekulákat egyenletes eloszlásban veszi körül a többi molekula, így azok vonzása egymást kiegyenlíti, eredő erő nem hat rájuk. Az edény szélén lévő molekulákra azonban a gáz belseje felől vonzás hat, amely arányos a térfogategységben lévő molekulák számával, ami a moláris térfogat reciprokával arányos. Ez a vonzás egyúttal arányos a felületen lévő molekulák számával is, ami a sűrűséggel arányos, azaz a moláris térfogat reciprokával. Az eredő vonzás így arányos a moláris térfogat reciprokának négyzetével, az arányossági tényező pedig az a konstans. Így keletkezik a $-a/v^2$ korrekció. Máshogy érvelve azt

¹ Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) holland fizikus, aki 1873 körül dolgozta ki a folyadékok és gázok egységes állapotegyenletének első változatát, amit később róla neveztek el. Az állapotegyenlet értelmezésében szerepet játszó intermolekuláris kölcsönhatásokkal is foglalkozott, emiatt nevezzük azokat van der Waals erőknek.

mondhatjuk, hogy a falközeli molekulákra ható erő – ami a nyomást csökkenti – a *molekulapárok* számával arányos, mivel a párok között hat a vonzóerő. A párok száma pedig a sűrűség négyzetével, azaz a moláris térfogat négyzetének reciprokával arányos.

A fundamentális egyenlet előállításához – hasonlóan ahhoz, ahogy a 2.2.5. alfejezetben ideális gázok esetén jártunk el – szükség van még a termikus állapotegyenletre is. Mielőtt ezt felírnánk, alakítsuk át a (2.56) kifejezést az entrópiabázisú P/T deriváltat megadó explicit alakba:

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2} \frac{1}{T} \quad (2.57)$$

A termikus állapotegyenletre magától adódó lehetőség az ideális gázéval azonos (2.42) kifejezés. Ez sajnos mégsem megfelelő. A fundamentális egyenletnek ki kell elégítenie a termodinamika által megkövetelt összefüggéseket, ami a (2.42) termikus állapotegyenlet elfogadása esetén nem teljesülne. Használjuk ki ezért termodinamikai ismereteinket, és keressünk egy olyan $1/T$ deriváltat az u moláris energia és a v moláris térfogat függvényében, amely biztosítja a termodinamikai feltételek teljesülését. Tudjuk, hogy az $s(u, v)$ állapotfüggvény, ezért második vegyes parciális deriváltjai a deriválás sorrendjétől függetlenül azonosak (F1.8):

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u \quad (2.58)$$

Írjuk be ebbe a feltételi egyenletbe az első deriváltakat:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{P}{T} \right) \quad (2.59)$$

A jobb oldalt ki tudjuk számítani:

$$\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{P}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2} \frac{1}{T} \right) = -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.60)$$

A feltétel így a

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.61)$$

alakba egyszerűsödik. Szorozzuk meg a jobboldal számlálóját is, nevezőjét is $1/a$ -val, a nevezőben így megjelenő $1/a$ konstans pedig írjuk be a deriválás változójába:

$$\frac{\partial(1/T)}{\partial v} = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial(1/T)}{\partial(u/a)} \quad (2.62)$$

Kihasználva az (F1.19) láncszabályt, a baloldali derivált

$$\frac{\partial(1/T)}{\partial v} = \frac{\partial(1/T)}{\partial(1/v)} \frac{d(1/v)}{d(v)} = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial(1/T)}{\partial(1/v)} \quad (2.63)$$

alakban írható. A két egyenlet összehasonlítása alapján a megkívánt feltétel

$$\frac{\partial(1/T)}{\partial(1/v)} = \frac{\partial(1/T)}{\partial(u/a)} \quad (2.64)$$

alakra egyszerűsödik, ami azt jelenti, hogy a keresett $1/T$ deriváltfüggvény az $1/v$ és az u/a változóknak olyan függvénye, hogy annak a két változó szerinti deriváltja megegyezik. Ez pl. úgy teljesülhet, ha $1/T$ csak $(1/v + u/a)$ -tól függ. Ezt kihasználva alakítsuk át ideális gázok (2.42) termikus állapotegyenletét. Az abban szereplő – csak egyatomos gázokra alkalmazható – $3/2$ együttható helyébe is írjunk egyúttal egy általános c konstanst:

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u + a/v} \quad (2.65)$$

Mivel a fenti állapotegyenlet az ideális gáz állapotegyenletének adaptálásával keletkezett, ezért azt a gázt, amelyre ez az egyenlet és a (2.56) van der Waals egyenlet érvényes, *ideális van der Waals gáznak* nevezhetjük. Mielőtt a két állapotegyenletből kiszámítanánk a fundamentális egyenletet, érdemes a (2.56) állapotegyenletet is u és v explicit függvényeként kifejezni a fenti $1/T$ függvény behelyettesítésével:

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{acR}{uv^2 + av} \quad (2.66)$$

A fenti két deriválttal felírhatjuk a

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \quad (2.67)$$

teljes differenciált, és annak integrálásával eljuthatunk az

$$s = s_0 + R \ln \frac{(v-b)(u+a/v)^c}{(v_0-b)(u_0+a/v_0)^c} \quad (2.68)$$

intenzív fundamentális egyenlethez, vagy azt az n anyagmennyiséggel beszorozva az

$$S = S_0 + nR \ln \frac{(v-b)(u+a/v)^c}{(v_0-b)(u_0+a/v_0)^c} \quad (2.69)$$

extenzív fundamentális egyenlethez, amelyben $S_0 = ns_0$.

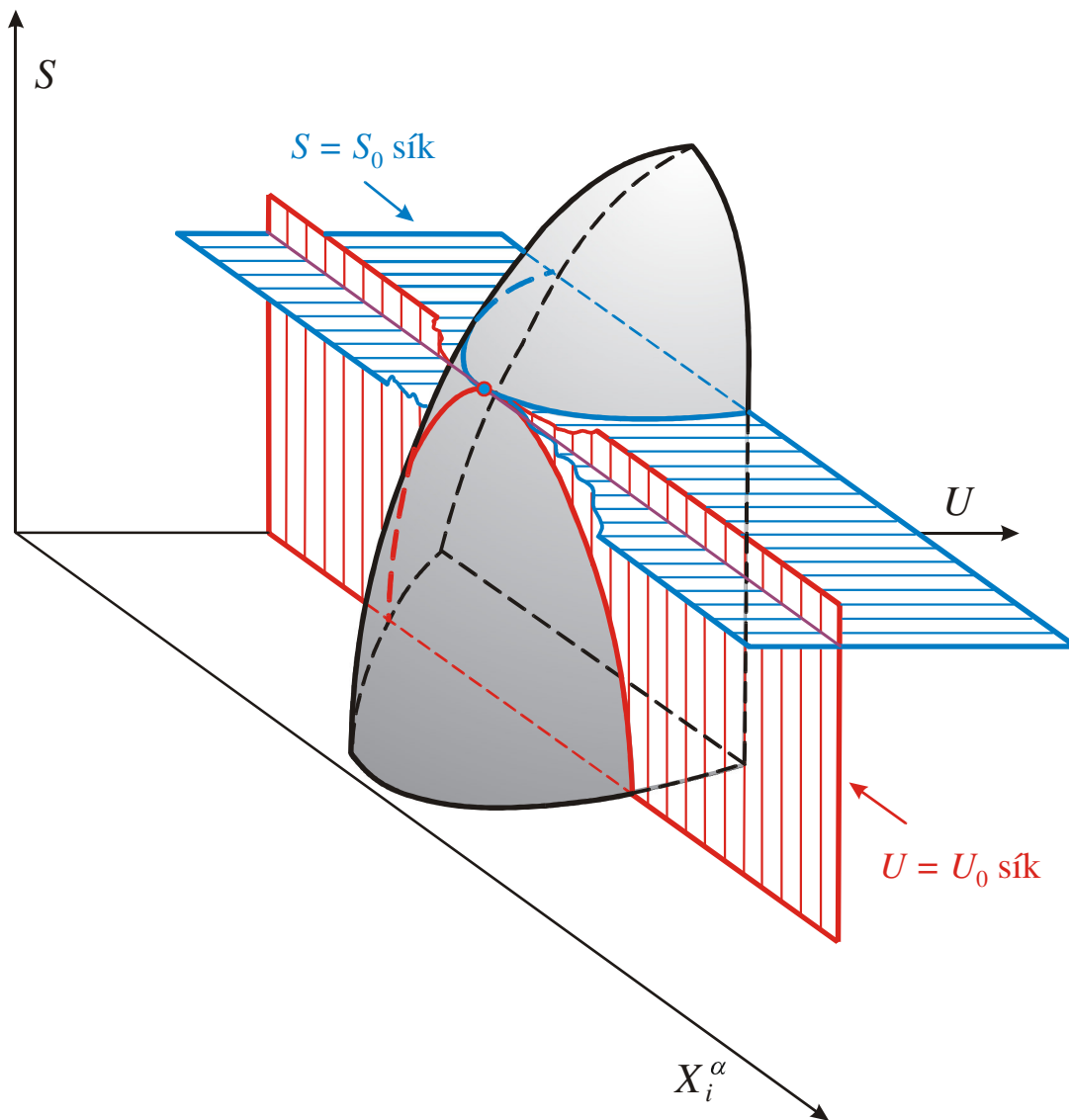
A fundamentális egyenletben szereplő konstansok közül a értéke kb. $0,003$ és $1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6$ között, b értéke kb. $2,5 \times 10^{-5}$ és $10 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ között, c pedig a minimális $3/2$ és kb. 4 között változik szobahőmérséklet környékén. A konstansok értékét mérések alapján határozzák meg úgy, hogy az állapotegyenletek a legjobban illeszkedjenek a kísérletekben mért összetartozó P , V és T értékekhez.

3. Termodinamikai egyensúly izolált és állandó entrópiájú rendszerekben

Az előző fejezetben a (2.6) entrópiafüggvényről megállapítottuk, hogy minden olyan információt tartalmaz egy adott termodinamikai rendszerről, ami lehetővé teszi, hogy kiszámítsuk annak bármely egyensúlyi állapotában az állapotváltozók értékeit. Eszerint izolált rendszerekben – amelyek merev falúak, hőszigeteltek és zártak, azaz U belső energiájuk állandó – a kezdeti állapotban meglévő kényszerfeltétel megszűnését követően kialakuló egyensúly feltétele az entrópia maximuma. Azt is megállapítottuk, hogy termodinamikai rendszerek jellemzésére az $S = S(U, V, \mathbf{n})$ entrópiafüggvénnyel egyenértékű az $U = U(S, V, \mathbf{n})$ függvény – ezért is nevezzük mindkét függvényt megadó egyenletet egyaránt fundamentális egyenletnek. Elvárhatjuk ezért azt is, hogy ha az $S = S(U, V, \mathbf{n})$ entrópiafüggvény maximuma jellemzi összetett rendszerekben az egyensúlyi állapotot, akkor az $U = U(S, V, \mathbf{n})$ függvénynek is rendelkeznie kell hasonló tulajdonsággal. Mivel az entrópia az energiának monoton növekvő függvénye, ezért az entrópiafüggvény energia szerinti parciális deriváltjára igaz a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \mathbf{n}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \mathbf{n}}} = \frac{1}{T} > 0 \quad (3.1)$$

összefüggés. Ennek alapján bizonyítható, hogy ott, ahol az entrópia szélsőértéke maximum, az energiának is szélsőértékének, minimumának kell lennie. Az összefüggés matematikailag is igazolható, de először gondoljuk meg, mi lenne, ha egyensúlyban az $S = S(U, V, \mathbf{n})$ állapotfelületen nem esne egybe az adott U_0 energiánál az entrópia S_0 maximuma annak állandó entrópiájú metszetében az energia minimumával. Tegyük fel tehát, hogy maximális S_0 esetén az azzal összeegyeztethető U_0 nem minimális. Állandó entrópia mellett végeztessünk a rendszerrel valamekkora munkát, aminek hatására az S_0 entrópia mellett az energia $U_0 - \Delta U$ -ra csökken. A ΔU energiát ezután hő ($Q = \int T dS$) formájában tápláljuk vissza a rendszerbe. Ekkor az energia visszaáll az U_0 értékre, az entrópia pedig $S_0 + \Delta S$ -re növekszik. Amennyiben ez lehetséges lenne, akkor az entrópia S_0 értéke nem lehetett volna maximális, hiszen az új egyensúlyban változatlan U_0 energia mellett $S_0 + \Delta S$ -re növekedett. Az $S = S(U, V, \mathbf{n})$ állapotfelületnek tehát olyannak kell lennie, hogy állandó energia mellett az entrópiának maximuma, állandó entrópia mellett pedig az energiának egyúttal minimuma van, amint az a 3.1. ábrán látható.



3.1. ábra. Entrópiaminimum és energiamaximum szemléltetése az állapotfelületen. Az egyensúlyi állapot energiája U_0 , entrópiája pedig S_0 (az ábrán kis kör). A feltüntetett tengelyek közül S az összetett rendszer teljes entrópiája, U annak teljes energiája, X_i^α pedig az α alrendszer jellemző valamely extenzív változó. (Ez hasonlóképpen lehetne a β alrendszer jellemző extenzív változó is.) A kis körrel jelölt pontban $S = S_0$ és $U = U_0$.

Ezt a függvények tulajdonságai alapján formálisan is bizonyíthatjuk. Legyen az összetett rendszer entrópiafüggvényének általános alakja $S(U^\alpha, X_1^\alpha, X_2^\alpha, \dots, X_m^\alpha, U^\beta, X_1^\beta, X_2^\beta, \dots, X_m^\beta)$, ahol U^α illetve U^β az α , illetve a β alrendszerek energiája, X_i^α illetve X_i^β pedig az azokat jellemző további extenzív változók (térfogat, anyagmennyiségek, stb.). Az S teljes entrópiához hasonlóan az összetett rendszer teljes energiáját jelöljük U -val: $U = U^\alpha + U^\beta$. A továbbiakban hagyjuk el az alrendszert azonosító α , illetve β felső indexet is, helyette írjunk csak X_i -t, amely lehet bármelyik alrendszer megfelelő extenzív változója. Állandó energia mellett az S függvény maximumának feltétele tetszőleges X_i változó szerinti deriváltakkal az alábbiak szerint írható:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{U, X_{j \neq i}} = 0 \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2}\right)_{U, X_{j \neq i}} < 0 \quad (3.2)$$

(Mivel a továbbiakban csak az U és X_i változók szerepelnek a deriváltakban, az X_i -től különböző X_j -k a deriváláskor állandók, ezért azokat sem tüntetjük fel.) Használjuk ki, hogy az S , U és X_i változók állapotfüggvények, és alkalmazzuk rájuk a ciklikus szabályt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_U \left(\frac{\partial X_i}{\partial U}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_i} = -1 \quad (3.3)$$

Ennek alapján kiszámíthatjuk az $U(S, X_1, X_2, \dots, X_m)$ függvény első deriváltját:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_S = \frac{1}{\left(\frac{\partial X_i}{\partial U}\right)_S} = -\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_i} \quad (3.4)$$

Mivel az eredményül kapott szorzatban a (3.2) egyenlet szerint az entrópiafüggvény X_i szerinti deriváltja zérus, ezért az U függvény X_i szerinti deriváltja is zérus, tehát az *energiafüggvénynek is extrémuma van.*

Az U függvény második deriváltját is a ciklikus szabály alapján számíthatjuk, a fentebb kapott kéttényezős szorzat tovább deriválásával:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i^2}\right)_S = \frac{\partial}{\partial X_i} \left[-\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_i} \right] = -\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_U \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial X_i}\right) - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_i} \quad (3.5)$$

Az eredmény első tagjában itt is szerepel az entrópiafüggvény X_i szerinti deriváltja, ami a maximumfeltétel miatt zérus. Második tagjának második tényezője a T hőmérséklet, ami nem lehet negatív. A zérus első tagot elhagyva így felírható a

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i^2}\right)_S = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2}\right)_U \quad (3.6)$$

összefüggés, amiből az következik, hogy

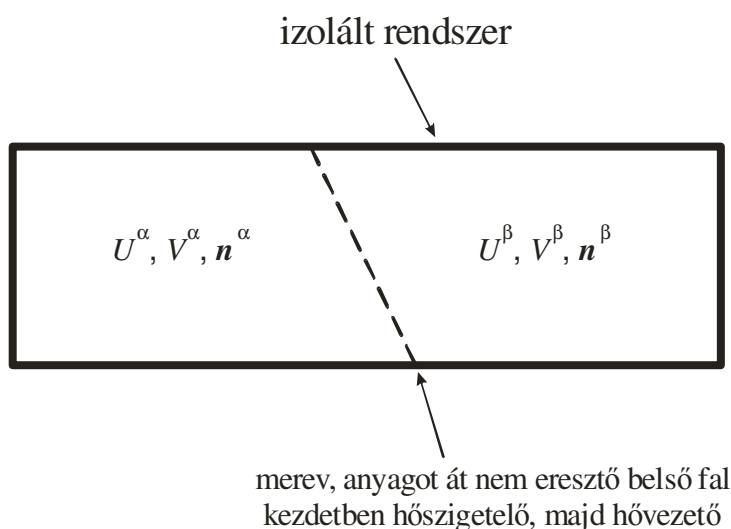
$$\text{ha} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2}\right)_U < 0, \text{ akkor} \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i^2}\right)_S > 0. \quad (3.7)$$

Azt mondhatjuk tehát, hogy ha az egyensúly feltétele állandó energia (*izolált rendszer*) esetén az entrópia maximuma, akkor egyúttal az is igaz, hogy az egyensúly feltétele állandó entrópia (*izentropikus rendszer*) esetén az energia minimuma. Ez a következtetés azért is megnyugtató, mert tudjuk, hogy ha a hőhatást kizárjuk a rendszer és környezete közötti kölcsönhatások közül, akkor vissza kell kapnunk az egyensúly ismert feltételét, az energia minimumát. Máshogy fogalmazva azt is mondhatjuk, hogy a harmadik axióma azt garantálja, hogy hőhatás kizárása esetén érvényes legyen az egyensúly mechanikából ismert feltétele, az energia minimuma.

A következőkben vizsgált egyensúlyok esetén a fentiek értelmében két lehetőségünk is adódik; vagy az entrópiát kell maximalizálni (ha az energia állandó), vagy az energiát minimalizálni (ha az entrópia állandó). Amint a későbbiekben látni fogjuk, léteznek olyan állapotfüggvények is, amelyeknek extrémuma ezektől eltérő körülmények között alkalmas az egyensúly feltételének egyszerűbb megfogalmazására. Termodinamikai problémák megoldásakor ezért mindig érdemes gondosan megfontolni, hogy milyen állapotfüggvényeket használunk a megoldáshoz.

3.1. Termikus egyensúly

A termikus egyensúly kialakulásának feltételeit vizsgáljuk először izolált rendszerben, amelyben az U belső energia állandó. Az izolált rendszer belsejében legyen egy merev, anyagot át nem eresztő és hőszigetelő fal, amely a rendszert két alrendszerre különíti el. A 3.2. ábrán vázolt rendszerben kialakult egyensúlyt a kiindulási állapotban az α -val jelölt alrendszerben U^α , V^α , és n^α változók, a β alrendszerben pedig U^β , V^β , és n^β változók jellemzik. Szüntessük meg ekkor a fal hőszigetelését, és legyen az hővezető. Ennek hatására a belső falon át hőáram indulhat meg, ami megváltoztatja a két alrendszer állapotát. Számítsuk ki az így kialakuló új egyensúlyban a két alrendszer U^α , V^α , n^α és U^β , V^β , n^β változóinak értékeit.



3.2. ábra. Elrendezés termikus egyensúly számításához izolált rendszerben. A teljes rendszer izolált, az α és β alrendszereket elválasztó fal a kiindulási állapotban merev, anyagot át nem eresztő és hőszigetelő. A végállapot termikus egyensúlyának kialakulásához a fal hőszigetelését eltávolítottuk, így az hővezetővé vált.

A hőszigetelés megszűnésével továbbra is merev és anyagot át nem eresztő marad a belső fal, ezért a következő feltételek érvényesek a rendszerben. Anyag nem áramolhat át a falon, ezért az összetétel nem változhat: $dn_i^\alpha = dn_i^\beta = 0$ minden i komponensre nézve. A fal merev, ezért a térfogat is állandó annak mindkét oldalán: $dV^\alpha = dV^\beta = 0$. A teljes rendszer izoláltsága miatt az

összenergia nem változhat, ezért az $U = U^\alpha + U^\beta$ mennyiség állandó. Az újonnan kialakult egyensúlyt az entrópia maximuma jellemzi, aminek szükséges feltétele a $dS = 0$ egyenlőség teljesülése. Az entrópia additív mennyiség, ezért a teljes rendszer entrópiája felírható

$$S = S^\alpha(U^\alpha, V^\alpha, \mathbf{n}^\alpha) + S^\beta(U^\beta, V^\beta, \mathbf{n}^\beta) \quad (3.8)$$

alakban, így annak teljes differenciálja az α és β alrendszerek entrópia-differenciáljainak összege:

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta \quad (3.9)$$

Az $S(U, V, \mathbf{n})$ függvény teljes differenciálját változói függvényében a

$$\begin{aligned} dS = & \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha} \right)_{V^\alpha, \mathbf{n}^\alpha} dU^\alpha + \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial V^\alpha} \right)_{U^\alpha, \mathbf{n}^\alpha} dV^\alpha + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{U^\alpha, V^\alpha, \mathbf{n}_{j \neq i}^\alpha} dn_i^\alpha + \\ & + \left(\frac{\partial S^\beta}{\partial U^\beta} \right)_{V^\beta, \mathbf{n}^\beta} dU^\beta + \left(\frac{\partial S^\beta}{\partial V^\beta} \right)_{U^\beta, \mathbf{n}^\beta} dV^\beta + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial S^\beta}{\partial n_i^\beta} \right)_{U^\beta, V^\beta, \mathbf{n}_{j \neq i}^\beta} dn_i^\beta \end{aligned} \quad (3.10)$$

alakban írhatjuk fel. A $dV^\alpha = dV^\beta = 0$ és $dn_i^\alpha = dn_i^\beta = 0$ feltételek miatt azonban csak a dU^α és dU^β növekménnyel szorzott tagok lesznek zérustól különbözők, így az S függvény differenciálját elegendő ennek a két tagnak az összegeként felírni:

$$dS = \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha} \right)_{V^\alpha, \mathbf{n}^\alpha} dU^\alpha + \left(\frac{\partial S^\beta}{\partial U^\beta} \right)_{V^\beta, \mathbf{n}^\beta} dU^\beta \quad (3.11)$$

Az első tagban szereplő parciális deriváltról a (2.26) egyenlet alapján tudjuk, hogy az éppen az α részrendszer hőmérsékletének reciproka, $1/T^\alpha$, míg a második tagban szereplő derivált $1/T^\beta$. Ezeket a fenti egyenletbe helyettesítve a

$$dS = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{1}{T^\beta} dU^\beta \quad (3.12)$$

összefüggéshez jutunk. Az $U = U^\alpha + U^\beta$ összeg állandósága akkor teljesül, ha igaz a $-dU^\alpha = dU^\beta$ összefüggés. Ennek behelyettesítése után a

$$dS = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha - \frac{1}{T^\beta} dU^\alpha = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha \quad (3.13)$$

összefüggést kapjuk. Az S keresett maximumában a dS differenciál értéke zérus. Mivel a dU^α növekmény tetszőleges lehet, ezért a reciprok hőmérsékletek különbségének kell zérusnak lenni, amiből az egyensúly alábbi feltétele következik:

$$\frac{1}{T^\alpha} = \frac{1}{T^\beta} \quad (3.14)$$

Ez egyúttal azt is jelenti, hogy *termikus egyensúly akkor áll fenn, ha a két részrendszer hőmérséklete megegyezik*. Ez a hőmérsékletnek a tapasztalatok alapján elvárt tulajdonsága, ami

alátámasztja azt az összefüggést, amely szerint $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T}$. A (3.13) egyenlet alapján ennél többet is megtudhatunk a hőmérsékletről. Mielőtt az S függvény elérné maximumát, és ezzel a rendszer egyensúlyba jutna, S -nek növekednie kell, ezért a dS differenciál értéke pozitív. Ha a (3.13) egyenlet jobb oldalán álló $\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta}$ különbség pozitív, azaz $T^\beta > T^\alpha$, akkor a dU^α növekménynek is pozitívnak kell lennie, hogy a dS differenciál pozitív legyen. Ez azt jelenti, hogy az energia a kényszer megszűnése utáni egyensúlyhoz közeledve a magasabb hőmérsékletű β alrendszerből az alacsonyabb hőmérsékletű α alrendszerbe kerül át, amíg az egyensúly be nem áll. Ez is a hőmérsékletnek egy olyan tulajdonsága, amelyet kísérleti tapasztalatok alapján elvárunk attól.

Ez az eredmény tehát megfelel várakozásainknak, de még nem válaszoltuk meg az eredeti kérdést: mi lesz U^α , V^α , és n^α , valamint U^β , V^β , és n^β új értéke az egyensúly beállta után. A merev fal és a zártság miatt tudjuk, hogy V^α és n^α , csakúgy, mint V^β és n^β értéke nem változhat. Két mennyiséget kell ezért meghatározni, U^α -t és U^β -t, amihez két egyenletünk van, így azok értéke ennek alapján kiszámítható:

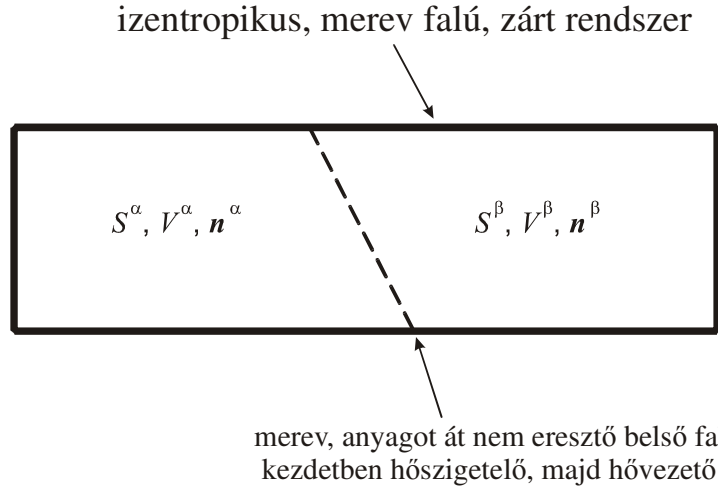
$$U = U^\alpha + U^\beta = \text{állandó} \quad (3.15)$$

$$\frac{1}{T^\alpha}(U^\alpha, V^\alpha, n^\alpha) = \frac{1}{T^\beta}(U^\beta, V^\beta, n^\beta) \quad (3.16)$$

Amint a 3. fejezet bevezetőjében olvasható, a fenti egyensúlyi probléma állandó entrópiájú (izentropikus) rendszerekben az energia minimalizálása segítségével oldható meg. Ezen rendszerekben az energia változhat, ezért jellemzésükre az S , V és n változók, valamint az energia alapú fundamentális egyenlet alkalmazható. A kialakult egyensúlyt a kiindulási állapotban az α -val jelölt alrendszerben így az S^α , V^α és n^α változók, a β alrendszerben pedig az S^β , V^β és n^β változók jellemzik (ld. 3.3. ábra). A feladat most az, hogy a belső fal hőszigetelésének megszűnését követően kialakuló egyensúlyban meghatározzuk a két alrendszer S^α , V^α , n^α és S^β , V^β , n^β változóinak új értékeit.

A feltételek nagymértékben hasonlóak az izolált rendszerben megfogalmazottakhoz: az összetétel nem változhat, ezért $dn_i^\alpha = dn_i^\beta = 0$ minden i komponensre nézve. A térfogat is állandó mindkét alrendszerben, ezért $dV^\alpha = dV^\beta = 0$. A teljes rendszer izentropikus, (benne az entrópia nem változhat), ezért az $S = S^\alpha + S^\beta$ mennyiség állandó. A teljes rendszer energiája a részrendszerek energiáinak összege. Annak megváltozása egyszerűen felírható, mivel az energia teljes differenciáljában:

$$\begin{aligned}
 dU = & \left(\frac{\partial U^\alpha}{\partial S^\alpha} \right)_{V^\alpha, \mathbf{n}^\alpha} dS^\alpha + \left(\frac{\partial U^\alpha}{\partial V^\alpha} \right)_{S^\alpha, \mathbf{n}^\alpha} dV^\alpha + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{S^\alpha, V^\alpha, \mathbf{n}_{j \neq i}^\alpha} dn_i^\alpha + \\
 & + \left(\frac{\partial U^\beta}{\partial S^\beta} \right)_{V^\beta, \mathbf{n}^\beta} dS^\beta + \left(\frac{\partial U^\beta}{\partial V^\beta} \right)_{S^\beta, \mathbf{n}^\beta} dV^\beta + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U^\beta}{\partial n_i^\beta} \right)_{S^\beta, V^\beta, \mathbf{n}_{j \neq i}^\beta} dn_i^\beta
 \end{aligned} \quad (3.17)$$



3.3. ábra. Elrendezés termikus egyensúly számításához izentropikus rendszerben. A teljes rendszer izentropikus, zárt és merev falú, az α és β alrendszereket elválasztó fal a kiindulási állapotban merev, anyagot át nem eresztő és hőszigetelő. A végállapot termikus egyensúlyának kialakulásához a fal hőszigetelését eltávolítottuk, így az hővezetővé vált.

a $dn_i^\alpha = dn_i^\beta = 0$ és $dV^\alpha = dV^\beta = 0$ feltételek miatt csak a dS növekményekkel szorzott első tagok maradnak meg. Beírva az U -nak S szerinti parciális deriváltjai helyébe a megfelelő hőmérsékleteket, a

$$dU = T^\alpha dS^\alpha + T^\beta dS^\beta \quad (3.18)$$

összefüggést kapjuk. Mivel az izentropikus rendszerben az entrópia megmarad, ezért a két változásnak egymást kompenzálnia kell, azaz $-dS^\alpha = dS^\beta$. A dS^β helyébe $-dS^\alpha$ -t helyettesítve az egyenlet átrendezésével kapjuk azt a dU -t, aminek minimumban zérusnak kell lennie:

$$dU = (T^\alpha - T^\beta) dS^\alpha = 0 \quad (3.19)$$

Mivel a dS növekmény tetszőleges lehet, a $T^\alpha - T^\beta$ különbségnek kell zérusnak lennie. Ezzel egyrészt ugyanazt a feltételt kaptuk vissza, mint izolált rendszerekben: termikus egyensúlyban a hőmérsékletek egyenlők. Ezen túlmenően a fenti egyenlet alapján a hőmérsékletek különbözősége esetén fellépő hőáram irányára is következtethetünk. Mielőtt az U függvény elérné minimumát, és ezzel a rendszer egyensúlyba jutna, U -nak csökkenni kell, ezért a dU értéke negatív. Ha a (3.19) egyenlet jobb oldalán álló $T^\alpha - T^\beta$ különbség negatív, azaz $T^\beta > T^\alpha$, akkor a dS^α növekménynek

pozitívnak kell lennie, hogy dU negatív legyen. Ez azt jelenti, hogy az energia hő formájában a kényszer megszűnése utáni egyensúlyhoz közeledve a magasabb hőmérsékletű β alrendszerből az alacsonyabb hőmérsékletű α alrendszerbe kerül át, amíg az egyensúly be nem áll.

Az egyensúly beállta után a merev fal és a zártság miatt V^α és n^α , valamint V^β és n^β értéke ugyanaz lesz, mint a kezdeti állapotban volt. Az egyensúly leírásához két mennyiséget kell meghatározni, S^α -t és S^β -t, amihez két egyenletünk van, így azok értéke ennek alapján kiszámítható:

$$S = S^\alpha + S^\beta = \text{állandó} \quad (3.20)$$

$$T^\alpha(S^\alpha, V^\alpha, n^\alpha) = T^\beta(S^\beta, V^\beta, n^\beta) \quad (3.21)$$

3.2. Termikus és mechanikai egyensúly

Vizsgáljuk meg a mechanikai egyensúly feltételeit izentropikus rendszerben úgy, hogy a 3.3. ábrán látható teljes rendszert kettéosztó fal a kezdeti állapotban legyen anyagot át nem eresztő, merev és hőszigetelő, majd szüntessük meg a hőszigetelést és a merevséget, így a rendszer végállapotában a fal továbbra is anyagot át nem eresztő marad, de hővezető és flexibilis lesz. (A flexibilitást elérhetjük pl. úgy, hogy ha a teljes rendszer egy henger, az elválasztó fal pedig abban egy dugattyú, akkor megszüntetjük a dugattyú rögzítettségét, ami így szabadon elmozdulhat.)

A teljes izentropikus rendszerre igaz az entrópia állandósága, azaz $S = S^\alpha + S^\beta$ állandó, ezért $-dS^\alpha = dS^\beta$. A térfogat is állandó a teljes rendszer merevsége miatt, ezért $-dV^\alpha = dV^\beta$. A belső fal az anyagátmenetet nem teszi lehetővé, ezért $dn_i^\alpha = dn_i^\beta = 0$ minden i komponensre. Egyensúlyban az energia minimális, amit a $dU = 0$ feltétellel írhatunk fel. A teljes rendszer $U = U^\alpha(S^\alpha, V^\alpha, n^\alpha) + U^\beta(S^\beta, V^\beta, n^\beta)$ energiájának teljes differenciáljában nem kell szerepeltetni az n_i -k szerinti deriváltakat a megfelelő dn_i növekményekkel szorozva, mivel ez utóbbiak a zártság miatt mind zérusok. Feltételi egyenletünk ennek alapján:

$$dU = \left(\frac{\partial U^\alpha}{\partial S^\alpha} \right)_{V^\alpha, n^\alpha} dS^\alpha + \left(\frac{\partial U^\alpha}{\partial V^\alpha} \right)_{S^\alpha, n^\alpha} dV^\alpha + \left(\frac{\partial U^\beta}{\partial S^\beta} \right)_{V^\beta, n^\beta} dS^\beta + \left(\frac{\partial U^\beta}{\partial V^\beta} \right)_{S^\beta, n^\beta} dV^\beta = 0 \quad (3.22)$$

Helyettesítsük be a β -val indexelt növekmények helyébe az α -val indexelt növekmények mínusz egyszerűsítését, a deriváltak helyébe pedig írjuk be a megfelelő intenzív mennyiségeket:

$$dU = T^\alpha dS^\alpha - T^\beta dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\alpha = 0 \quad (3.23)$$

A dS^α és dV^α növekményeket kiemelve az egyensúly szükséges feltétele

$$dU = (T^\alpha - T^\beta) dS^\alpha - (P^\alpha - P^\beta) dV^\alpha = 0 \quad (3.24)$$

alakban írható. Mivel a dS^α és dV^α növekmények értéke tetszőleges lehet, ezért a termikus és mechanikai egyensúly feltétele a $T^\alpha = T^\beta$ és $P^\alpha = P^\beta$ egyenlőségek együttes teljesülése. Az első

feltételt a termikus egyensúly előző alfejezetbeli tárgyalása során már megismertük. A nyomások egyenlősége, mint az egyensúly feltétele a mechanikából ugyancsak ismerős lehet, inkább csak megállapítjuk, hogy a termodinamikai egyensúly feltételéből ez is következik – amint azt el is várhatjuk.

Az egyensúly beállta után a zártság miatt n^α és n^β értéke ugyanaz lesz, mint a kezdeti állapotban volt. Az egyensúly leírásához négy mennyiséget kell meghatározni, az S^α , S^β , V^α és V^β mennyiségeket, amihez négy egyenletünk van, így azok értéke ennek alapján kiszámítható:

$$S = S^\alpha + S^\beta = \text{állandó} \quad (3.25)$$

$$V = V^\alpha + V^\beta = \text{állandó} \quad (3.26)$$

$$T^\alpha(S^\alpha, V^\alpha, n^\alpha) = T^\beta(S^\beta, V^\beta, n^\beta) \quad (3.27)$$

$$P^\alpha(S^\alpha, V^\alpha, n^\alpha) = P^\beta(S^\beta, V^\beta, n^\beta) \quad (3.28)$$

A termikus és mechanikai egyensúly feltétele megfogalmazható izolált rendszerekben is, és a 3.1. alfejezetben leírtakhoz hasonlóan ugyanahhoz a feltételhez vezet: a hőmérsékletnek és a nyomásnak az egész rendszerben azonosnak kell lenni.

3.3. Termikus és kémiai egyensúly

Kémiai egyensúlynak azt nevezzük, amikor a kényszerfeltételek megengedik az n_i anyagmennyiségek megváltozását is, és az egyensúly ennek figyelembe vételével alakul ki. Tekintsük most ennek a legegyszerűbb esetét izolált rendszerben, amikor a 3.2. ábra szerinti elrendezésben a kiindulási állapot egyensúlyának beállta után a belső falat nemcsak hővezetővé, hanem anyagáteresztővé is tesszük, de az egyszerűség kedvéért csak egyetlen anyagfajtára, az i -edikre nézve. (Az olyan „falat”, amely csak egyetlen anyagot enged át szabadon, a többire nézve zárt, *félig áteresztő* falnak nevezzük.)

A korábbi eljárásokhoz hasonlóan írjuk fel a kiindulási feltételeket. A teljes izolált rendszerre igaz az energia állandósága, ezért fennáll a $-dU^\alpha = dU^\beta$ összefüggés. A térfogat nem változhat a teljes rendszer és a belső fal merevsége miatt, ezért $dV^\alpha = dV^\beta = 0$. A belső fal az anyagátmenetet nem teszi lehetővé, ezért $dn_j^\alpha = dn_j^\beta = 0$ minden j komponensre, kivéve az i -edik komponenst. Ez átjárhat a félig áteresztő falon, de a teljes rendszerben a mennyisége nem változhat meg, azaz $-dn_i^\alpha = dn_i^\beta$. Egyensúlyban az entrópia maximális, amit a $dS = 0$ feltétellel írhatunk fel. A teljes rendszer $S = S^\alpha(U^\alpha, V^\alpha, \mathbf{n}^\alpha) + S^\beta(U^\beta, V^\beta, \mathbf{n}^\beta)$ entrópiájának teljes differenciáljában nem kell szerepeltetni a V szerinti deriváltakat a megfelelő dV növekményekkel szorozva, mivel azok értéke zérus. Hasonlóképpen nem jelennek meg az n_j szerinti deriváltak a megfelelő dn_j növekményekkel szorozva, mivel ez utóbbiak a rájuk érvényes zártság miatt mind zérusok. Feltételi egyenletünket

ennek alapján írhatjuk fel, a deriváltak helyébe rögtön a megfelelő intenzív mennyiségeket helyettesítve:

$$dS = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{1}{T^\beta} dU^\beta - \frac{\mu_i^\alpha}{T^\alpha} dn_i^\alpha - \frac{\mu_i^\beta}{T^\beta} dn_i^\beta = 0 \quad (3.29)$$

Használjuk ki a $-dU^\alpha = dU^\beta$ és $-dn_i^\alpha = dn_i^\beta$ egyenlőségeket, és végezzük el a kiemelést:

$$dS = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha - \left(\frac{\mu_i^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_i^\beta}{T^\beta} \right) dn_i^\alpha = 0 \quad (3.30)$$

A dU^α és dn_i^α növekmények tetszőlegesen lehetnek, így az egyensúly feltétele az

$$\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0 \quad (3.31)$$

$$\frac{\mu_i^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_i^\beta}{T^\beta} = 0 \quad (3.32)$$

egyenletek szimultán teljesülése, ami egyúttal azt is jelenti, hogy egyensúlyban $T^\alpha = T^\beta$ és $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. A hőmérsékletek egyenlősége a korábban tárgyalt egyensúlyok alapján természetes. Megállapíthatjuk, hogy kémiai egyensúlyra is igaz, hogy az egyensúlyban megengedett kölcsönhatásnak megfelelő intenzív mennyiség értéke az egész rendszerben azonos. Ezzel egyúttal az újonnan bevezetett kémiai potenciál is közelebbi jelentést kapott. A (3.30) egyenlet alapján ennél többet is mondhatunk a kémiai potenciálról. Ha a termikus egyensúly már fennáll, azaz $T^\alpha = T^\beta$, akkor az entrópiának az i komponens átmenete során növekednie kell az egyensúly eléréséig. Amennyiben kezdetben $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$, akkor csak dn_i^α negatív értéke esetén lesz a második tag pozitív. Ebből az következik, hogy a kényszer megszűnése utáni egyensúlyhoz közeledve a kémiai komponensek a nagyobb kémiai potenciálú helyről a kisebb kémiai potenciálú helyre kerülnek át, amíg az egyensúly be nem áll.

Fontos hangsúlyozni, hogy amíg a mechanikai és a termikus egyensúly feltétele mindössze egy-egy intenzív mennyiség – a nyomás, illetve a hőmérséklet – azonossága az egész rendszerben, addig a kémiai egyensúly feltétele a kémiai potenciálok egyenlősége *komponensenként*, mindazon komponensekre vonatkozóan, amelyek szabadon átjárhatnak az egyik alrendszerből a másikba.

Az előzőekben a belső kényszerfeltételt megvalósító falon keresztül egyszerre legfeljebb csak két kölcsönhatást engedünk meg. Több – akár az összes lehetséges – kölcsönhatás megengedése ezekhez az esetekhez hasonlóan írható le. Minden újabb kölcsönhatás egy-egy újabb tagot eredményez a szélsőértékek feltételeit megfogalmazó differenciálokban, így a feltételi egyenletek száma kettővel növekszik, ami lehetővé teszi az adott kölcsönhatásra jellemző változó értékeinek meghatározását a kialakuló új egyensúlyban, mindkét alrendszerben. A figyelmes olvasó azt is

észrevehette, hogy az extrémumfeltételekből mindig csak az adott függvény (energia vagy entrópia) teljes differenciáljainak zérus értékét használtuk ki. Ebből természetesen még nem következik, hogy az extrémum maximum-e, vagy minimum. Ennek vizsgálatára későbbi fejezetekben térünk vissza.

4. Termodinamikai egyensúly egyéb feltételek esetén

Az eddigiekben csak izolált, és merev, anyagot át nem eresztő falú izentropikus rendszerek egyensúlyainak leírásával foglalkoztunk. Akár az ipari, akár a laboratóriumi gyakorlatban sokkal gyakrabban előfordulnak az olyan rendszerek, amelyekben a nyomás vagy a hőmérséklet, vagy mindkettő állandó. Ezek általában folyamatosan energiát cserélnek a környezetükkel térfogati munka, hő, vagy mindkettő formájában. Célszerű ezért a termodinamikai egyensúly feltételeit ilyen körülmények között is megfogalmazni. Amint ebben a fejezetben olvasható, ez a feladat újabb energia-jellegű mennyiségek bevezetésével oldható meg egyszerűen.

A laboratóriumi gyakorlatban az állandó nyomású rendszer lehet pl. egy nyitott lombik is, amelynek tartalma érintkezik a légköri nyomású külső levegővel. Állandó hőmérséklet ugyancsak elérhető a külső légtérrel érintkezve, ha az állandó hőmérséklet fenntartásához a környezettel kicserélendő hő olyan kicsi, hogy az egyensúly az állandó hőmérsékletű külső térrel mindig fennmarad. Az említett két esetben a külső „tartály”, amely a rendszerből energiát vesz fel vagy azt a rendszernek átad, miközben a nyomás, a hőmérséklet, vagy mindkettő állandó marad, végtelen kiterjedésű. A hőmérséklet vagy a nyomás megbízható állandóan tartására azonban általában szabályozó berendezéseket, *termosztátot* ill. *manosztátot* szokás alkalmazni. Ezek segítségével a hőmérséklet és a nyomás nemcsak mérhető, hanem egyszerűen be is állítható valamely adott értékre, akkor is, ha a térfogat változása vagy a kicserélendő hő viszonylag nagy. (Ugyanez az entrópiáról pl. nem mondható el; sem közvetlen entrópia-érzékelő mérőeszköz, sem egyszerű berendezés az entrópia állandóan tartására nem létezik, ezért az izentropikus rendszer megvalósítása meglehetősen bonyolult feladat.) Kívánatos ezért olyan függvények bevezetése, amelyek ezeknek a könnyen beállítható változóknak a függvényében írják le a termodinamikai rendszert. Amint a fejezet további részeiből kiderül, a megfelelő egyensúlyok leírása egyúttal ilyen függvényeket is eredményez.

4.1. Egyensúly állandó nyomású rendszerekben. Az entalpia

Mivel eddigi ismereteink alapján pl. zárt, merev falú izentropikus rendszerek egyensúlyát tudjuk kezelni, ezért állandó nyomású rendszer leírásakor a következőképpen járunk el. A minket érdeklő termodinamikai rendszert egy olyan tartályba helyezük, amely zárt, merev falú és izentropikus. Az állandó nyomást az biztosítja, hogy a tartályba helyezett rendszer fala flexibilis, így annak nyomása mindig megegyezik a tartályban uralkodó nyomással, ami állandó. Ezt kétféleképpen érhetjük el; vagy végtelen nagy tartályt választunk, amelynek nem változik meg a

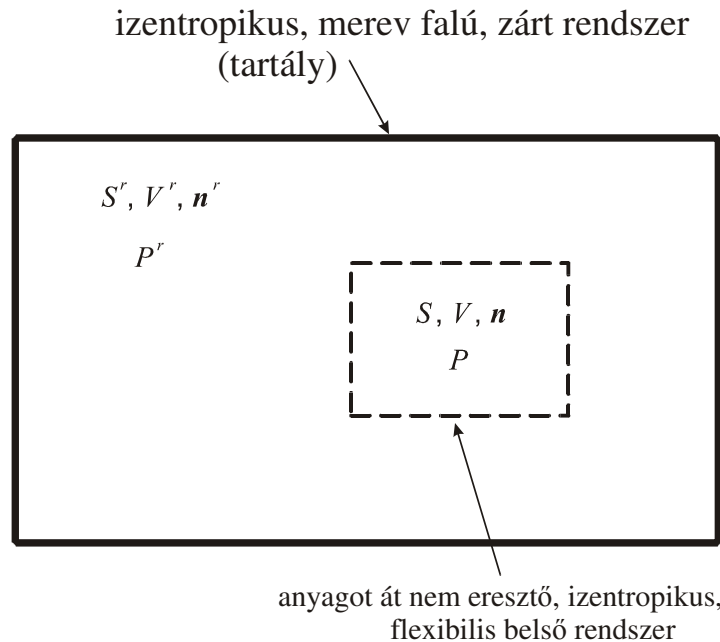
nyomása, miközben kompenzálja a belső rendszer térfogatváltozásait, vagy a tartály nyomását egy szabályozó berendezéssel mindig állandóan tartjuk. Ezt a berendezést *manosztátnak* nevezzük. Az egyensúly feltételeinek leírásához használt elrendezés a 4.1. ábrán látható.

Az egyensúly feltétele az izentropikus, zárt, merev falú tartályban az energia minimuma. A teljes rendszer energiája a tartályba helyezett rendszer U és a tartály U^r energiájának összege¹, ezért ennek differenciáljával fejezhetjük ki a teljes rendszer egyensúlyának szükséges feltételét:

$$d(U + U^r) = 0 \quad (4.1)$$

A tartály energiája annak merev, anyagot át nem eresztő fala és állandó entrópiája miatt csak a belehelyezett rendszerrel történő kölcsönhatás folytán változhat meg, aminek a fala csak térfogati munka cseréjét engedi meg, mivel flexibilitása mellett izentropikus és anyagot át nem eresztő:

$$dU^r = -P^r dV^r \quad (4.2)$$



4.1. ábra. Elrendezés állandó nyomású izentropikus rendszer egyensúlyának számításához manosztátban. A teljes rendszer (tartály) izentropikus, merev falú és zárt. A tartályba helyezett rendszer fala flexibilis, így annak P nyomása mindig megegyezik a tartály állandó P^r nyomásával.

A tartályban lévő térfogat annak merev fala miatt állandó, ezért a tartály térfogatváltozása csak a belehelyezett rendszer térfogatváltozásának mínusz egyszerese lehet, $dV = -dV^r$. Mindezek figyelembe vételével a teljes rendszer energiájának differenciálját

$$d(U + U^r) = dU - P^r dV^r = dU + P^r dV = 0 \quad (4.3)$$

¹ Az r felső index a nemzetközi irodalomban elterjedten használt jelölés, amely a francia *reservoir* = tartály szó kezdőbetűje. Megjegyezzük, hogy az ilyen értelemben használt tartály elnevezésére angolul is a *reservoir* szó szolgál.

alakban írhatjuk. Használjuk ki a tartály és a belehelyezett rendszer nyomásainak egyenlőségét, azt, hogy $P = P'$. Ezzel az egyensúly feltétele

$$dU + PdV = d(U + PV) = 0 \quad (4.4)$$

alakban írható. A P nyomást azért írhatjuk be a differenciálba, mert állandó.

Az egyensúlynak a (4.4) egyenletben megfogalmazott szükséges feltétele azt jelenti, hogy ha egy manosztátban elhelyezett *állandó nyomású, zárt, izentropikus* rendszer egyensúlyát akarjuk jellemezni, akkor *nincs szükségünk a manosztát semmilyen adatára* az állandó nyomás ismeretén kívül; a manosztált rendszer egyensúlyát az $U + PV$ függvény minimuma határozza meg. Ezt a függvényt *entalpiának*¹ nevezzük, és fontos tulajdonságait meghatározhatjuk az $U(S, V, \mathbf{n})$ függvényből kiindulva. A függvényt H -val jelöljük, és a (4.4) egyenlet alapján felírhatjuk annak

$$H = U + PV \quad (4.5)$$

definícióját. A PV szorzat differenciálját kifejtve, valamint U differenciáljára a (2.22) egyenlet kifejezését beírva, H differenciálját az alábbi kifejezés adja meg:

$$dH = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + PdV + VdP \quad (4.6)$$

A $-PdV$ és $+PdV$ tagok összege azonosan zérus, így H differenciáljára felírhatjuk:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (4.7)$$

Megállapíthatjuk tehát, hogy a H függvény teljes differenciálja S , P és az \mathbf{n} vektor növekményének függvényében adható meg, azaz az entalpia egy $H(S, P, \mathbf{n})$ állapotfüggvény. A H függvény (4.5) definíciója alapján az is látható, hogy belőle az $U(S, V, \mathbf{n})$ függvény egyszerűen előállítható. Mivel az $U(S, V, \mathbf{n})$ -t megadó egyenlet fundamentális egyenlet, ezért a H függvényt megadó

$$H = H(S, P, \mathbf{n}) \quad (4.8)$$

is fundamentális egyenlet, a (4.7) pedig az annak megfelelő differenciális fundamentális egyenlet. Ez összhangban van azzal a fenti megállapítással is, hogy állandó nyomású, zárt izentropikus rendszerek egyensúlya jellemezhető az entalpiafüggvény minimumával. Észrevehetjük azt is, hogy az entalpiafüggvény független változója a térfogat helyett a nyomás.

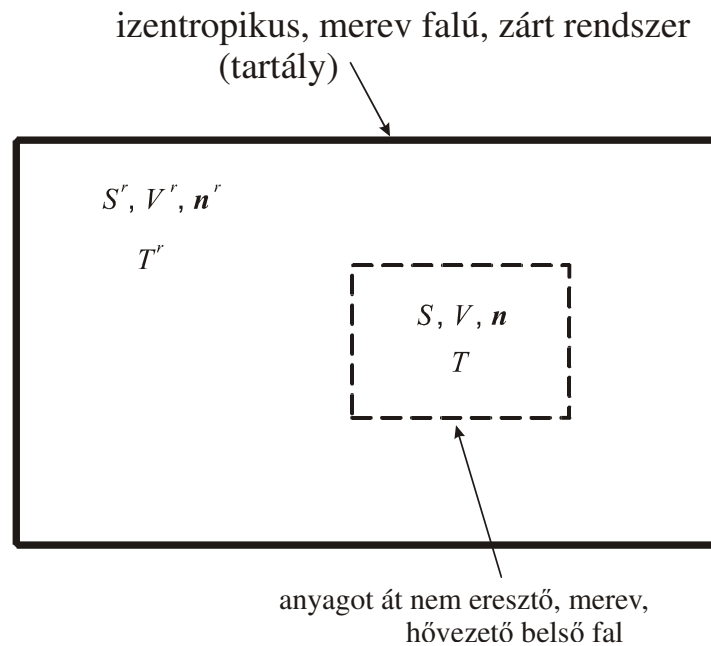
¹ Görög eredetű elnevezés az energia szó mintájára. Az ógörög *ενεργεια* [energeia] szó ráhatást, befektetett munkát jelent, és az *εργον* [ergon] = munka, cselekvés szóból származik. Hasonlóan származtatható a *θαλαπος* [thalposz] = melegítő hatás szóból az *ενθαλπεια* [enthalpeia], ami a befektetett hőre utal.

4.2. Egyensúly állandó hőmérsékletű, állandó térfogatú rendszerekben. A szabadenergia

A 4.1. alfejezethez hasonlóan állandó hőmérsékletű rendszer leírásakor a minket érdeklő termodinamikai rendszert egy izentropikus, zárt, merev falú tartályba helyezzük. Az állandó hőmérsékletet az biztosítja, hogy a tartályba helyezett rendszer fala hővezető, így annak hőmérséklete mindig megegyezik a tartályban uralkodó hőmérséklettel, ami állandó. Ezt is kétféleképpen érhetjük el; vagy végtelen nagy tartályt választunk, amelynek nem változik meg a hőmérséklete, miközben kompenzálja a belső rendszer entrópiaváltozásait, vagy a tartály hőmérsékletét egy szabályozó berendezéssel mindig állandóan tartjuk. Ezt a berendezést *termosztátnak* nevezzük. Az egyensúly feltételeinek leírásához használt elrendezés a 4.2. ábrán látható.

Az egyensúly feltétele a tartály falain belül most is a teljes rendszer energiájának, a tartály U^r és a tartályba helyezett rendszer U energiája összegének minimuma, ezért ennek differenciáljával fejezhetjük ki a teljes rendszer egyensúlyának szükséges feltételét:

$$d(U + U^r) = 0 \quad (4.9)$$



4.2. ábra. Elrendezés állandó hőmérsékletű rendszer egyensúlyának számításához termosztátban. A teljes rendszer (tartály) izentropikus, merev falú és zárt. A tartályba helyezett rendszer fala hővezető, így annak T hőmérséklete mindig megegyezik a tartály állandó T^r hőmérsékletével.

A tartály energiája annak merev, anyagot át nem eresztő fala és állandó entrópiája miatt csak a behelyezett rendszerrel történő kölcsönhatás folytán változhat meg, aminek a fala csak hőcserét enged meg, mivel merev és anyagot át nem eresztő:

$$dU^r = T^r dS^r \quad (4.10)$$

A tartály a benne elhelyezett rendszerrel együtt izentropikus rendszert alkot, ezért a tartály S^r entrópiaváltozása ellenkező előjellel megegyezik a behelyezett rendszer S entrópiaváltozásával; $dS = -dS^r$. Mindezek figyelembe vételével a teljes rendszer energiájának differenciálját

$$d(U + U^r) = dU + T^r dS^r = dU - T^r dS = 0 \quad (4.11)$$

alakban írhatjuk. Használjuk ki a tartály és a behelyezett rendszer hőmérsékletének egyenlőségét, így T^r helyébe írjuk be a vele egyenlő T hőmérsékletet. Ezzel az egyensúly szükséges feltétele

$$dU - TdS = d(U - TS) = 0 \quad (4.12)$$

alakban írható. (A T hőmérséklet állandósága miatt bevihető a differenciálon belülré.)

Az egyensúlynak a (4.12) egyenletben megfogalmazott feltétele azt jelenti, hogy ha egy termosztátban elhelyezett *állandó hőmérsékletű, állandó térfogatú* rendszer egyensúlyát akarjuk jellemezni, akkor nincs szükségünk a termosztát semmilyen adatára az állandó hőmérséklet ismeretén kívül; a termosztált rendszer egyensúlyát az $U - TS$ függvény minimuma határozza meg. Ezt a függvényt *szabadenergiának* nevezzük, és F -fel jelöljük¹:

$$F = U - TS \quad (4.13)$$

A TS szorzat differenciálját kifejtve, valamint U differenciáljára a (2.22) egyenlet kifejezését beírva F differenciálját az alábbi kifejezés adja meg:

$$dF = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i - TdS - SdT \quad (4.14)$$

A TdS és $-TdS$ tagok elhagyása után F differenciálját felírhatjuk

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (4.15)$$

alakban. A H entalpiához hasonlóan az $F(T, V, \mathbf{n})$ is állapotfüggvény, és belőle az $U(S, V, \mathbf{n})$ függvény egyszerűen előállítható. A fenti egyenlet emiatt egy differenciális fundamentális egyenlet, amelynek megfelel az

$$F = F(T, V, \mathbf{n}) \quad (4.16)$$

fundamentális egyenlet. Ez összhangban van azzal a fenti megállapítással, hogy állandó hőmérsékletű és állandó térfogatú zárt rendszerek egyensúlya jellemezhető a szabadenergia-függvény minimumával. Észrevehetjük azt is, hogy a szabadenergia-függvény független változója az entrópia helyett a hőmérséklet.

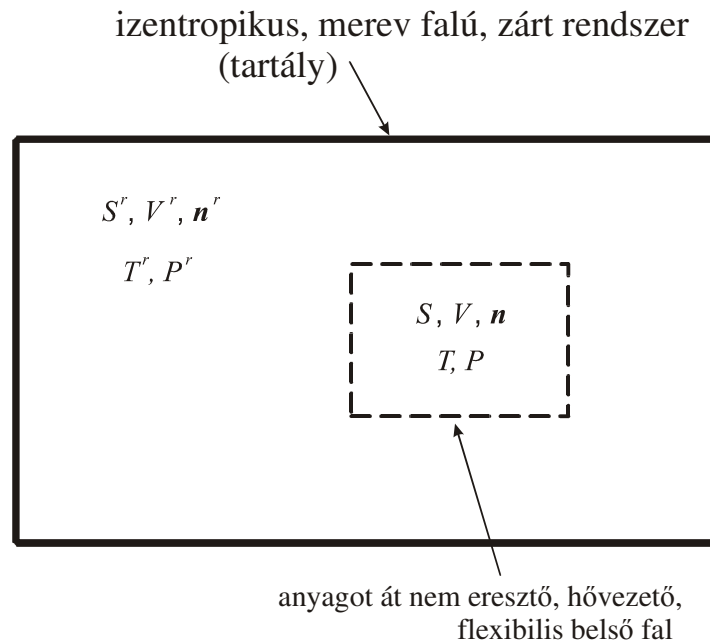
¹ Az elnevezés a német *freie Energie* (angol *free energy*) név kezdőbetűjéből ered. A szabadenergiát szokás ezen kívül *Helmholtz potenciálnak* is nevezni, Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894) német orvos és fizikus tiszteletére. Jelölésére az F mellett még az A is használatos, amely a szabadon elérhető munka elnevezésből, a német *Arbeit* = munka szó kezdőbetűjéből ered.

4.3. Egyensúly állandó nyomású és hőmérsékletű rendszerekben. A szabadentalpia

Állandó nyomású és hőmérsékletű rendszert úgy valósíthatunk meg, ha annak falai hővezető és flexibilisek, és olyan tartályba helyezzük el, amely mind a nyomást, mind a hőmérsékletet állandóan tartja. Az egyensúly leírásához ismét válasszuk meg úgy a tartályt, hogy az merev falú, izentropikus és zárt legyen, így egyensúlyát a teljes belső energia minimumával jellemezhetjük.

A teljes belső energia differenciálját az előzőkhöz hasonlóan ismét a rendszer U belső energiája és a tartály U^r belső energiája összegének differenciáljaként állíthatjuk elő. A „belső” rendszer ebben az esetben zárt, de térfogati munka és hő kicserélődésére a tartállyal van lehetőség. Emiatt a tartály belső energiájának megváltozása ebből a munkából és hőből származhat:

$$dU^r = T^r dS^r - P^r dV^r \quad (4.17)$$



4.3. ábra. Elrendezés állandó hőmérsékletű és állandó nyomású rendszer egyensúlyának számításához. A teljes rendszer (tartály) izentropikus, merev falú és zárt. A tartályba helyezett rendszer fala hővezető és flexibilis, így annak T hőmérséklete mindig megegyezik a tartály állandó T^r hőmérsékletével, P nyomása pedig a tartály állandó P^r nyomásával.

A teljes rendszer izentropikus, merev falú és zárt, ezért mind az entrópia, mind a térfogat benne állandó, azaz fennállnak a $dS = -dS^r$ és a $dV = -dV^r$ összefüggések is. A teljes belső energia differenciáljára tehát felírható:

$$d(U + U^r) = dU + T^r dS^r - P^r dV^r = dU - T^r dS + P^r dV = 0 \quad (4.18)$$

Mivel a tartályba helyezett rendszer hőmérséklete is, nyomása is megegyezik a tartály hőmérsékletével, ill. nyomásával, ezért T^r és P^r helyébe T és P írható, az állandó T és P pedig bevihető a differenciálás alá:

$$dU - TdS + PdV = d(U - TS + PV) = 0 \quad (4.19)$$

Megállapíthatjuk tehát, hogy a teljes rendszer energiájának minimalizálása egyenértékű a tartályba helyezett állandó hőmérsékletű és állandó nyomású zárt rendszerben az $U - TS + PV$ függvény minimalizálásával. Ezt a függvényt *szabadentalpiának* nevezzük, és G -vel jelöljük¹. Az entalpia és a szabadenergia fenti származtatásához hasonlóan erről is könnyen belátható, hogy a G függvényt megadó

$$G = G(T, P, \mathbf{n}) \quad (4.20)$$

egy fundamentális egyenlet. A megfelelő differenciális fundamentális egyenletet – a $G(T, P, \mathbf{n})$ függvény teljes differenciálját – ugyanis az $U - TS + PV$ definíció alapján a

$$dG = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (4.21)$$

egyenlettel adhatjuk meg, ami az egymást zérusra kiegészítő tagok elhagyása után

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (4.22)$$

alakra egyszerűsödik.

4.4. Az egyensúlyi feltételek összefoglaló áttekintése. Az energiajelleget potenciálfüggvények tulajdonságai

Az előzőekben leírtakból megállapíthatjuk, hogy a termodinamika axiómáiból levonható következtetések alapján az egyensúlyi állapot meghatározása nagyon sokféle módon kezelhető. Ha egy adott rendszerben a megoldandó feladat viszonylag egyszerűen megfogalmazható, akkor gyakran célszerű az alrendszerben a megfelelő intenzív mennyiségek azonosságát alkalmazni egyensúlyi feltételként. Ez azt jelenti, hogy az adott kölcsönhatáshoz tartozó intenzív mennyiségek a j -vel indexelt részrendszerekben (amelyek között a szóban forgó kölcsönhatás megengedett) mindig azonosak:

$$\text{Termikus egyensúlyban: } T_j \equiv T, \quad \forall j \quad (4.23)$$

$$\text{Mechanikai egyensúlyban: } P_j \equiv P, \quad \forall j \quad (4.24)$$

$$\text{Kémiai egyensúlyban: } \mu_{ij} \equiv \mu_i, \quad \forall j \quad (4.25)$$

¹ A szabadentalpia elnevezés a szabadenergiából ugyanúgy származtatható, mint az entalpia az energiából. (Ld. a 4.1. fejezet lábjegyzetét.) Szokás még *Gibbs potenciálnak* is nevezni, különösen az angol nyelvű irodalomban, Josiah Willard Gibbs (1839-1903) amerikai fizikus tiszteletére. Innen ered G jelölése is.

Érdemes kiemelni, hogy amíg egyetlen hőmérséklet és nyomás jellemzi a részrendszerek egyensúlyát, addig a kémiai komponensekre *külön-külön* teljesülni kell, hogy minden olyan részrendszerben azonos legyen a kémiai potenciáljuk, amelyek között szabadon átjárhat az i indexszel jelölt kémiai komponens.

Amint a későbbiekből kiderül, nem mindig célravezető az egyensúly feltételeként az intenzív mennyiségek azonossága a részrendszerekben. Ilyenkor izolált rendszerekben visszatérhetünk a második axiómában megfogalmazott általános feltételre, illetve ettől eltérő körülmények között az abból származtatott egyéb *termodinamikai potenciálfüggvények*, az előzőekben bevezetett U , H , F , G minimalizálására. Foglaljuk össze az ezekre vonatkozó feltételeket a következő táblázatban.

4.1. táblázat. Az egyensúly feltétele termodinamikai potenciálfüggvények extrémumaival kifejezve zárt rendszerekben, különböző körülmények között.

körülmények	az egyensúly feltétele	feltételi egyenlet	stabilitási feltétel
U és V állandó	$S(U, V, \mathbf{n})$ maximuma	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T}dn_i = 0$	$d^2S < 0$
S és V állandó	$U(S, V, \mathbf{n})$ minimuma	$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0$	$d^2U > 0$
S és P állandó	$H(S, P, \mathbf{n})$ minimuma	$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0$	$d^2H > 0$
T és V állandó	$F(T, V, \mathbf{n})$ minimuma	$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0$	$d^2F > 0$
T és P állandó	$G(T, P, \mathbf{n})$ minimuma	$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0$	$d^2G > 0$

A táblázat alapján könnyen összehasonlíthatók a különböző körülmények között jól alkalmazható potenciálfüggvények. Az $U(S, V, \mathbf{n})$ függvényben mindegyik változó extenzív, és az extenzív mennyiségek (S , V és \mathbf{n}) állandósága esetén célszerű alkalmazni az egyensúly jellemzésére. Ha valamelyik extenzív változó helyett az energiafüggvény ezen változó szerinti parciális deriváltja állandó, akkor az egyensúly jellemzésére célszerűen alkalmazható függvénynek az adott extenzív mennyiség helyett a megfelelő intenzív mennyiség lesz a független változója. Az így kapott függvény az $U(S, V, \mathbf{n})$ függvényből ún. *részleges Legendre transzformációval* állítható elő. Ennek részleteivel itt nem foglalkozunk, de a Függelékben megtalálható a transzformáció leírása.

Érdemes azonban megfogalmazni egy igen egyszerű szabályt, amelynek segítségével könnyen megjegyezhetők a transzformáció eredményeként kapott változók, valamint a megfelelő függvény teljes differenciáljának alakja. Ha az $U(S, V, \mathbf{n})$ függvény valamelyik változóját a transzformáció során lecseréljük, akkor az új változó éppen az lesz, amelyik az $U(S, V, \mathbf{n})$ teljes differenciáljában az eredeti változó szerinti derivált volt, azaz az adott változó növekményének szorzótényezője. A

transzformált függvény teljes differenciáljában pedig a szorzótényezőben és a növekményben szereplő változók szerepet cserélnek, továbbá az érintett szorzat előjele is megváltozik. Így lesz az S változót és a T deriváltat érintő transzformációt követően T az új változó, az új függvény teljes differenciáljában pedig $+TdS$ helyett $-SdT$ szerepel. Hasonlóképpen cserélődik P -re a V független változó, és az így kapott új függvény teljes differenciáljában a $-PdV$ helyett $+VdP$ jelenik meg.

A fentiek alapján könnyen azonosíthatók a $H(S, P, \mathbf{n})$, $F(T, V, \mathbf{n})$ és $G(T, P, \mathbf{n})$ függvények deriváltjai is, mivel azok éppen a növekmények szorzótényezői a teljes differenciálokban. Az alábbiakban összefoglalva felsoroljuk ezeket a deriváltakat.

$$\text{A } H(S, P, \mathbf{n}) \text{ függvény deriváltjai: } \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, \mathbf{n}} = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, \mathbf{n}} = V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, \mathbf{n}_{j \neq i}} = \mu_i$$

$$\text{Az } F(T, V, \mathbf{n}) \text{ függvény deriváltjai: } \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \mathbf{n}} = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} = -P \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, \mathbf{n}_{j \neq i}} = \mu_i$$

$$\text{A } G(T, P, \mathbf{n}) \text{ függvény deriváltjai: } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{n}} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{n}} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \mathbf{n}_{j \neq i}} = \mu_i$$

Természetesen minden derivált ugyanazon független változók függvénye, mint az a potenciál-függvény, amiből származtatjuk. Így pl. a H függvényből a $\mu_i(S, P, \mathbf{n})$, az F -ből a $\mu_i(T, V, \mathbf{n})$, a G -ből pedig a $\mu_i(T, P, \mathbf{n})$ függvény származtatható. E függvények értékeként számítható kémiai potenciál azonos ugyan az U függvény deriváltjaként már megismert $\mu_i(S, V, \mathbf{n})$ függvényből számítható kémiai potenciállal, a megfelelő függvények maguk azonban különbözőek. Hogy ezek közül mikor melyiket célszerű használni, az ugyancsak az adott termodinamikai rendszerben érvényes körülményektől függ.

4.4.1. Munka és hő számítása termodinamikai potenciálfüggvényekből

Az (egyensúlyi rendszer által végzett) térfogati munka a (2.2) definíció alapján a $-PdV$ kifejezés integrálásával, a hő pedig a (2.20) és (2.22) egyenletek alapján a TdS kifejezés integrálásával számítható. Észrevehetjük, hogy mind a $-PdV$, mind a TdS kifejezés gyakran előfordul a 4.1. táblázat teljes differenciáljaiban. Ha olyan körülményeket választunk, amelyek során az ezekben szereplő növekmények mindegyike zérus (azaz a megfelelő változó értéke állandó), kivéve a dV vagy a dS növekményt, akkor az adott potenciálfüggvény megváltozása éppen a térfogati munkát vagy a hőt adja.

Így pl. a belső energia (2.22) teljes differenciálja alapján látszik, hogy az U belső energia megváltozása állandó térfogaton és összetételnél $(dU)_{V, \mathbf{n}} = TdS$, állandó entrópia és összetétel esetén pedig $(dU)_{S, \mathbf{n}} = -PdV$. Hasonlóképpen állandó nyomáson és összetételnél a (4.7) egyenlet

alaján $(dH)_{P,n} = TdS$, állandó hőmérsékleten és összetételnél pedig a (4.15) egyenlet alapján $(dF)_{T,n} = -PdV$.

Vannak olyan körülmények is, amikor a munka vagy a hő nem fejezhető ki egyetlen potenciálfüggvény megváltozásával, de számítása az adott körülmények között mégis egyszerű. Ilyen pl. a hő számítása állandó hőmérséklet mellett bekövetkező változásokra. Ilyenkor az állandó T hőmérséklet kiemelhető az integrálás elé, és véges változásokra a TdS kifejezés integrálja $T\Delta S$ lesz, mivel elegendő az S függvény integrálját (ΔS -et) az állandó T -vel megszorozni. A $T\Delta S$ szorzat a hőmérséklet állandósága miatt $\Delta(TS)$ alakban is írható, ez pedig az F függvény (4.13) definíciójának alapján $\Delta U - \Delta F$, ezért állandó hőmérsékleten a hő az U és F függvények megváltozásainak különbségeiből is számítható. Hasonlóképpen egyszerűsödik a munka $-PdV$ kifejezése állandó nyomáson, ahol az integrálás eredménye $-P\Delta V$ alakban írható fel. A nyomás állandósága miatt, valamint az entalpia (4.5) definíciója alapján ez is számítható $\Delta U - \Delta H$ alakban is. A fentieket összefoglalhatjuk az alábbi táblázatban.

4.2. táblázat. A munka és a hő számítása zárt, kémiai inert rendszerekben termodinamikai potenciálfüggvények és állapotváltozók egyszerű különbségeivel kifejezve különböző körülmények között.

változás	feltétel	munka	hő
izentropikus	$dS = 0$	ΔU	0
izobár	$dP = 0$	$-P\Delta V = -\Delta(PV) = \Delta U - \Delta H$	ΔH
izoterm	$dT = 0$	ΔF	$T\Delta S = \Delta(TS) = \Delta U - \Delta F$
izochor	$dV = 0$	0	ΔU

A táblázatból látható, miért nevezhetjük az U belső energiát *adiabatikus munkának*, vagy a H entalpiát *izobár hőnek*. (Egyszerű rendszerekben az izentropikus folyamat elegendő feltétele az adiabatikus változás.) Ezeket a tulajdonságokat a termodinamikában nemcsak a hő és a munka számítása során használják ki, hanem a termodinamikai potenciálfüggvények, azokon keresztül pedig konkrét termodinamikai rendszerek (anyagok) fundamentális egyenletének mérésekkel történő meghatározása során is. Tudjuk, hogy egyensúlyi rendszerekben az állapotfüggvények megváltozása független attól, hogy milyen változásokkal jutunk el a kezdeti állapotból a végállapotba. Emiatt a táblázatban szereplő változások szerint számíthatunk tetszőleges körülmények között kicserélt munkát vagy hőt, ha az adott megváltozás helyett a táblázatban szereplő feltételek szerinti, egymást követő változásokkal helyettesítjük a kezdeti állapotból a végállapotba jutást.

4.4.2. Az entrópia és az energiajellegű potenciálfüggvények számítása mérhető mennyiségekkel

Az 2.1.1. alfejezetben láttuk, hogy a belső energia megváltozása munka mérésével meghatározható. Az axiómákból az is kiderül, hogy az entrópia egyértelmű; annak nemcsak változása, hanem abszolút értéke is meghatározott. Egyelőre nem tudunk azonban semmit arról, hogyan lehet különböző anyagi rendszerekben *megmérni* az entrópiát. Amint a fundamentális egyenletek kapcsán említettük, azok csak ritka esetben hozzáférhetőek zárt alakban, legtöbb konkrét rendszer esetén kísérletileg kell őket meghatározni. A megfelelő kísérleteknek természetesen elvégezhetőnek kell lenni, azaz mérésekkel viszonylag egyszerűen hozzáférhető mennyiségeket kell meghatározni. Mielőtt a potenciálfüggvények kiszámítására rátérnénk, ismerkedjünk meg a felhasználható mérhető mennyiségekkel.

A 4.4.1. alfejezet 4.2. táblázata alapján hőátadással kapcsolatos mérhető mennyiségeket definiálhatunk. *Állandó nyomáson mért moláris hőkapacitásnak* nevezzük a következő mennyiséget:

$$c_p \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} \quad (4.26)$$

Állandó térfogaton mért moláris hőkapacitásnak nevezzük a következő mennyiséget:

$$c_v \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{v,n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{v,n} \quad (4.27)$$

A fenti definíciókban a $(dQ)_{v,n} = T(dS)_{v,n}$, illetve a $(dQ)_{p,n} = T(dS)_{p,n}$ a rendszer által felvett hő parciális differenciálja, ami állapotfüggvény. A megfelelő kísérletekben az adott rendszer által felvett hőt kell mérni, valamint az azt kísérő hőmérsékletváltozást. Elegendően kis hőmérséklet-tartományban a derivált értéke a hőmérséklettel csak elhanyagolható mértékben változik, így a felvett hő és a hőmérsékletváltozás hányadosa éppen a derivált értéke. A parciális differenciálok entrópiával történő értelmezése alapján a moláris hőkapacitások definíciója megfogalmazható az entrópiafüggvénnyel is:

$$c_p \equiv \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} \quad (4.28)$$

$$c_v \equiv \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{v,n} \quad (4.29)$$

A hőtágulási együttható az

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} \quad (4.30)$$

egyenlettel definiálható. Ennek meghatározásához elegendő a térfogatot mérni a hőmérséklet függvényében, állandó nyomáson.

Az *izoterm kompresszibilitás* a

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} \quad (4.31)$$

egyenlettel definiálható. Meghatározása a térfogat mérésével lehetséges a nyomás függvényében, állandó hőmérsékleten.

Tudjuk, hogy egy egyszerű rendszer szabadsági fokainak száma $K + 2$. Ha azonban az összetételt nem engedjük változni – azaz a vizsgált rendszerben az n_1, n_2, \dots, n_K anyagmennyiségek *aránya* állandó –, akkor elegendő a komponensek anyagmennyiségének összegét megadni, ami állandó összetétel mellett a rendszer kiterjedését is meghatározza, és emellett akár két független intenzív változó elegendő a rendszer állapotának egyértelmű leírásához. Állandó összetételű rendszerekben ezért elegendő a fentebb definiáltak közül három független mennyiség megadása. Azt is könnyen beláthatjuk a definíciók alapján, hogy a c_P , α és κ_T mennyiségek előállíthatók potenciálfüggvények második deriváltjaiként. Mindhárom derivált a P , T és \mathbf{n} változók függvénye, amelyek a G szabadentalpia természetes változói. A 4.4. alfejezetben felsorolt deriváltak között valóban megtaláljuk a

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} \quad \text{és a} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n}$$

deriváltakat, amiknek alapján felírhatjuk:

$$c_P \equiv \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,n} = -\frac{T}{n} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,n} \quad (4.32)$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_n \quad (4.33)$$

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T,n} \quad (4.34)$$

A $G(T, P, \mathbf{n})$ függvény fenti három második deriváltja így rendre felírható $-nc_P/T$, αV és $-\kappa_T V$ alakban is, amikből integrálással kiszámítható a $G(T, P, \mathbf{n})$ függvény.

A termodinamikai potenciálfüggvények deriváltjai között fennálló összefüggések kihasználásával c_P és α ismeretében az entrópia is kiszámítható a hőmérséklet és a nyomás függvényében. Ennek belátásához induljunk ki a formális

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,n} dP \quad (4.35)$$

egyenletről, amely zárt rendszerekre vonatkozik, így az azonosan zérus dn_i növekményeket tartalmazó tagokat eleve elhagyjuk. A (4.28) definíció alapján a T szerinti derivált felírható

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,n} = \frac{nc_P}{T} \quad (4.36)$$

alakban. Az α hőtágulási együttható – amint fentebb beláttuk – a $G(T, P, \mathbf{n})$ függvény második vegyes parciális deriváltja, a deriválás pedig először P szerint, azután T szerint végzendő. Többváltozós függvények vegyes parciális deriváltjaira érvényes Young tétele, amely szerint a különböző sorrendben képzett deriváltak azonosak. (Az ezen alapuló összefüggéseket a termodinamikában *Maxwell relációknak* nevezzük, amelyek sok esetben segítenek konkrét problémák megoldásában. Az F1 függelékben részletesebben is olvashatunk erről.) A tétel alkalmazásával felírhatjuk:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)_n \equiv \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right)_n = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} \quad (4.37)$$

Ebből és a hőtágulási együttható (4.30) definíciójából azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} = -\alpha V \quad (4.38)$$

A két deriváltat a (4.35) egyenletbe helyettesítve az alábbi differenciálegyenletet kapjuk:

$$dS = \frac{nc_P}{T} dT - \alpha V dP \quad (4.39)$$

Az entrópia ebből integrálással határozható meg:

$$S_1(T_1, P_1, \mathbf{n}) = S_0(T_0, P_0, \mathbf{n}) + \int_{P_0, T_0}^{P_1, T_1} \left(\frac{nc_P}{T} dT - \alpha V dP \right) \quad (4.40)$$

Mivel az $S(T, P, \mathbf{n})$ állapotfüggvény, ezért az integrálás az alábbiak szerint is elvégezhető:

$$S_1(T_1, P_1, \mathbf{n}) = S_0(T_0, P_0, \mathbf{n}) + \int_{T_0, P_0}^{T_1, P_0} \frac{nc_P}{T} dT - \int_{T_1, P_0}^{T_1, P_1} \alpha V dP \quad (4.41)$$

Tudjuk, hogy az entrópia értéke $T = 0 \text{ K}$ hőmérsékleten bármely egyensúlyi rendszerben zérus, ezért ha a moláris hőkapacitást ismerjük 0 K és valamely T_1 hőmérséklet között, a hőtágulási együtthatót pedig a kívánt nyomástartományban, akkor a fenti egyenlet alapján az entrópia értéke mérési eredményekből kiszámítható.

A fenti (4.41) egyenlet alkalmazható az *entrópiaváltozások* számítására is a hőmérséklet, illetve a térfogat függvényében. *Állandó nyomáson* pl. átírható az

$$S_1(T_1, P_0, \mathbf{n}) = S_0(T_0, P_0, \mathbf{n}) + n \int_{T_0}^{T_1} \frac{c_p}{T} dT \quad (4.42)$$

alakba, illetve *állandó hőmérsékleten*

$$S_1(T_0, P_1, \mathbf{n}) = S_0(T_0, P_0, \mathbf{n}) + \int_{P_0}^{P_1} \alpha V dP \quad (4.43)$$

alakba. Ez utóbbit pl. ideális gázra egyszerűsíthetjük, ha behelyettesítjük az ideális gáz $PV = nRT$ állapotegyenletéből számítható $\alpha = 1/T$ és a $V = nRT/P$ kifejezések szorzatát, nR/P -t:

$$S_1(T_0, P_1, \mathbf{n}) = S_0(T_0, P_0, \mathbf{n}) + nR \int_{P_0}^{P_1} \frac{1}{P} dP = S_0(T_0, P_0, \mathbf{n}) + nR \ln \frac{P_1}{P_0} \quad (4.44)$$

Érdemes megjegyezni azt is, hogy ha egy összefüggésben c_p helyett c_v -re lenne szükség, akkor a deriváltak közötti összefüggés és a fenti eredmények felhasználásával azt könnyen megadhatjuk. Használjuk fel ehhez a c_v (4.29) definícióját, a benne szereplő $(\partial S/\partial T)_V$ deriváltat pedig írjuk fel az $S(T, P)$ függvény teljes differenciáljára fentebb kapott (4.39) összefüggés alapján a láncszabály alkalmazásával az alábbi alakban:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{nc_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_V - \alpha V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (4.45)$$

A $(\partial T/\partial T)_V$ derivált azonosan 1 lévén elhagyható, így c_v -re felírhatjuk:

$$c_v = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = c_p - \frac{\alpha TV}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (4.46)$$

Szokás ezt a két moláris hőkapacitás különbségeként felírni:

$$c_p - c_v = \frac{\alpha TV}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (4.47)$$

Ennek az egyenletnek fontos szerepe van állapotegyenletek ún. *kompatibilitási feltételeként*. Mivel minden anyagra érvényes, ezért bármely állapotegyenletnek rendelkeznie kell ezzel a tulajdonsággal. A $(\partial P/\partial T)_V$ derivált nem könnyen mérhető mennyiség, de azt a ciklikus szabály alkalmazásával kifejezhetjük más deriváltakkal, amelyek mérhető mennyiségeket határoznak meg:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{V\alpha}{-V\kappa_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (4.48)$$

Ezt a (4.47) egyenletbe helyettesítve a

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 TV}{n\kappa_T} \quad (4.49)$$

összefüggéshez jutunk, amiben már csak mérhető mennyiségek szerepelnek. Ideális gázokra a $PV = nRT$ állapotegyenlet alapján

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T} \quad \text{és} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{nRT}{P^2V} = \frac{1}{P} \quad (4.50)$$

Ezt behelyettesítve, és ismét felhasználva az állapotegyenletet ideális gázokra az alábbi összefüggést kapjuk:

$$c_P - c_V = \frac{1}{T^2} \frac{TVP}{n} = \frac{PV}{nT} = R \quad (4.51)$$

Fontos hangsúlyozni, hogy a $c_P - c_V = R$ összefüggés *csak ideális gázokra* érvényes; viszont általában *minden anyagra* alkalmazható a (4.49) összefüggés.

4.4.3. Termodinamikai mennyiségek számítása fundamentális egyenlet alapján

A korábbiakban többször említettük, hogy bármely fundamentális egyenlet ismerete elegendő az általa leírt termodinamikai rendszer minden állapotának meghatározásához. Ezt itt példaképpen a

$$G = G(T, P, \mathbf{n}) \quad (4.52)$$

fundamentális egyenlet ismeretének feltételezésével szemléltetjük, megmutatva, hogy abból minden termodinamikai tulajdonság kiszámítható a rendszer bármelyik állapotában.

A fenti fundamentális egyenletben megadott G függvény független változói a T hőmérséklet, a P nyomás és az $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_K)$ anyagmennyiség-vektor. Az összes lehetséges egyensúlyi állapot jellemzéséhez tehát azt várhatjuk el, hogy a T, P, \mathbf{n} változók bármely értéke mellett meg tudjuk adni a G értékén kívül az összes egyéb termodinamikai mennyiség értékét is. Ehhez mindössze a $G(T, P, \mathbf{n})$ függvény deriváltjainak, valamint a H, F és G függvények definícióinak ismeretére van szükségünk.

Az $S(T, P, \mathbf{n})$ entrópiafüggvény a (4.22) egyenlet értelmében előállítható

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{n}} \quad (4.53)$$

alakban. A térfogat a $V(T, P, \mathbf{n})$ függvényből határozható meg, amelyet a

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad (4.54)$$

deriváltfüggvény alakjában kaphatunk meg. Ezek ismeretében a $G = U + PV - TS$ összefüggés alapján kifejezhető az $U(T, P, \mathbf{n})$ energiafüggvény:

$$U = G - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{n}} - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{n}} \quad (4.55)$$

Hasonlóképpen, a H és az F függvények (4.5) és (4.13) definíciói alapján kifejezhetjük a megfelelő függvényeket

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} \quad (4.56)$$

$$F = G - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{P, n} \quad (4.57)$$

Amint a (4.22) egyenlet alapján látható, a $\mu_i(T, P, \mathbf{n})$ kémiai potenciálfüggvény is egyszerűen adódik a $G(T, P, \mathbf{n})$ függvény deriváltjaként:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (4.58)$$

A $G(T, P, \mathbf{n})$ függvény ismeretében a mérhető mennyiségek (α , κ_T és c_p) is könnyen számíthatók a függvény második deriváltjaiként. (Ld. (4.32), (4.33) és (4.34) egyenlet.)

A fenti példához hasonlóan bármely fundamentális egyenletből kiindulva előállíthatjuk az adott termodinamikai rendszer tetszőleges állapotváltozójának értékét a fundamentális egyenletben szereplő független változók meghatározott értékeinél.

4.5. Reális gázok, folyadékok és szilárd testek állapotegyenletei

Az anyagok sokfélesége nehezen teszi lehetővé általános érvényű állapotegyenletek megfogalmazását, ezért a gyakorlatban sok tapasztalati összefüggés terjedt el, amelyek bizonyos anyagfajták csoportjaira valamely adott hőmérséklet- és nyomástartományban általában jó közelítést adnak. Gázok leírására az egyik legegyszerűbb módszer a (2.39) ideális gázegyenlet alakjának megtartása, amibe az érvényesség érdekében egy *kompesszibilitási tényezőnek* nevezett Z korrekciós tényezőt írnak be. A kompresszibilitási tényező a (2.39) ideális gázegyenletből kiindulva a következőképpen származtatható. Az egyenletet 1 mol gázra felírva a moláris térfogatot

$$v_{id} = \frac{RT}{P} \quad (4.59)$$

alakban írhatjuk. Ennek alapján ideális gázokra felírható az

$$\frac{RT}{Pv_{id}} = 1 \quad (4.60)$$

azonosság. Ha reális gázokat akarunk leírni, ez az azonosság nem érvényes. Fejezzük ki az eltérést az ideális gáz viselkedésétől a

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (4.61)$$

hányadossal, ami éppen a kompresszibilitási tényező. Ezt felhasználva felírhatjuk a

$$v = \frac{ZRT}{P} \quad \text{és a} \quad P = \frac{ZRT}{v} \quad (4.62)$$

állapotegyenleteket. Ez a megoldás azonban csak látszólag egyszerű, mivel a Z kompresszibilitási tényező mind a nyomástól, mind a hőmérséklettől függ, amely függés implicit módon benne rejlik az amúgy továbbra is egyszerűnek tűnő egyenletben. Konkrét számításokhoz a Z együttható értéke különböző gázokra táblázatos formában hozzáférhető.

Gázok termodinamikai leírására általánosan használatos az ún. *virialegyenlet*, amely nem más, mint az állapotegyenlet egyfajta sorfejtése. Ha az ideális gáz $P/T = R/v$ mechanikai állapotegyenletét úgy tekintjük, mint egy $1/v$ szerinti Taylor-sor első tagját, akkor a sor az $1/v$ függvényében magasabb rendű tagokkal a

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v} \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right) \quad (4.63)$$

alakban is folytatható. Kis átrendezéssel észrevehetjük, hogy ezt eredetileg a

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (4.64)$$

kifejezés $1/v$ szerinti hatványsoraként írták fel. Ennek oka az volt, hogy az előzőekben leírt $Z = Pv/RT$ kompresszibilitási tényező érzékenyen jelezte az eltérést ideális gázok viselkedésétől, hiszen annak értéke ideális gázban azonosan 1, ezért ezt a mennyiséget számították ki gyakorlati célokra. Ez a történeti oka annak, hogy a (4.63) *virialegyenlet*¹ éppen ebben az alakjában használatos. A virialegyenletet

$$P = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right) \quad (4.65)$$

alakban írva a nyomást lehet kiszámítani a térfogat és a hőmérséklet függvényében. Ha a feladat a moláris térfogat számítása a nyomás és a hőmérséklet függvényében, akkor használatos még a

$$v = \frac{RT}{P} + B + C'P + \dots \quad (4.66)$$

alak is, amit ugyancsak virialegyenletnek neveznek. A B együttható ebben azonos a nyomásra felírt sorfejtésben szereplő B együtthatóval, a C' azonban különbözik C -től, de B és C ismeretében kiszámítható. A B együttható neve *második virialegyüttható*, míg C -t *harmadik virialegyütthatónak* nevezzük. (Az „első virialegyüttható” a konstans $A = RT/v$ lenne.) Néha használatosak a D , E , stb... *magasabb virialegyütthatók* is, amennyiben nagyobb pontosság elérése kívánatos a számításokban. Nyilvánvaló, hogy tetszőleges pontosság érhető el, ha a Taylor sor megfelelően magas fokszámú tagjáiig megadjuk a virialegyenletet. Szobahőmérséklet környékén a második virialegyüttható a legtöbb gázra már jó közelítést ad.

A termodinamikában a virialegyenlet azért használható jól, mert pl. az f moláris szabadenergia

¹ A *virialegyenlet* és az abban szereplő *virialegyütthatók* elnevezése a latin *vis* = erő szó származéka (amelynek töve átváltozhat *vir*-re), és arra utal, hogy az eltérés okai az ideális gáz állapotegyenletétől a molekulák között ható erők.

$$f = f^{\text{id}} + RT \left(\frac{B}{v} + \frac{C}{2v^2} + \dots \right) \quad (4.67)$$

sorában szereplő B , C , stb. együtthatók megegyeznek a (4.63) viriálegyenlet együtthatóival. Ez az $f(T, v)$ függvény v szerinti deriválásával könnyen belátható:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial f^{\text{id}}}{\partial v} \right)_T + RT \left(-\frac{B}{v^2} - \frac{2C}{2v^3} + \dots \right) \quad (4.68)$$

Tudjuk, hogy az f függvény v szerinti deriváltja $-P$, az ideális gáz nyomását (a jobb oldali első tagot) pedig írhatjuk $-RT/v$ alakban. Ennek megfelelően átírva az egyenletet a

$$-P = -\frac{RT}{v} - \frac{RT}{v} \left(\frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right) \quad (4.69)$$

összefüggéshez jutunk, ami megegyezik a 4.65 egyenlettel. Mivel a moláris szabadenergia fenti kifejezése egy fundamentális egyenlet, ezért abból minden termodinamikai mennyiség megadható a térfogat és a hőmérséklet függvényében, ha ismerjük a viriálegyütthatókat.

Fontos megjegyezni, hogy a viriálegyütthatók *hőmérsékletfüggők*. Ez a tulajdonságuk természetesen csökkenti általánosságukat a gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából.

A korábban bemutatott van der Waals állapotegyenleten és a viriálegyenleten túlmenően a műszaki gyakorlatban igen sok empirikus állapotegyenlet használatos különböző célokra. Ezek legtöbbje a van der Waals egyenlethez hasonló felépítésű, csak a konstansok szerepében és számában különböznek.

Mind a van der Waals állapotegyenletben, mind a viriálegyenletben szereplő állandók (a , b , B és C) *anyagfüggők*, azaz minden anyagra különböznek. Hasonló a helyzet az említett egyéb állapotegyenletekkel is. A van der Waals állapotegyenlet a és b állandói ráadásul a nyomástól is függenek, ezért adott anyag esetén is csak korlátozott nyomástartományban használhatók ugyanazok a konstansok. Felmerülhet a kérdés, hogy nem létezik-e olyan *általános* állapotegyenlet reális gázokra, amely összefüggést teremtene az egyes anyagok van der Waals állandói vagy viriálegyütthatói között. Erre a kérdésre a molekuláris leírásból kiinduló *statisztikus termodinamika* adja meg a kielégítő választ, de azzal egyenértékű megoldást kísérleti adatok alapján már régebben, makroszkopikus megfontolásokból is javasoltak. Amint a fázisegyensúlyok tárgyalásánál (7.2. alfejezet) látni fogjuk, tiszta anyagok esetén létezik egy legkisebb hőmérséklet, amely felett nem létezhet folyadék, csak gáz. Ezt a T_{cr} hőmérsékletet *kritikus hőmérsékletnek*, a megfelelő P_{cr} nyomást *kritikus nyomásnak*, a v_{cr} moláris térfogatot pedig *kritikus moláris térfogatnak* nevezzük. Az említett mennyiségek kísérleti meghatározása során azt tapasztalták, hogy a $Z_{\text{cr}} = P_{\text{cr}} v_{\text{cr}} / RT_{\text{cr}}$ kritikus kompresszibilitás igen jó közelítéssel a legtöbb gázra azonos. Ha eltekintünk pl. a víz 0,23 és az ammónia 0,24 értékétől (továbbá sok más, poláros anyagtól), akkor a kritikus kompresszi-

bilitás értéke kb. 0,27. Ez azt jelenti, hogy a P_{cr} kritikus nyomás, a T_{cr} kritikus hőmérséklet és a v_{cr} kritikus moláris térfogat nem függetlenek egymástól; közülük kettő ismeretében a harmadik meghatározható. A kísérleti tapasztalat alapján a kritikus adatokra vonatkoztatott ún. *redukált mennyiségek* függvényében anyagtól független állapotegyenlet írható fel két paraméter segítségével. Vezessük be ehhez a

$$P_r = \frac{P}{P_{cr}}, \quad T_r = \frac{T}{T_{cr}} \quad \text{és} \quad v_r = \frac{v}{v_{cr}} \quad (4.70)$$

redukált mennyiségeket. A kritikus nyomás és a kritikus hőmérséklet ismeretében kiszámítható a kritikus moláris térfogat, ezekkel pedig felírható egy „általánosan érvényes” állapotegyenlet: $P_r v_r = RT_r$. Ezt nevezzük a *megfelelő állapotok tételének*.

A megfelelő állapotok tétele szerint gázok állapotegyenlete jó közelítéssel leírható mindössze két, anyagtól függő paraméter ismeretében. Ennek okát a háttérben lévő molekuláris kép alapján érthetjük meg. A molekulák között igen rövid hatótávolságú taszítóerők működnek, amik a molekulák átmérőjétől függenek, valamint hosszabb hatótávolságú vonzóerők, amik a távolság hatodik hatványával fordítottan arányosak. A két meghatározó paraméter ezért a molekulák kiterjedése, valamint a vonzóerők leírásában szereplő konstans, amivel a távolság mínusz hatodik hatványát kell megszorozni. Ez a két „szabadsági fok” jelenik meg a makroszkopikus leírásban is. Az, hogy ez az összefüggés csak közelítő, arra vezethető vissza, hogy a molekulák szerkezete is hatással van a köztük ható erőkre, ami túlmutat a vázolt egyszerű képen.

Érdekes egybevetni az ugyancsak kétparaméteres van der Waals egyenletet a megfelelő állapotok tétele szerinti kétparaméteres egyenlettel. Utóbbiban kritikus mennyiségek szerepelnek. Ha felírjuk a van der Waals állapotegyenletet a megfelelő redukált mennyiségekkel, majd a kritikus értékek helyébe beírjuk az a és b paraméterek függvényében a van der Waals egyenlet alapján számított kritikus értékeket (ld. 7.2. alfejezet), akkor az alábbi összefüggést kapjuk:

$$P_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2} \quad (4.71)$$

A fenti egyenletet is tekinthetjük a megfelelő állapotok tétele szerinti egyik általános állapotegyenletnek. A benne szereplő P_r és T_r redukált változók ugyan tartalmazzák az adott anyag kritikus állapotjelzőit, de azok behelyettesítése után az állapotegyenlet már általános érvényű. Ennek megfelelően azt is mondhatjuk, hogy a kétparaméteres van der Waals állapotegyenlet egy alternatív alakját írtuk fel, amelyben az a és b konstansok helyett a közvetlenebb fizikai jelentéssel rendelkező kritikus adatok szerepelnek.

Kondenzált anyagok – folyadékok és szilárd testek – viselkedése egymáshoz sok szempontból hasonló, de jelentősen különbözik a gázokétól. (Ez alól csak a kritikus állapothoz közeli folyadék a

kivétel, ahol az még inkább a gázokhoz hasonlít.) Gázokban az izoterm kompresszibilitás közelítőleg fordítottan arányos a nyomással, amit ideális gázra könnyen beláthatunk:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} = -\frac{P}{nRT} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nRT}{P} \right) = -P \left(\frac{\partial (1/P)}{\partial P} \right)_{T,n} = \frac{1}{P} \quad (4.72)$$

Folyadékok és szilárd anyagok esetében a kompresszibilitás egyrészt sokkal kisebb, mint gázokban, másrészt a nyomástól csak igen kis mértékben függ. Jó közelítéssel igaz ezért a

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} = \kappa_T = \text{állandó} \quad (4.73)$$

összefüggés, amelynek integrálásával a

$$V = V_0 e^{-\kappa_T P} \quad (4.74)$$

állapotegyenletet kapjuk. (Ezt beláthatjuk úgy, hogy a fenti V függvényt deriválva P szerint visszkapjuk a $-\kappa_T V$ kifejezést.) Az egyenletben V_0 a térfogat határértéke az adott hőmérsékleten, zérus nyomáson. Ha kihasználjuk, hogy az atmoszférakustól nem nagyon eltérő nyomásokon $\kappa_T P \ll 1$, akkor az exponenciális függvény helyébe elsőfokú Taylor sorát írhatjuk (mivel a magasabb fokszámú tagok elhanyagolhatóan kicsik). A moláris térfogatra így a

$$v = v_0 (1 - \kappa_T P) \quad (4.75)$$

állapotegyenletet kapjuk. Állandó hőmérsékleten és változatlan összetétel mellett a kémiai potenciál a nyomás függvényében a vdP kifejezés integrálásával számítható (ld. (6.30) egyenlet):

$$\mu(T, P) = \mu_0 + \int_0^P v dp \quad , \quad (4.76)$$

ahol μ_0 a kémiai potenciál határértéke az adott hőmérsékleten, zérus nyomáson. Elvégezve a fenti állapotegyenlet integrálását, a kémiai potenciálra a következő kifejezést kapjuk:

$$\mu = \mu_0 + v_0 \int_0^P (1 - \kappa_T p) dp = \mu_0 + v_0 P (1 - \frac{1}{2} \kappa_T P) \quad (4.77)$$

(v_0 itt a moláris térfogat határértéke az adott hőmérsékleten, zérus nyomáson.) Folyadékok és szilárd testek kompresszibilitása olyan kicsi, hogy a fenti kifejezésben általában a $\kappa_T P$ tag is elhanyagolható.

A moláris szabadenergiát a kémiai potenciálból az $f = \mu - Pv$ összefüggés alapján számíthatjuk, ami a fentiek felhasználásával – a (4.75) moláris térfogat behelyettesítésével – az

$$f = \mu_0 + \frac{1}{2} \kappa_T P^2 v_0 \quad (4.78)$$

eredményre vezet. A második tag általában itt is elhanyagolható.

A moláris térfogat hőmérsékletfüggését a

$$\frac{dv_0}{dT} = \alpha_0 v_0 \quad (4.79)$$

összefüggéssel számíthatjuk, amelyben α_0 a hőtágulási együttható határértéke zérus nyomáson. Mivel kondenzált fázisokban α értéke rendkívül kicsi (kivéve a kritikus pont közelében), ezért a v_0 moláris térfogat is jó közelítéssel hőmérsékletfüggetlennek tekinthető. A kritikus hőmérséklet alatt kondenzált fázisok moláris térfogata a 10–100 cm³/mol nagyságrendbe esik. Atmoszférikus nyomás közelében az ebből számítható Pv szorzat 1–10 J/mol körüli energiát jelent, ami elhanyagolható a több nagyságrenddel nagyobb kémiai potenciálhoz és moláris szabadenergiához képest. Emiatt kondenzált fázisokban nincs jelentős különbség a szabadentalpia és a szabadenergia, illetve az entalpia és a belső energia moláris értékei között.

A kémiai potenciál hőmérséklet szerinti parciális deriváltja a moláris entrópia, amit a (4.77) összefüggésből kaphatunk:

$$s = -\frac{d\mu_0}{dT} - \alpha P v_0 (1 - \frac{1}{2} \kappa_T P) \quad (4.80)$$

Az $\frac{1}{2} \kappa_T P$ tag nem túl nagy nyomáson itt is elhanyagolható, így a moláris entrópiára jó közelítéssel alkalmazható az

$$s = -\frac{d\mu_0}{dT} - \alpha P v_0 \quad (4.81)$$

összefüggés. Ebből a $h = \mu + Ts$ összefüggés alapján felírhatjuk a moláris entalpiát is, amihez a μ -t a (4.77) egyenletből helyettesíthetjük be:

$$h = \mu_0 - T \frac{d\mu_0}{dT} + P v_0 (1 - \frac{1}{2} \kappa_T P - \alpha T) \quad (4.82)$$

A korábbi érveléssel összhangban általában ebben a kifejezésben is elhanyagolható a $P v_0$ -t tartalmazó utolsó tag.

Kondenzált fázisok tulajdonságaira az itt leírtak általánosan érvényesek, de a bennük szereplő paraméterek (α , κ_T , v_0 , μ_0 , stb.) természetesen anyagfüggők. Konkrét anyagokra, vagy az anyagok egyes csoportjaira érvényes állapotegyenleteket és fundamentális egyenleteket általában statisztikus termodinamikai számítások alapján szokás megállapítani.

4.5.1. Reális gázok kémiai potenciálja és a fugacitás

Reális gázok közvetlen felhasználásra alkalmas állapotegyenleteiben nem, de szabadentalpia alapú fundamentális egyenleteikben gyakran szerepel egy mennyiség, amely ugyancsak egy formális egyszerűsítés következtében került bevezetésre, hasonlóan a Z kompresszibilitási együtthatóhoz. Ennek értelmezéséhez írjuk fel a (4.22) egyenlet szerint a G szabadentalpia teljes differenciálját egykomponensű rendszerre (azaz *tiszta anyagra*):

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn \quad (4.83)$$

Ennek alapján látható, hogy tiszta anyagban a kémiai potenciál éppen a

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \quad (4.84)$$

derivált. A G szabadentalpia a g moláris szabadentalpiával $G = ng$ szorzattal adható meg, amiből következik, hogy

$$\mu = \left(\frac{\partial [gn]}{\partial n} \right)_{T,P} = g \quad , \quad (4.85)$$

azaz tiszta anyag kémiai potenciálja éppen megegyezik a moláris szabadentalpiával. A G alapú intenzív fundamentális egyenlet (ami 1 mol anyagra vonatkozik, így benne $dn = 0$) ezért felírható

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (4.86)$$

alakban. Állandó hőmérsékleten a dT növekmény is zérus, ilyenkor a $d\mu$ kifejezése mindössze a vdP tagból áll. Ideális gáz esetén a v moláris térfogat helyére beírhatjuk a $v = RT/P$ hányadost, így állandó hőmérsékleten

$$d\mu = RT \frac{1}{P} dP = RT d \ln P \quad . \quad (4.87)$$

A fenti egyenlet reális gázokra természetesen nem érvényes, hiszen azokra $v \neq RT/P$. Vezessünk be reális gázok leírására egy f mennyiséget, a *fugacitást*, amelyet beírva a fenti – csak ideális gázra érvényes – összefüggésbe, a kémiai potenciál helyes $d\mu$ kifejezését kapjuk:

$$d\mu = vdP = RT d \ln f \quad (4.88)$$

A fenti egyenlet átírható

$$RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = v \quad (4.89)$$

alakba. Vonjuk ki ebből az ideális gázokra érvényes

$$RT \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} \quad (4.90)$$

egyenletet:

$$RT \left[\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T \right] = v - \frac{RT}{P} \quad (4.91)$$

A szögletes zárójelben lévő különbségben a deriválás és a kivonás felcserélhetőségét kihasználva végezzük el először a kivonást, majd aztán a deriválást. A logaritmusok különbségének helyébe az argumentumok hányadosát írva a következő egyenletet kapjuk:

$$RT \left(\frac{\partial \ln[f/P]}{\partial P} \right)_T = v - \frac{RT}{P} \quad (4.92)$$

Nevezzük el a $\varphi = f/P$ hányadost *fugacitási tényezőnek*, és annak felhasználásával írjuk át az egyenletet

$$RT \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial P} \right)_T = v - \frac{RT}{P} \quad (4.93)$$

alakba. Használjuk ki, hogy ha a nyomás tart zérushoz, akkor a reális gázok viselkedése tart az ideális gáz viselkedéséhez, és integráljuk a fenti egyenletet zérus nyomástól az aktuális P nyomásig:

$$RT \int_0^P d \ln \varphi = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (4.94)$$

$P = 0$ nyomáson $f = P$, azaz $\varphi = 1$, így a bal oldali integrálás eredménye $RT [\ln \varphi - \ln 1] = RT \ln \varphi$, aminek alapján felírhatjuk:

$$RT \ln \varphi = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (4.95)$$

Az integrálás a jobb oldalon is elvégezhető, mivel $P = 0$ nyomáson $v = RT/P$, ezért az integrandus itt is mindig véges. A (4.88) egyenletet tehát átírhatjuk

$$d\mu = RT d \ln f = RT d \ln(\varphi P) \quad (4.96)$$

alakba. Így látszólag igen egyszerű összefüggéshez jutottunk, hiszen az ideális gázra érvényes (4.87) egyenletbe mindössze a φ korrekciós tényezőt (a fugacitási tényezőt) kellett beírni. Ne felejtjük el azonban, hogy a fugacitási tényező a (4.95) egyenlet szerint függ a nyomástól, ezen kívül még a hőmérséklettől is. Ennek tükrében az egyszerűsödés csak formai, hiszen konkrét számításokhoz szükségünk van a $\varphi(P, T)$ függvény ismeretére. Vegyük észre azonban azt is, hogy a $\varphi(P, T)$ szükségképpen *állapotfüggvény*, hiszen a (4.95) egyenlet szerint kiszámítható a $v(P, T)$ állapotfüggvény és az RT/P különbségének integrálásával.

A fugacitás használata egykomponensű gázok esetén nem igazán terjedt el, azt eredetileg is gázelegyek termodinamikai leírására vezették be, és erre a célra alkalmazzák széleskörűen. Erről az alkalmazásáról a 6.3.1. alfejezetben lesz szó részletesebben.

5. Termodinamikai folyamatok és gépek

A termodinamika axiómái egyensúlyi állapotokra érvényesek. A belőlük származtatható összefüggések az olyan állapotváltozásokra alkalmazhatók, amelyeknek során valamely kényszerfeltétel megváltozása (megszűnése) következményeként új egyensúlyi állapot alakul ki. Az egyensúlyi állapotokra jellemző mennyiségeket az állapotváltozók függvényeként adhatjuk meg. Az első axiómának megfelelően pl. az U , V , és n változók egyértelműen meghatározzák az egyensúlyi állapotot, amelyhez a második axióma alapján egyértelműen hozzárendelhetjük az $S(U, V, n)$ függvényt. Ennek megfelelően az U , V , és n változók által kifeszített teret *termodinamikai konfigurációs térnek* nevezhetjük, a benne elhelyezkedő lehetséges konfigurációk (az egyensúlyi állapotok) pedig az entrópiafüggvény értékei által meghatározott összefüggő felületen helyezkednek el. Ha ezt az entrópiafüggvényt egy koordináta-rendszerben ábrázoljuk, akkor annak képe egy olyan összefüggő felületet (az *állapotfelületet*, ld. 3.1. ábra) alkot, amely eleget tesz a második és harmadik axiómának, illetve azok következményének, azaz a függvény állandó energiájú metszete konkáv, állandó entrópiájú metszete pedig konvex. (Ezt onnan tudjuk, hogy állandó energia mellett a változások az entrópiát növelik, míg állandó entrópia mellett az energiát csökkentik; ld. 3. fejezet.)

Fontos hangsúlyozni, hogy a nem-egyensúlyi állapotok ebben a térben nem jeleníthetők meg. A bevezetőben említettük, hogy egyensúlyban a nagyon sok molekulából álló makroszkopikus rendszer bizonyos tulajdonságai a molekuláris tulajdonságok időfüggetlen várható értékei. Ha nincs egyensúly, akkor ezek a várható értékek vagy nem léteznek, vagy nem időfüggetlenek. A termodinamika által leírható állapotok izolált rendszerben ezért mindig az $S(U, V, n)$ függvényt megjelenítő állapotfelületen helyezkednek el. Ennek a következményeivel foglalkozunk a fejezet elején.

5.1. Kvázisztatikus, reverzibilis és irreverzibilis változások

Az egyensúlyi állapotot görög-latin eredetű szóval *sztatikus* állapotnak is nevezzük. Ha egy adott sztatikus állapotból (jelöljük ezt az $S(U, V, n)$ állapotfelületen A -val) a rendszert egy ettől különböző C állapotba akarjuk eljuttatni, az úgy lehetséges, ha valamilyen kényszerfeltételt megváltoztatunk. Ha pl. egy belső merev falat mozgathatóvá (flexibilissé) teszünk, változás csak abban az esetben következik be, ha a fal két oldalán a nyomás különböző volt. Amíg a fal mozog, addig a rendszernek a nyomáskiegyenlítődés által érintett részeiben nincs egyensúly, ezért a bekövetkező változást szigorúan véve nem tudjuk leírni a termodinamika összefüggéseivel. Azt azonban meg

tudjuk tenni, hogy az A és C pontok között az állapotfelületen kijelölünk néhány B_i -vel jelölt pontot, amelyeken keresztül a rendszer eljuthat az A pontból a C pontba. A kényszerfeltételeket ezután úgy határozzuk meg, hogy azok első megváltozása után a rendszer új egyensúlya éppen a B_1 pontba essen, majd a következő változtatás után a B_2 pontba, és így haladunk tovább, amíg a C pontba nem jut a rendszer. Világos, hogy a B_i pontoknak a folyamat nyomvonalán történő egyre sűrűbb elhelyezésével egyre kevésbé „hagyjuk” a rendszert kitérni az egyensúlyi állapotokból. Ha a felosztást tetszőlegesen sűrűre választjuk, akkor tetszőlegesen kicsi eltéréseket engedünk csak meg az állapotfelülettől. Végtelen sűrű felosztás eredményeképpen pedig a folyamat során mindig az állapotfelületen maradunk. Ez természetesen teljes mértékben nem valósítható meg, hiszen akkor visszajutnánk oda, hogy nyomáskülönbség nélkül várnánk nyomáskiegyenlítődést. Tetszőleges kis lépésekkel azonban – legalábbis elvben – lejátszódhat a folyamat. A valódi folyamatoknak ezt a közelítését nevezzük *kvázisztatikus¹ folyamatnak*.

A kvázisztatikus folyamat technikailag jó közelítéssel megvalósítható. A megvalósítás feltétele az, hogy a molekulák sokaságából álló rendszer változásai olyan lassúak legyenek, hogy eközben mindig létezzenek a makroszkopikus tulajdonságoknak megfelelő várható értékek, és azok időbeli változása sokkal lassúbb legyen, mint az egyensúlyi eloszlás kialakulásának sebessége. A példaként említett nyomáskiegyenlítődés esetében pl. az elmozduló fal hatására a fal közvetlen közelében hirtelen leesik a nyomás, mivel a fal elmozdulását a molekulák nem pillanatszerűen követik. A molekulamozgások legfeljebb hangsebességgel tudják követni ezt az elmozdulást, miközben lökéshullámok keletkezhetnek és terjedhetnek a közegben, amik részben visszaverődnek a falakról, részben a közegben magában lecsillapodnak. Eközben hidrodinamikai áramok is indulnak és lecsillapodnak. A lökéshullámok terjedése a hangsebességgel kapcsolatos, a hidrodinamikai áramok pedig a viszkozitással. Ettől a két mennyiségtől függ, hogy mekkora a rendszer *relaxációs ideje*, ami a „zavar” lecsillapodásához szükséges. Tudjuk, hogy a hangsebesség gázokban és folyadékokban néhány száz m/s nagyságrendű. Ez pl. folyadékokban vagy nagyobb nyomású (pl. légköri nyomású) gázokban azt jelenti, hogy a legfeljebb néhány μm -nyi távolságban „kiürült” tér kb. 10^{-5} másodperc alatt betöltődik, a kb. méteres kiterjedésű rendszerben pedig a lökéshullámok 10^{-3} – 10^{-2} másodperc alatt legalább egyszer visszaverődnek a szemközti falakról. Ha tehát egy dugattyút 0,001 másodperc alatt $1\mu\text{m}$ -nél nem nagyobb kitéréssel mozgatunk, akkor nagyjából teljesül a rendszer eredményes relaxációjának, azaz az egyensúlyhoz nagyon közeli állapotoknak bekövetkezése a változás egésze alatt. Az $1\mu\text{m}/0,001$ másodperc megfelel 10^{-3} m/s sebességnek, amely már biztosítja a kvázisztatikus változás feltételeit. A gyakorlatban alkalmazott sebességek

¹ A sztatikus név a *στατικός* [sztatikosz] = álló, megállított görög szóból ered. A *quasi* latin hasonlító és kötőszó, a *quam* és *si* szavak összetételéből származik, és mintha, közelítőleg, majdnem jelentése van. A kvázisztatikus jelentése ebben az összetételben tehát „majdnem egyensúlyi”, vagy „közelítőleg egyensúlyi”.

azonban ennél általában nagyobbak. Vizsgáljuk meg, milyen következménye van a folyamatok kvázisztatikustól való eltérésének.

Ha az előbbi dugattyúelmozdulási példában a tágulással kapcsolatos legnagyobb munkát szeretnénk kinyerni, akkor ahhoz a belső energia teljes megváltozását munka formájában szeretnénk megkapni. Ez zárt rendszerben a (2.22) egyenlet alapján a TdS hő zérus értékénél következne be, azaz adiabatikus (hőszigetelt) tágulás esetén. Ha azonban eltérünk az egyensúlytól, akkor a lökéshullámok okozta turbulenciák és súrlódások a közeg molekuláinak termikus energiáját növelnék, ami ezért felmelegedne, azaz a TdS hő zérusnál nagyobb lenne, következésképpen az entrópia növekedne. Mivel a kiegyenlítődési folyamatok mindig az entrópia növekedésének irányába zajlanak le maguktól, ezért a megnövekedett entrópia miatt a rendszerbe került TdS energia „benne maradna” a rendszerben, így az a munkavégzés során veszteséggé jelentkezne. Általánosítva azt mondhatjuk, hogy a kvázisztatikustól eltérő folyamatok munkavégzés szempontjából mindig *vesztést* jelentenek, a rendszerben pedig *növelik az entrópiát*. A példában a környezettel cserélt hő zérus volt, a TdS változás mégis zérusnál nagyobb. Ha nemzérus hőcsere is történt volna a rendszer és környezete között, akkor ez nyilván azt jelentette volna, hogy a kicserélt hőnél nagyobb a TdS változás. Szokás ezt úgy is fogalmazni, hogy

$$TdS \geq \delta Q \quad \text{vagy} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (5.1)$$

A képletekben megjelenő δ (kis görög delta) azt fejezi ki, hogy a δQ hő ugyan infinitezimálisan kis mennyiség, de nem köthető semmilyen állapotváltozó megváltozásához, hiszen nem kvázisztatikus folyamat során fellépő változásról van szó. (A kvázisztatikus hő illetve munka infinitezimális megváltozását szokás d jellel is jelölni az egyszerű d helyett, ezt a jelölést azonban ebben a könyvben nem alkalmazzuk. A munkáról és a hőről enélkül is tudjuk, hogy azok nem a rendszer változói.) Az (5.1) egyenletben az egyenlőség csak kvázisztatikus változásokra érvényes, minden ettől eltérő esetben a nagyobb reláció áll fenn.

Ha egy kvázisztatikus folyamat során eljuttattuk a rendszert az A pontból a B pontba, akkor a visszajutásra attól függően van lehetőségünk, hogy közben az entrópia hogyan változott. Ha az entrópia közben nőtt, akkor a folyamat magától lejátszódhatott, de visszafelé csak energia befektetésével tudjuk azt megvalósítani. Tudjuk ugyanis, hogy csupán a kényszerfeltételek megváltoztatásával izolált rendszerben az entrópia maximális lesz az összes lehetséges elrendeződés felett, ezért spontán változás közben csak növekedhet. Ha a rendszer entrópiája csökkent volna az A pontból a B-be jutás közben (ami természetesen csak energia befektetése árán valósulhatott volna meg), akkor a folyamat visszafelé spontán lejátszódhatna. Határesetben az A és B pontokban az entrópia értéke azonos, sőt azonos minden egyes közbülső pontban is a kvázisztatikus változás alatt. Ekkor az entrópia a folyamat során nem változna, így kvázisztatikusan a folyamatot odafelé (A-ból

B-be) és visszafelé (B-ből A-ba) is energia befektetése nélkül vezethetnénk. Erre a tulajdonságra utalva ezt az utolsó folyamatot megfordíthatónak vagy *reverzibilisnek* is szokás nevezni, mivel „ingyen” visszafordítható¹. Megjegyezzük, hogy a nem kvázisztatikusan vezetett folyamat eleve nem megfordítható (azaz *irreverzibilis*), hiszen mindenképpen entrópiaváltozással jár, amint ezt az (5.1) egyenletből is láthatjuk.

Foglaljuk össze a folyamatokra vonatkozó eddigi megállapításokat és következtetéseket az alábbiakban a megfelelő relációk segítségével. A relációkban ΔS véges, dS pedig infinitezimális entrópiaváltozást jelent.

$\Delta S > 0$: természetes (irreverzibilis) folyamat

$\Delta S = 0$: reverzibilis folyamat

$\Delta S < 0$: nem természetes (nem spontán) folyamat

$dS > \frac{\delta Q}{T}$: nem kvázisztatikus (irreverzibilis) folyamat

$dS = \frac{\delta Q}{T}$: kvázisztatikus (reverzibilis) folyamat

$dS < \frac{\delta Q}{T}$: lehetetlen folyamat

Megállapíthatjuk azt is, hogy a termodinamika szigorúan véve csak kvázisztatikus állapotváltozások leírására alkalmas. Valódi folyamatok esetén termodinamikai számításaink eredményei csak közelítéssel alkalmazhatók, mivel nem veszik figyelembe a fellépő veszteségeket. Ennek tudomásul vételével tudjuk csak leírni hőerőgépek, hűtőgépek és egyéb termodinamikai berendezések működését is, amennyiben csak termodinamikai számításokra támaszkodunk.

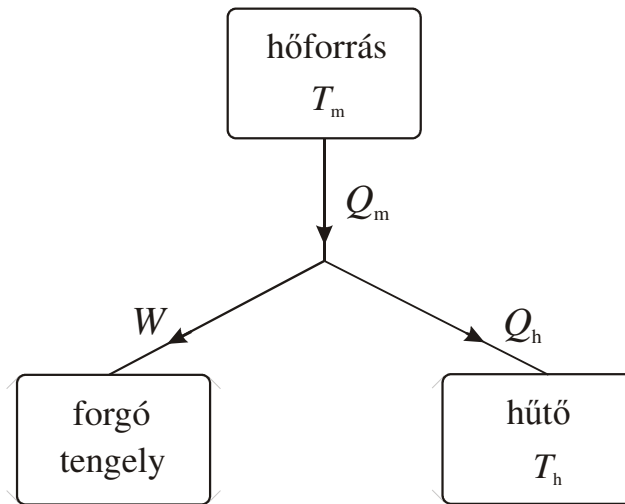
5.2. Hőerőgépek működése. A Carnot gép és a Carnot körfolyamat

A hőerőgépek termikus energiát („hőt”) alakítanak át mechanikai munkává. Működésüket vázlatosan az 5.1. ábra szemlélteti. Az elvi szempontból legegyszerűbb és leghatékonyabb hőerőgépet a hőt munkává alakító berendezésekről elsőként megjelent elméleti munka szerzőjéről² *Carnot gépnek*, az abban megvalósuló termodinamikai folyamatot pedig *Carnot körfolyamatnak* vagy *Carnot ciklusnak* nevezzük. (Folyamatosan működő gépnek működése során újra és újra vissza kell térni ugyanazokba az állapotokba; ezt nevezzük körfolyamatnak, vagy latin eredetű szóval *ciklusnak*.) Az előző alfejezetből tudjuk, hogy veszteség nélküli működéshez kvázisztatikus körfolyamatra van szükség. Carnot javasolta először, hogy olyan gépet kell szerkeszteni, amelyben hőmérsékletváltozás csak munkavégzéssel járó folyamatokban fordulhat elő, és a hőmérséklet

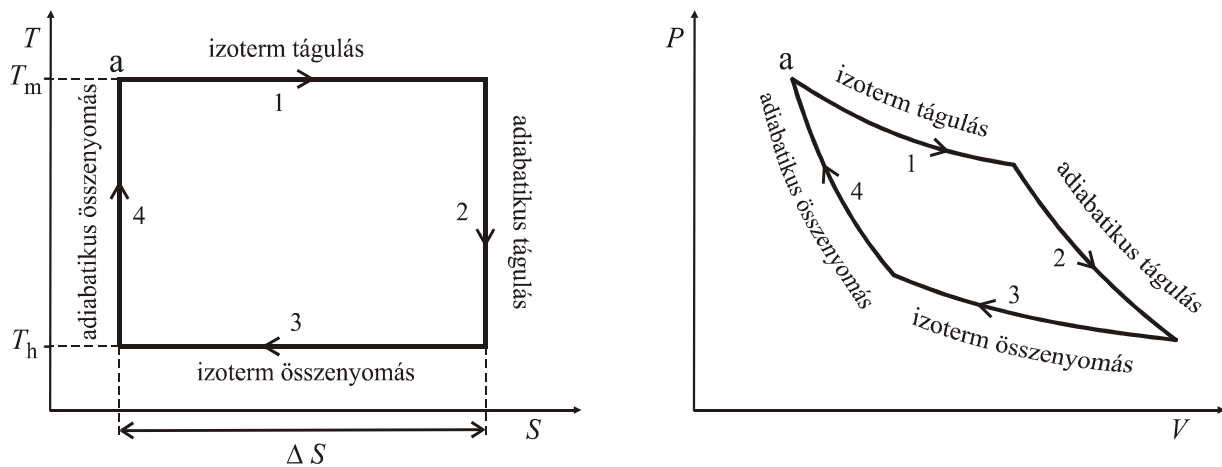
¹ A *reverzibilis* szó a latin *reversio* = visszatérés, visszafordulás szó származéka, jelentése „visszatérésre képes”.

² Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) francia mérnök-katonatiszt „*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*” című 118 oldalas könyve 1824-ben Párizsban jelent meg. A hosszú cím jelentése: gondolatok a tűz (azaz hő) mozgató erejéről és annak kinyerésére alkalmas gépekről.

változásával járó munkavégzés is veszteségmentes. A Carnot gép működése során megvalósuló körfolyamatot az 5.2. ábra szemlélteti.



5.1. ábra. Hőerőgépek működésének elvi vázlatja. A gép működése során a T_m magasabb hőmérsékletű hőtartályból (hőforrás) a munkaközegnek átadott Q_m energia egy része egy forgó tengely meghajtására fordítódik (ez a hasznos munka, W), másik részét (Q_h) pedig a T_h hőmérsékletű hőtartály (hűtő) elnyeli és továbbítja a környezetnek.



5.2. ábra. Carnot hőerőgép körfolyamatának ábrázolása $T-S$ és $P-V$ diagramban. A folyamat egymást követő lépéseit az a-val jelölt állapotból kiindulva a számok mutatják. A Carnot hűtőgépben vagy hőszivattyúban ugyanilyen körfolyamat játszódik le, csak fordított irányban, $4-3-2-1$ egymást követő lépések során.

Az ábra $T-S$ diagramjából látható, hogy mind a hőfelvétel, mind a hőleadás állandó hőmérsékleten történik, míg a melegebb hőtartály T_m hőmérsékletéről a hidegebb hőtartály T_h hőmérsékletére hűlés, illetve a fordított irányban történő melegedés hőszigetelt (adiabatikus) körülmények között, amikor a belső energia teljes megváltozása munka formájában jelentkezik. A $T-S$ diagram alapján könnyen számítható a hő, míg a $P-V$ diagram alapján a munka.

Hőerőgépek hatásfokát az

$$\eta = \frac{\text{kinyert munka}}{\text{felvett energia (hő)}} \quad (5.2)$$

hányadossal definiáljuk. A Carnot körfolyamat $P-V$ diagramján látható, hogy mind a négy részlépésben történik munkavégzés; a tágulások során a közeg végez munkát a környezetén, az összenyomások során pedig a környezet végez munkát a közegen. Az 1-gyel és 3-mal jelölt részfolyamatok állandó hőmérsékleten játszódnak le, miközben hőcsere történik a hőtartályok és a munkaközeg között. Mivel a hőmérséklet mindkét lépésben állandó, a hőcsere a TdS integrálásával egyszerűen számítható $T\Delta S$ alakban. A 2-vel és 4-gyel jelölt lépések adiabatikusan játszódnak le, azaz eközben nincs hőcsere a környezettel, így az entrópia sem változik. A teljes körfolyamat után a közeg visszatér a kiindulási (a-val jelölt) állapotba, így az entrópia megváltozása eközben zérus, azaz az 1 lépés során ugyanannyival növekszik, mint amennyivel a 3 lépés során csökken. (Ez a ΔS változás leolvasható az ábráról is.) A körfolyamat végén természetesen a belső energia megváltozása is zérus. Használjuk ki ezt a két összefüggést a hatásfok kiszámítására.

A belső energia teljes megváltozása az 1 és 3 lépésekben cserélt hő, valamint a négy lépés mindegyikében fellépő munka összege. Írjuk ezt fel úgy, hogy a közeg által az 1 és 2 folyamatok során végzett munkát együtt jelöljük W_{ki} -vel, a környezet által a 2 és 3 folyamatban a közegen végzett munkát pedig együtt W_{be} -vel. A $|W_{ki}| - |W_{be}|$ különbség éppen az (5.2) egyenlet számlálójában szereplő kinyert munka. Hasonlóképpen jelöljük az 1 lépésben felvett hőt Q_{be} -vel, a 3 lépésben leadott hőt pedig Q_{ki} -vel. A teljes körfolyamat során a környezettel cserélt munka és hő összege adja a belső energia megváltozását, ami zérus – mivel a végállapot azonos a kezdeti állapottal. Felírhatjuk ezért a

$$\Delta_1^4 U = |W_{be}| - |W_{ki}| + |Q_{be}| - |Q_{ki}| = 0 \quad (5.3)$$

összefüggést, amiből a $|W_{ki}| - |W_{be}|$ kinyert munka egyszerűen számítható:

$$|W_{ki}| - |W_{be}| = |Q_{be}| - |Q_{ki}| \quad (5.4)$$

Ezt az (5.2) egyenletbe helyettesítve megkapjuk a Carnot hőerőgép hatásfokát:

$$\eta = \frac{\text{kinyert munka}}{\text{felvett energia (hő)}} = \frac{|W_{ki}| - |W_{be}|}{|Q_{be}|} = \frac{|Q_{be}| - |Q_{ki}|}{|Q_{be}|} \quad (5.5)$$

Az egyenletben szereplő Q_{be} és Q_{ki} hő a korábban leírtak alapján egyszerűen számítható $T_m \Delta S$, illetve $T_h \Delta S$, alakban. Ezek behelyettesítésével a hatásfok a következőképpen írható:

$$\eta = \frac{T_m \Delta S - T_h \Delta S}{T_m \Delta S} = \frac{T_m - T_h}{T_m} \quad (5.6)$$

A fenti eredményeket összefoglalva felírhatjuk a Carnot hőerőgép hatásfokát az alábbi alakban:

$$\eta = 1 - \frac{T_h}{T_m} \quad (5.7)$$

Ebből kiolvashatjuk pl. azt, hogy a hidegebb hőtartály T_h hőmérsékletének csökkentésével a hőerőgép hatásfoka egyre emelkedik. Ha a T_h hőmérséklet eléri a zérust, csak akkor érhetünk el egységnyi hatásfokot. Zérusnál nagyobb hűtőhőmérséklet esetén a hőerőgép hatásfoka mindig kisebb egynél, azaz a termikus energia teljes mértékben nem alakítható át munkává. (Amint később látni fogjuk, a zérus hőmérséklet eléréséhez végtelen sok energia kellene, ezért általánosságban kimondhatjuk, hogy a hőerőgépek hatásfoka mindig kisebb egynél.)

A 21. század elején az erőművekben használatos hőerőgépekben általában 500 °C körüli melegtartályt és 80 °C körüli hűtőt alkalmaznak, ami megfelel kb. 773 K és 353 K hőmérsékletnek a termodinamikai hőmérsékleti skálán. Az ebből számítható hatásfok 54,3 %, tehát általában ennél kisebb hatásfokúak a század elejének szokásos hőerőművei. Újabban terjed az olyan kisebb teljesítményű erőművek építése is, amelyek folyópartra települnek, és a folyóvizek kb. 20 °C hőmérsékletű vizét használják hűtésre. Ezek hatásfoka akár 60 % is lehet. A felhasznált fűtőanyag maradék energiatartalmát (a „hulladék hőt”) szokás távfűtésre fordítani. A fűtésre is használt erőműveket nevezik *kogenerációs erőműnek*.

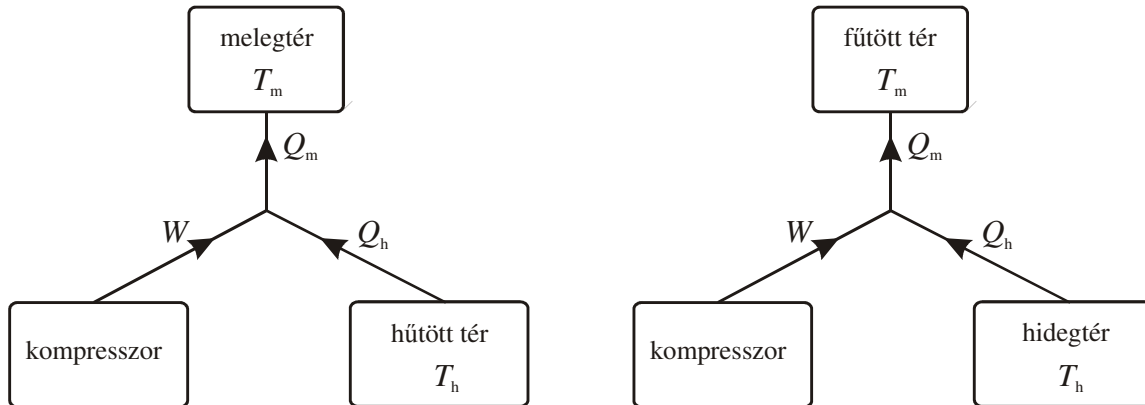
5.3. Hűtőgépek és hőszivattyúk működése. A Carnot hűtőgép és a Carnot hőszivattyú

Hűtőgépnek azt a berendezést nevezzük, amely mechanikai energia felhasználásával (munkavégzéssel) termikus energiát (hőt) von el egy alacsony hőmérsékletű helyről, azaz valamely anyagi közeg termikus energiájának egy részét mechanikai energia felhasználásával „kivezeti” a közegből, és azt leadja egy magasabb hőmérsékletű hőtartálynak. (Megjegyezzük, hogy vannak elektromos munkát vagy hőt közvetlenül energiaforrásként felhasználó hűtőgépek is, ezekkel azonban itt nem foglalkozunk.) A hőszivattyú ugyanígy működik, de annak alkalmazásakor nem a hideg hely hűtése, hanem a meleg hely fűtése a feladat. Mindkét berendezés működését az 5.3. ábrán szemléltetjük vázlatosan.

Az 5.1. és 5.3. ábra összehasonlításából látható, hogy a hűtőgép és a hőszivattyú elvileg a hőerőgép működési irányának megfordításával is előállítható. A Carnot körfolyamat alapján működő hűtőgépben vagy hőszivattyúban ezért az 5.2. ábrán látható körfolyamat valósul meg, csak éppen fordított irányban. A berendezések hatékonyságának számítását ezért ugyanazon mennyiségek felhasználásával végezhetjük, mint a Carnot hőerőgép estében.

Hűtőgépek *jósági tényezőjét* az általuk elvégzendő feladat alapján úgy fogalmazhatjuk meg, hogy azok adott munka végzésével mennyi hőt vonnak el a hűtött térből:

$$\varepsilon = \frac{\text{hűtött térből felvett hő}}{\text{befektetett munka}} \quad (5.8)$$



5.3. ábra. Hűtőgép és hőszivattyú működésének elvi vázlata. A hűtőgép a kompresszor által végzett W munka felhasználásával a T_h hőmérsékletű hűtött térből Q_h hőt von el, a T_m hőmérsékletű melegtérbe pedig Q_m hőt ad le. A hőszivattyú a kompresszor által végzett W munka felhasználásával a T_h hőmérsékletű hidegtérből elvon Q_h hőt, a T_m hőmérsékletű fűtött térbe pedig Q_m hőt ad le.

A számlálóba így Q_h írható, a nevezőbe pedig ezúttal $|W_{be}| - |W_{ki}|$, aminek helyére az energia-megmaradás alapján $|Q_{ki}| - |Q_{be}|$, azaz $|Q_m| - |Q_h|$ írható:

$$\varepsilon = \frac{|Q_h|}{|Q_m| - |Q_h|} = \frac{T_h \Delta S}{T_m \Delta S - T_h \Delta S} = \frac{T_h}{T_m - T_h} \quad (5.9)$$

Az eredményből látható, hogy ha a hűtött tér hőmérséklete csökken, vagy a melegtér hőmérséklete nő, akkor a jósági tényező is csökken. Hőerőgépek η hatásfokától eltérően a hűtőgép ε jósági tényezője egynél nagyobb is lehet. A háztartási hűtőgépek pl. valamivel 20°C feletti melegtérbe bocsátják az elvont hőt. Az 5°C körüli normál hűtőtér ennek megfelelően ideális esetben közel 14-es jósági tényezővel hűthető, a -20°C körüli mélyhűtőtér azonban csak 6-nál kisebb jósági tényezővel. A hűtőgépek Q_m hulladék hője is hasznosítható; ezzel szokás pl. fűteni olyan bevásárlóközpontokat, amelyek mellett hűtött raktárak működnek.

Hőszivattyúk *jósági tényezőjét* az általuk elvégzendő feladat alapján úgy fogalmazhatjuk meg, hogy azok adott munka végzésével mennyi hőt szállítanak a fűtött térbe:

$$\varepsilon' = \frac{\text{fűtött térbe leadott hő}}{\text{befektetett munka}} \quad (5.10)$$

A számlálóba így Q_m írható, a nevezőbe pedig ezúttal is $|W_{be}| - |W_{ki}|$, aminek helyére az energia-megmaradás alapján most is $|Q_{ki}| - |Q_{be}|$, azaz $|Q_m| - |Q_h|$ írható:

$$\varepsilon' = \frac{|Q_m|}{|Q_m| - |Q_h|} = \frac{T_m \Delta S}{T_m \Delta S - T_h \Delta S} = \frac{T_m}{T_m - T_h} \quad (5.11)$$

Látható, hogy a hűtőgépekhez hasonlóan a hőszivattyúk jóságai tényezője is csökken a meleg és hideg tartályok közötti hőmérsékletkülönbség növekedésével.

Érdekes összevetni ugyanolyan hőmérsékletű hőtartályok között működő hőszivattyú és hűtőgép jóságai tényezőjét:

$$\varepsilon' - \varepsilon = \frac{T_m}{T_m - T_h} - \frac{T_h}{T_m - T_h} = 1 \quad (5.12)$$

Ennek megfelelően a berendezés jóságai tényezője hőszivattyúként mindig 1-gyel nagyobb, mint hűtőgépként.

Ha a környezeti hőmérséklet $-5\text{ }^\circ\text{C}$, és a belső teret $22\text{ }^\circ\text{C}$ -ra fűtjük, a hőszivattyú jóságai tényezője ideális Carnot gép esetén 10,9. A gyakorlatban ugyanekkora hatásfok a veszteségek miatt nem érhető el, de összevetve ezt azzal, hogy ha a hőszivattyú meghajtása helyett az elektromos energiát közvetlenül, ellenállás melegítésével használnánk fűtésre, akkor már 2 körüli jóságai tényező esetén is megéri a hőszivattyú használata. Ahol elterjedten használnak légkondicionálást a nyári időszakban, ott a téli fűtés a légkondicionáló hűtőjének kis átalakításával megoldható. Ennek megfelelően legelterjedtebben az Amerikai Egyesült Államok déli részén használatos a hőszivattyú lakások fűtésére.

5.4. Hőerőgépek és hűtőgépek a gyakorlatban

A Carnot gépek hatásfoka ugyan a lehető legnagyobb, de azok gyakorlati megvalósítása nem egyszerű feladat. Amikor a melegebb hőtartályból állandó hőmérsékleten lezajló energiaátadás szerepel a körfolyamatban, akkor természetesen nem lehet az energiaátadást megvalósítani úgy, hogy a hőtartály és a munkaközeg hőmérséklete azonos legyen, hiszen azok termikus egyensúlyban lennének egymással. Az energiaátadáshoz elvileg elegendő, ha az energiát felvevő közeg hőmérséklete tetszőlegesen kis értékkel kisebb az energiát leadó hőtartályénál. Ez a gyakorlatban is megvalósítható pl. úgy, hogy az energiát felvevő közeg éppen egy folyadék, amely állandó nyomáson egyensúlyban van saját gőzével. Ilyenkor állandó hőmérsékleten történő hőátadással a folyadék párolog, így a munkaközeg tágul, abban a folyadék elpárolog. A hidegebb hőtartállyal érintkező munkaközeg hasonlóképpen kondenzáció (a gőz folyadékká alakulása) során adhat le hőt a tartálynak. Carnot körfolyamat esetén azonban ilyen körülmények között az adiabatikus tágulás során a munkahengerben vagy turbinában a gőz mellett folyadékcseppek is lennének, amik olyan mértékű mechanikai igénybevételt jelentenének, amelynek következtében a berendezés meglehetősen hamar tönkremenne. Hasonlóképpen problémát jelentene, hogy az összenyomást végző kompresszorban is gőz és folyadék lenne egyszerre. Egyrészt nagy és veszteséges

berendezésekkel lehet csak gázokat összenyomni, másrészt a kompresszor alkatrészeit is tönkretennék a gőzben lévő folyadékcseppek. Mindezek kikerülésére a Carnot folyamattól eltérő módon működő hőerőgépeket és hűtőgépeket (hőszivattyúkat) szokás alkalmazni a gyakorlatban. A továbbiakban ezek közül az erőművekben és a kompresszoros hűtőgépekben, valamint hőszivattyúban egyaránt elterjedten alkalmazott *Rankine körfolyamat* alapján működő berendezésekkel foglalkozunk csak. Itt mindössze megemlítjük, hogy a zárt rendszerű Rankine gőzkörfolyamat mellett a hőerőgépek között igen elterjedten alkalmazzák a robbanómotorokat, amelyeknek munkaközege ciklusonként megújul. Ilyen pl. a benzinmotorokban megvalósított Otto ciklus, a Diesel motorokban megvalósított Diesel ciklus, és még több, különböző elven működő körfolyamat.

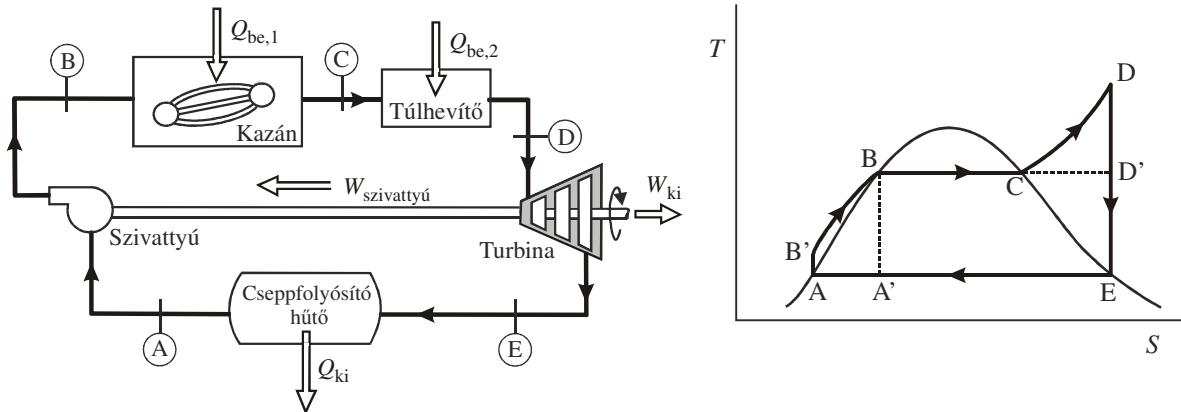
5.4.1. Rankine körfolyamattal működő hőerőgépek

Rankine¹ skót fizikus és mérnök olyan gépet szerkesztett, amely közel áll a Carnot által megfogalmazott feltételekhez, de abban az összenyomás (5.2. ábra 4) egyrészt a lehető legkisebb térfogatváltozással jár, és csak folyadékot kell a szivattyúnak összenyomni, ugyanakkor a munkavégzés (adiabatikus tágulás) a lehető legnagyobb térfogatváltozással jár, miközben a táguló közeg főleg gőz, amely csak elenyésző mennyiségű folyadékot tartalmaz. Ez a körfolyamat kis veszteséggel megvalósítható, hatásfoka mégsem tér el jelentős mértékben a Carnot gép hatásfokától. A Rankine hőerőgépet megvalósító berendezés vázlatos rajzát és annak működését leíró körfolyamatot az 5.4. ábrán láthatjuk.

A berendezés működése során a munkaközegként alkalmazott folyadékot egy szivattyú az A-val jelzett állapotból bejuttatja a nagyobb nyomású és hőmérsékletű kazánba, ahol az a $T-S$ diagramban a B és C pontok között állandó hőmérsékleten telített gőzzé alakul, miközben entrópiája (azaz hőtartalma) folyamatosan nő. (A $T-S$ diagramban látható görbe vonal a folyadék-gőz egyensúlyt ábrázolja; attól balra folyadék, jobbra pedig gőz található. A görbe alatt nem létezik fázis; ha a rendszer állapota oda esik, akkor az mindig az adott hőmérsékleten berajzolt vízszintes vonal és a görbe metszéspontjaival jellemezhető állapotú folyadék és gőz alakjában létezik, amelyek aránya a vízszintes vonal végpontoktól való távolságtól függ. A folyadék-gőz egyensúly részletes tárgyalása a 7.2. alfejezetben olvasható.) A forralást követően a gőzt a C és D pontok között állandó nyomáson túlhevítik. Ezután a nagynyomású forró gőz a hőszigetelt turbinában kitágul, és az ahhoz csatlakozó forgó tengelyen munkát végez. Végezetül a „fáradt” (kisnyomású) gőz a cseppfolyósító hűtőben állandó hőmérsékleten teljesen folyadékká alakul. (A hűtéssel a kondenzációs hőt kell elvezetni.) Kondenzáció után a folyékony munkaközeg ismét a szivattyúba

¹ William John Macquorn Rankine (1820-1872) skót fizikus és mérnök jelentős szerepet játszott a termodinamika korai időszakában mind az elmélet, mind a gépek gyakorlati megvalósításának területén. Az 1850-es és 60-as években kidolgozta a gőzgépek modern elméletét.

jut, ezzel a körfolyamat az elejétől folytatódhat. A körfolyamat hatásfokának számítása során a B - C és E - A izoterm, a C - D izobár és a D - E adiabatikus változások könnyen kezelhetők, de a gőzével telített egyensúlyi folyadék leírása az A és B pontok között bonyolult. Ehelyett a számítást egyszerűen úgy szokás elvégezni, hogy az A - B' adiabatikus összenyomás és az azt követő B' - B izobár hevítés energiaszükségletét számítják a közvetlen A - B összenyomás helyett.



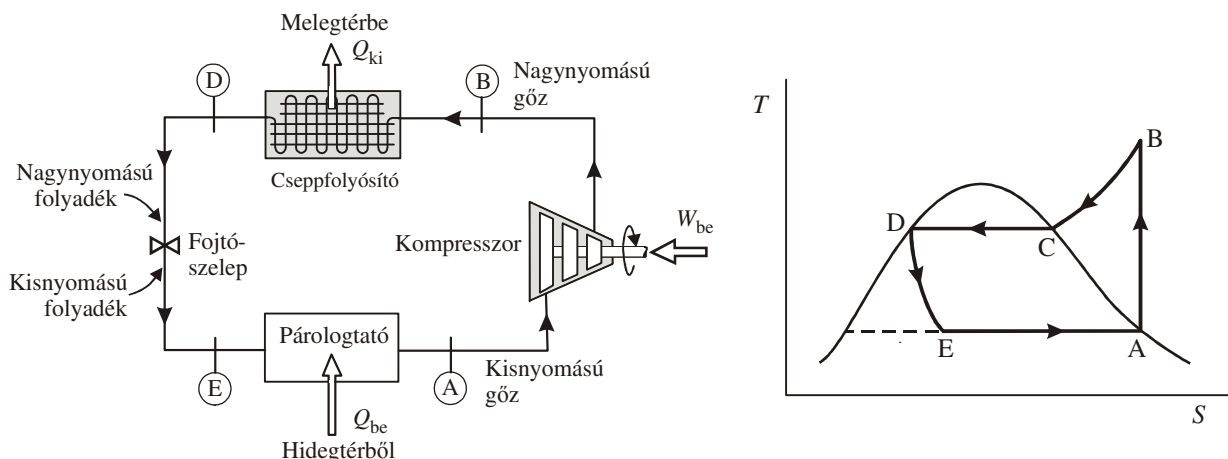
5.4. ábra. Rankine gőzkörfolyamattal működő hőerőgép vázlatos rajza, valamint az abban lejátszódó körfolyamat ábrázolása $T-S$ diagramban. A kazánban (forralóban) és a túlhevítőben felvett hőt a munkaközeg a turbinában kitágulva, annak tengelyét forgatva munka formájában leadja. Az innen kikerülő fáradt gőzből a cseppfolyósító hűtőben kicsapódott folyadékot a szivattyú ismét belenyomja a forralóba. A $T-S$ diagramban szereplő betűk a működési vázlaton szereplő betűknek megfelelő állapotokat jelölik. A munkaközeg áramlásának irányát a nyilak mutatják. Néhány (hatásfokjavító) módosítással ezen a körfolyamaton alapszik a nagy hőerőművek működése.

Az 5.4. ábrán feltüntettük a Rankine hőerőgép kazánja és hűtője hőmérsékletén lévő hőtartályok között működő Carnot-gép elképzelt $A' - B - D' - E$ körfolyamatát is, amit a szaggatott vonalakkal kiegészített téglalap mutat. Látható, hogy ennek megvalósításához az A' pontból folyadék-gőz elegyet kellene összenyomni – ami csak igen nehezen és nagy veszteséggel kivitelezhető, illetve a C és D' között a gőz nehezen megvalósítható izoterm tágítását kellene megoldani. (Ha viszont nem hevíténénk túl a gőzt, hanem a C pontnak megfelelő telített gőz állapotban vezetnénk be az adiabatikus turbinába, akkor a turbinában képződnének cseppek, amelyek nagyon megnehezítenék annak működőképességét.) Ezeket a technikai nehézségekkel és nagy veszteségekkel járó folyamatokat lehet elkerülni a Rankine hőerőgép alkalmazásával. Ennek ára viszont az, hogy az ideális (vesztésmentes) Rankine gép hatásfoka kisebb, mint az ugyanolyan hőmérsékletű hőtartályok között működő Carnot gép hatásfoka. Egy $600\text{ }^\circ\text{C}$ -os és egy $20\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőtartály között működő Carnot gép (elméleti) hatásfoka $66,4\%$ lenne. A $600\text{ }^\circ\text{C}$ -ra túlhevített vízgőzzel és $20\text{ }^\circ\text{C}$ -os cseppfolyósító hűtővel működő kvázisztatikus Rankine gép

hatásfoka ugyan mindössze 44,1%, a veszteségek azonban olyan kis mértékűek a Rankine gépben, hogy létezik az említett működési hőmérsékletek mellett kb. 39%-os hatásfokkal működő hőerőmű.

5.4.2. Rankine körfolyamattal működő hűtőgép és hőszivattyú

A kompresszoros háztartási hűtőgépek legtöbbször szintén a Rankine körfolyamat alapján működik. A megfelelő berendezés – amelynek vázlatos rajza az 5.5. ábrán látható – majdnem pontosan a Rankine hőerőgép elvén működik, csak fordított irányban. A legszembevetőbb különbség az, hogy a D és E állapotok között nem turbina, hanem egy fojtószelep van. (A fojtószelep vagy egy kis lyuk, vagy egy vékony kapilláris a két csővezeték között, amelyiken keresztül a gáz kitágul, így a nyomás leesik.) Ennek oka a $T-S$ diagramon is látható; a tágulás során a D állapotú folyadékból részben gőz lesz. Ez egyrészt a fentiekben olvashatók miatt nehézséget támasztana a turbina megvalósításában, másrészt a táguló folyadék lényegesen kisebb munkát végezne, mint a gőz, ezért ezt a munkát nem is érdemes hasznosítani, így az a veszteségek között jelentkezik. A másik különbség az, hogy az irány megfordítása miatt a hűtőgépben nem a folyadékot kell szivattyúzni, hanem a gőzt kell egy kompresszorral összenyomni.



5.5. ábra. Rankine gőzkörfolyamattal működő hűtőgép, illetve hőszivattyú vázlatos rajza, valamint az abban lejátszódó körfolyamat ábrázolása $T-S$ diagramban. A működés során a párolgató a hidegtérből felveszi a Q_{be} hőt, ami a folyadék elpárolgatására használandó fel, majd a kompresszor által összenyomott gáz cseppfolyósítás közben a felszabaduló Q_{ki} hőt leadja a melegtérbe. A munkaközeg áramlásának irányát a nyilak mutatják.

A hűtőgép működése során a hőszigetelt gőzkompresszor az A állapotú kisnyomású gőzt komprimálja (összenyomja) a B állapotba, a cseppfolyósító hűtő csőkígyójának bemenetére. Ott a gőz kondenzál, az eközben felszabaduló hőt pedig a nagy felületű csőkígyó leadja a környező levegőnek. Az így keletkező nagynyomású, D állapotú folyadék egy fojtószelepen át kitágulva az E állapotú folyadék-gőz eleggyé alakul. Az elegyben lévő maradék folyadék a párolgatóban állandó hőmérsékleten gőzzé alakul. Ez a párolgási folyamat hűti a hidegteret; a párolgás energiáját az

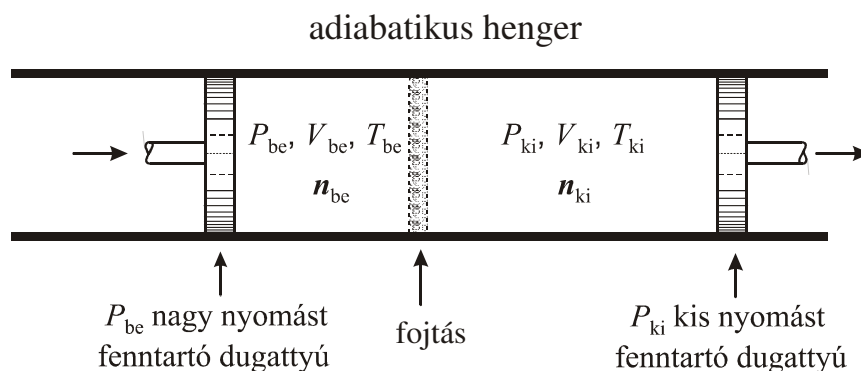
onnan elvont hő fedezi. Az elpárolgott gőz ismét A állapotú, és a körfolyamat a kompresszorban előlről kezdődik.

A D és E állapotok közötti változást megvalósító fojtószelep általában egy vékony kapilláris, amelyen keresztül *izentalpikus* tágulás játszódik le, ezért növekszik valamennyire a folyadék entrópiája is, és az közben részben el is párolog. A körfolyamatnak ez a szakasza különbözik leginkább a Rankine hőerőgép körfolyamatától.

A háztartási hűtőgépekben megvalósított Rankine körfolyamat kvázisztatikus hatásfoka is kisebb a Carnot hűtőgép hatásfokánál, ezen kívül a veszteségek is elég jelentősek. Ezért egy egyszerű hűtőszekrény jósági tényezője általában mindössze 2,5 körüli, míg egy mélyhűtőé nem sokkal nagyobb 1-nél. Nem túl nagy hőmérsékletkülönbségek esetén a hőszivattyúk szokásos jósági tényezője általában 4 körül van.

5.4.3. Izentalpikus folyamatok: a Joule-Thomson effektus

A Rankine hűtőgép leírásakor az 5.4.2. alfejezetben említettük, hogy a fojtáson keresztül történő tágulásnak gyakorlati jelentősége van. Ugyanezt a tágulási folyamatot alkalmazzák gázok cseppfolyósítására szolgáló berendezésekben is. A tágulást megvalósító berendezést (5.6. ábra) Joule¹ és Thomson közösen fejlesztette ki, ezért nevezzük a fojtáson keresztül történő tágulást Joule-Thomson (vagy Joule-Kelvin) folyamatnak. A fojtást Joule és Thomson eleinte selyemszövettel, később tengeri szivaccsal végezte, helyettük azonban alkalmazható pl. kis lyuk, vékony kapilláris, vagy kis pórusméretű üvegszűrő is.



5.6. ábra. Joule-Thomson folyamatot megvalósító berendezés vázlatos rajza. A P_{be} nagynyomású gáz a fojtáson átpréslődve kitégú, és nyomása P_{ki} értékre csökken. Az áthatolás a fojtáson elegendően lassú ahhoz, hogy mind a bemenő, mind a kimenőoldalon egyensúly alakuljon ki.

¹ James Prescott Joule (1818-1899) angol sörfőzdetulajdonos, autodidakta fizikus, aki főként az energiaátalakulások pontos mérésével foglalkozott; az energia SI egységét is róla nevezték el.

A működés leírásához tekintsük azt az állapotot, amikor állandó P_{be} nyomás mellett a bal oldali dugattyúval átpréseltünk n_{be} mól gázt a fojtáson, ami P_{ki} nyomás mellett átkerült a fojtás jobb oldalára, azaz $n_{be} = n_{ki}$. A dugattyúk is, a henger is hőszigetelő, ezért a belső energia eközben csak a baloldali dugattyú által a gázon végzett $P_{be}V_{be}$ és a gáz által a jobb oldali dugattyún végzett $P_{ki}V_{ki}$ munka hatására változhatott meg:

$$U_{ki} = U_{be} + P_{be}V_{be} - P_{ki}V_{ki} \quad (5.13)$$

Ebből felírható az

$$U_{ki} + P_{ki}V_{ki} = U_{be} + P_{be}V_{be} \quad (5.14)$$

egyenlőség, amiről észrevehetjük, hogy azt jelenti, hogy $H_{ki} = H_{be}$, azaz a folyamat során az entalpia nem változott meg, ezért nevezzük azt *izentalpikusnak*.

Az izentalpikus folyamatot kísérő hőmérsékletváltozás a

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H,n} dP \quad (5.15)$$

összefüggés integrálásával adható meg, és a nyomáskülönbségen kívül a $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H,n}$ *Joule-Thomson együtthatótól* függ. Ez az együttható kifejezhető a 4.4.2. fejezetben bevezetett mérhető mennyiségekkel. A következő számítások során feltételezzük az anyagmennyiség állandóságát, és az extenzív mennyiségeket egyúttal 1 mol anyagmennyiségre vonatkoztatjuk, ezért az n összetételi változót nem is szerepeltetjük. A ciklikus szabályból az (F1.23) összefüggés alkalmazásával a Joule-Thomson együttható felírható

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \quad (5.16)$$

alakban. A mérhető mennyiségek a $G(T, P, n)$ függvény parciális deriváltjai. A

$$H = G + TS \quad (5.17)$$

kifejezés alapján felírhatjuk:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (5.18)$$

A (4.38) egyenletből beírhatjuk $(dS/dP)_T$ helyébe $-\alpha v$ -t (v a moláris térfogat), a $(dG/dP)_T$ -ről pedig a (4.54) egyenlet alapján tudjuk, hogy az éppen a térfogat, ezért annak a helyébe is a v moláris térfogatot írhatjuk. Ezek figyelembevételével az (5.16) számlálója helyébe

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = v - \alpha T v \quad (5.19)$$

írható. A nevezőbe a (4.26) egyenlet alapján (mivel 1 molra vonatkoztatunk) a c_P moláris hőkapacitást írhatjuk. A Joule-Thomson együttható tehát

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{v}{c_P}(1 - \alpha T) \quad (5.20)$$

alakban adható meg. Mivel a fojtáson áthaladva a nyomás csökken, ezért pozitív Joule-Thomson együttható esetén (ha $\alpha T > 1$) a folyamat lehűléssel jár, míg negatív Joule-Thomson együttható esetén (ha $\alpha T < 1$) felmelegedéssel. A váltás a kettő között a hőmérsékletfüggő α hőtágulási együttható értékétől függ. Azt a hőmérsékletet, ahol az együttható értéke éppen zérus, *Joule-Thomson inverziós hőmérsékletnek* nevezzük. Ezt az

$$\alpha T_{\text{inverziós}} = 1 \quad (5.21)$$

feltételi egyenlet alapján számíthatjuk ki. Ideális gázok hőtágulási együtthatója

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T} \quad (5.22)$$

Ezért az αT szorzat értéke mindig 1, így a Joule-Thomson együttható zérus, azaz fojtáson áthaladva ideális gázokban nem történik hőmérsékletváltozás. Reális gázok esetén az inverziós hőmérséklet függ a nyomástól, de van egy olyan nyomás- és hőmérséklet-tartomány, amelyben azok fojtáson keresztül tágítva mindig lehűlnek. A hidrogéngáz pl. 1 bar nyomáson 193 K ($-100,16$ °C) alatt tágítás hatására már hűl, de a hélium kivételével minden gáz esetén ennél nagyobb az inverziós hőmérséklet. A cseppfolyósító berendezésekben a gázokat először lehűtik az inverziós hőmérséklet alá, majd fojtáson át kitágítják. Eközben egy részük a lehűlés miatt cseppfolyósodik, a maradékot pedig ismét átnyomják a fojtáson, amitől további cseppfolyósodás következik be.

6. Elegyek (többkomponensű rendszerek) termodinamikai leírása

A kémiai gyakorlatban általában több kémiai komponenst tartalmazó rendszerek – ezeket nevezzük *elegyeknek* – fordulnak elő, amelyeknek az összetétele is változhat. Fontos ezért az eddig megismert termodinamikai összefüggéseket kibővíteni azzal is, hogy hogyan függenek azok az összetételtől. Amint látni fogjuk, ez nem egyszerű probléma a kémiai komponensek és az elegyekben köztük fellépő kölcsönhatások nagymértékű változatossága miatt. Történeti okokból azonban az elegyek összetételfüggő termodinamikai leírása „ránézésre” meglehetősen egyszerű; formailag kezelhető az ideális gázok elegyeit leíró összefüggések mintájára. Ennek eredete az, hogy elegyek termodinamikai viselkedésére irányuló kísérletek során a kutatók az általános érvényű egyszerű összefüggéseket keresték, amelyek általánosságuk megtartásának árán csak közelítőleg voltak érvényesek. Ez hatékony módszernek bizonyult az általános elméleti alap formalizálása szempontjából, de egyúttal konzerválta is a kialakult formalizmust. Az így kialakult termodinamikai leírás mód nagy előnye, hogy az ideális gázelegyekre kidolgozott összefüggések könnyen áttekinthetők, hátránya viszont az, hogy a gyakorlatban előforduló ún. *reális elegyek* esetében nem könnyen áttekinthető konvenciók rendszerének megértésére van szükség. Leginkább ez teszi különlegessé a kémiai termodinamikát és annak alkalmazásait.

Ebben a fejezetben először bemutatjuk az említett formalizmust ideális gázelegyek példáján, majd részletesen leírjuk az alkalmazhatóság kiterjesztését reális elegyekre is. A kémiai alkalmazások során leggyakrabban a kémiai potenciál használata a célravezető, a szokásos körülmények pedig a hőmérséklet és a nyomás állandóságát jelentik, ezért elsősorban a kémiai potenciál összetételfüggéséről lesz szó, azon belül is arról a függvényről, amely a kémiai potenciált a hőmérséklet, a nyomás és az összetétel függvényében írja le.

6.1. Parciális moláris mennyiségek

A korábbi fejezetekben a termodinamikai alapok bemutatása során már többször kihasználtuk azt, hogy ha az adott rendszer kiterjedése nem érdekes, csak az intenzív változókra vagyunk kíváncsiak, akkor célszerű a *moláris mennyiségek* alkalmazása. Ezeket úgy kaptuk meg, hogy a megfelelő extenzív mennyiségeket elosztottuk a rendszerben lévő komponensek anyagmennyiségeinek összegével. Tekintsünk egy K komponensű elegyet, és adjuk meg annak valamely

X extenzív változóját a T hőmérséklet, a P nyomás és az n_1, n_2, \dots, n_K anyagmennyiségek függvényében. A megfelelő moláris mennyiséget az

$$x = \frac{X}{\sum_{i=1}^K n_i} \quad (6.1)$$

egyenlettel számíthatjuk, amiből az $n = \sum_{i=1}^K n_i$ összmólszám alapján

$$X = nx \quad (6.2)$$

alakban kapjuk az extenzív mennyiséget.

Az $X = X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$ függvény az n_1, n_2, \dots, n_K változóknak homogén elsőfokú függvénye. A homogén elsőfokú függvényekre érvényes Euler tétel (ld. (2.31) egyenlet) értelmében ezért felírhatjuk:

$$X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K) = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} n_i \quad (6.3)$$

Az összegzésben szereplő parciális deriváltakat *parciális moláris mennyiségeknek* nevezzük és X_i -vel jelöljük:

$$X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (6.4)$$

Ennek felhasználásával a (6.3) egyenlet

$$X = \sum_{i=1}^K n_i X_i \quad (6.5)$$

alakba írható. Szóban ezt úgy fejezhetjük ki, hogy az X extenzív mennyiséget összerakhatjuk az elegyet alkotó komponensek anyagmennyiségével megszorozott parciális moláris mennyiségekből. Fontos észrevenni, hogy a parciális moláris mennyiségek nem függetlenek az összetételtől, hiszen azok az $X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$ függvény parciális deriváltjai, ezért ugyanezen változók függvényei. Az eredeti függvénytől eltérően azonban az $X_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$ függvény az n_1, n_2, \dots, n_K anyagmennyiségeknek is homogén nulladfokú függvénye (nem függ az elegy kiterjedésétől), azaz érvényes rá a (2.12) egyenletben leírt transzformáció:

$$X_i(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_K) = X_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (6.6)$$

Ha a λ faktort éppen az n összmólszám reciprokanak választjuk, azt kapjuk, hogy az X_i az n_i/n változók, azaz az x_i móltörtek függvényében is megadható:

$$X_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K) = X_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_K) \quad (6.7)$$

Fontos megjegyezni, hogy az x_i móltörtek nem függetlenek egymástól (v.ö. (2.10) egyenlet), ezért azokból elegendő $K - 1$ megadása is. (Összhangban van ez azzal, hogy a szabadsági fokok száma intenzív állapotjellemzés esetén eggyel kisebb, mint extenzív állapotjellemzés esetén.)

A parciális moláris mennyiségeknek jelentős szerepük van elegyek termodinamikai leírásában. Könnyen belátható, hogy az extenzív mennyiségek között fennálló összefüggések érvényesek maradnak a megfelelő parciális moláris mennyiségek között is.

6.1.1. A kémiai potenciál mint parciális moláris mennyiség

A fentiekben általánosan bemutatott X_i parciális moláris mennyiség tulajdonságait szemléltessük itt az i -edik komponens kémiai potenciálján. Világos, hogy azt a $G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$ függvény parciális moláris mennyiségként nyerhetjük (vö. (4.22) egyenlet):

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_K) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (6.8)$$

(Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a továbbiakban is mindig μ_i -vel jelöljük G_i helyett a parciális moláris szabadentalpiaként értelmezett mennyiséget és az azt megadó függvényt, így ez a szokásostól eltérően nem nagybetűs indexelt jelölés.) Ha a G -re felírható $G = H - TS$ egyenlet mindkét oldalát parciálisan deriváljuk az n_i változó szerint (figyelemmel arra, hogy a deriválás során T és P , valamint az i -től különböző többi anyagmennyiség állandó), akkor a

$$\mu_i = H_i - TS_i \quad (6.9)$$

egyenlethez jutunk. A $\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_K)$ függvény teljes differenciálja formálisan

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{x}} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{x}} dP + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{T, P, x_{j \neq i}} dx_i \quad (6.10)$$

alakban írható fel, ahol \mathbf{x} az (x_1, x_2, \dots, x_K) összetételi vektort jelöli. A (4.22) egyenlet,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

alapján a $G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$ függvény parciális deriváltjait azonosíthatjuk:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{n}} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{n}} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

A (6.10) egyenletben szereplő első két parciális derivált ennek megfelelően előállítható a G függvény második parciális deriváltjaként, így azokra felírható:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{n}} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{n}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = -S_i \quad (6.11)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = V_i \quad (6.12)$$

A (6.11) és (6.12) egyenletekben kihasználtuk, hogy a második vegyes parciális deriváltak képzésekor a deriválás sorrendjétől függetlenül ugyanazt a függvényt kapjuk. A (4.22) egyenlet analógiájára tehát felírhatjuk a $\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_K)$ függvény teljes differenciálját a következő alakban:

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dP + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{T,P,x_{j \neq i}} dx_i \quad (6.13)$$

6.1.2. Parciális moláris mennyiségek meghatározása kísérleti adatokból

A kémiai gyakorlatban gyakran találkozunk kétkomponensű (latin eredetű magyar szótorzítással *binér*¹) elegyekkel. Ez nem csak akkor fordul elő, amikor valóban két kémiai komponensből áll az adott elegy, hanem akkor is, ha „gondolatban” a sokkomponensű elegy egyik komponensét elkülönítjük, a többi komponenst pedig együttvéve „oldószerként” kezeljük. Ilyen esetekben általában nem is elegyekről, hanem oldatokról beszélünk. Kétkomponensű elegyekben az összetétel megadására elegendő egyetlen koncentráció is, mivel a másik komponens koncentrációja abból kiszámítható. Parciális moláris mennyiségek kísérleti meghatározását is kétkomponensű rendszeren mutatjuk be, ami természetesen oldott anyag–többkomponensű oldószer felosztás esetén is alkalmazható.

Mivel a következő számításokban előfordulnak x -szel jelölt móltörtek, ezért a kiválasztott extenzív mennyiség X helyett V lesz, amit ennek megfelelően térfogatnak is nevezünk. Célunk tehát az, hogy különböző összetételű kétkomponensű elegyek állandó hőmérsékleten és nyomáson kísérletileg megmért moláris térfogatai alapján meghatározzuk a komponensek parciális moláris térfogatát. Két komponens esetén az elegy moláris térfogata

$$v = \frac{V}{n_1 + n_2} \quad , \quad (6.14)$$

amiből

$$V = v(n_1 + n_2) \quad (6.15)$$

adódik. Az 1-es komponens parciális moláris térfogatát a (6.4) egyenlet alapján a (6.15) szorzat parciális deriválásával számíthatjuk. Az írásmód egyszerűsítése érdekében a parciális deriváltakban nem tüntetjük fel az állandó T -t és P -t, mivel azok a kísérletek során úgyis állandók:

¹ A latin *binarius* szó „kettőből álló” jelentésű. Ugyanebből származik a kettes számrendszer (kevésbé torzított) „bináris” neve is. A „binér” alak feltehetően a francia *binair*, esetleg az angol *binary* átvétele.

$$V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_2} = v + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial v}{\partial n_1} \right)_{n_2} \quad (6.16)$$

Az első tag ugyanis a szorzatfüggvény deriválásakor $v \partial(n_1 + n_2) / \partial n_1$, és $\partial n_1 / \partial n_1 = 1$, valamint $\partial n_2 / \partial n_1 = 0$. A moláris térfogat n_1 szerinti deriváltja helyett annak x_2 szerinti deriváltját kívánjuk szerepeltetni, amit a láncszabály alkalmazásával tehetünk meg:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} \frac{dv}{dx_2} \quad (6.17)$$

(A $v(x_2)$ függvény csak egyváltozós, mivel $x_1 = 1 - x_2$, ezért nem parciális deriváltat kell írni.) Az x_2 móltört n_1 szerinti parciális deriváltja:

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) = \frac{(n_1 + n_2) \left(\frac{\partial n_2}{\partial n_1} \right) - n_2 \left(\frac{\partial (n_1 + n_2)}{\partial n_1} \right)}{(n_1 + n_2)^2} = -\frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (6.18)$$

Írjuk be az ebből számítható parciális deriváltat a (6.16) egyenletbe:

$$V_1 = v - \frac{n_2}{(n_1 + n_2)} \frac{\partial v}{\partial x_2} = v - \frac{\partial v}{\partial x_2} x_2 \quad (6.19)$$

Ennek alapján számítható a V_1 parciális moláris térfogat. Az egyenlet átrendezésével kapjuk azt a kifejezést, amelynek segítségével az eredmény grafikusán is szemléltethető:

$$v = V_1 + \frac{\partial v}{\partial x_2} x_2 \quad (6.20)$$

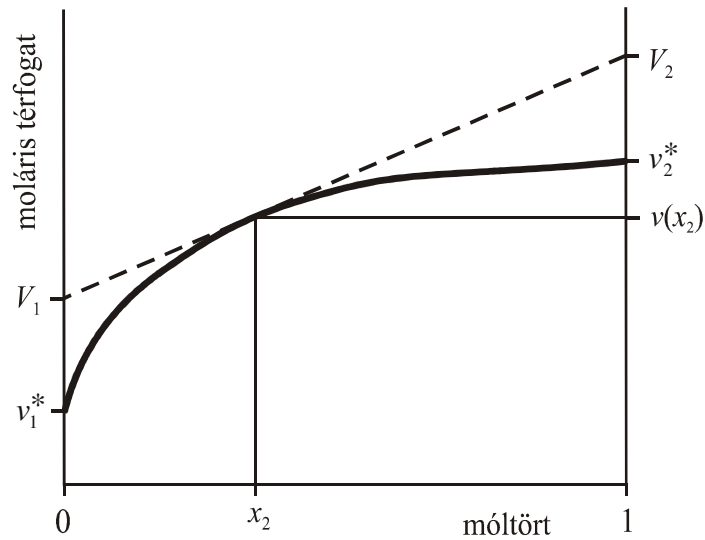
Ez egy olyan egyenes egyenlete, amelynek tengelymetszete (értéke $x_2 = 0$ -nál) éppen az 1-es komponens V_1 parciális moláris térfogata. A másik komponens V_2 parciális moláris térfogata a (6.5) egyenlet értelmében a

$$v = (1 - x_2)V_1 + x_2V_2 \quad (6.21)$$

összefüggés alapján számítható. Amint a 6.1. ábrán látható, a grafikus eljárás szerint az adott x_2 móltörthöz tartozó függvényértékhez rajzolt érintő éppen az ilyen összetételű elegy parciális moláris térfogatait metszi ki az $x_2 = 0$, illetve $x_2 = 1$ helyeken berajzolt függőleges tengelyből.

Gyakori feladat valamely komponens parciális moláris mennyiségének meghatározása annak zérus koncentrációjánál. Ez nyilván nem a tiszta oldószer moláris térfogata, hanem az elegy $v(x_2)$ függvényéből zérusra extrapolált érték. Az extrapoláció kényelmesen elvégezhető, ha a $v(x_2)$ függvényt az x_2 változó valamely alkalmas, a kísérleti adatokra jól illeszkedő hatványfüggvényeként állítjuk elő. Annak x_2 -től nem függő (konstans) tagja éppen az 1-es komponens zérusra extrapolált parciális moláris térfogatát adja, a konstans és az elsőfokú tag összege pedig a 2-es komponens parciális moláris térfogatát (ugyancsak az $x_2 = 0$ helyen) adja.

A bemutatott eljárás természetesen nemcsak térfogat, hanem bármely extenzív mennyiség (U , H , F , G , stb.) esetén alkalmazható a megfelelő parciális moláris mennyiség meghatározására.



6.1. ábra. Parciális moláris térfogat meghatározása az érintő tengelymetszeteinek segítségével kétkomponensű elegyben. A bejelölt x_2 összetételhez tartozó elegyben az 1-es komponens parciális moláris térfogata V_1 , a 2-es komponensé pedig V_2 .

6.2. Ideális elegyek termodinamikai leírása

Amint a fejezet bevezetőjében említettük, az elegyek leírására használatos formalizmus ideális gázok elegyeinek tulajdonságain alapszik, ezért először ilyen elegyekkel foglalkozunk részletesen. Gyakorlati jelentőségük a kémiában nem túl nagy, de rajtuk keresztül lehet megérteni a gyakorlatilag érdekes reális elegyek szokásos leírásmódját, és ezeken alapszanak a reális elegyekre felírható összefüggések is.

6.2.1. Ideális gázok elegyei

Ideális gázok mechanikai tulajdonságait a (2.39) egyenlet szerint a

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (6.22)$$

állapotegyenlet alapján számíthatjuk. Ideális gázokban a molekulák között (a rugalmas ütközésektől eltekintve) nincs semmilyen kölcsönhatás, így azok elegyei ugyanúgy ideális gázként viselkednek, azaz a komponensek viselkedése független attól, hogy ott van-e és milyen mennyiségben a többi komponens. Ha a komponenseket feltüntetjük a (6.22) egyenletben, akkor az a

$$V = \frac{RT \sum_{i=1}^K n_i}{P} \quad (6.23)$$

alakban írható. Ebből könnyen kiszámíthatjuk az egyes komponensek parciális moláris térfogatát:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = V_i = \frac{RT}{P} \quad (6.24)$$

Amint látható, ez éppen megegyezik az elegy moláris térfogatával. Az egyes komponensek tehát az elegy rendelkezésére álló egész V térfogatot egyenletesen kitöltik. Mivel a V_i parciális moláris térfogat minden komponensre azonos, ezért $V_i \sum_{i=1}^K n_i$ megegyezik a V össztérfogattal. Ha a komponensek egymástól függetlenül viselkednek, akkor hozzájuk rendelhetjük azt a nyomást is, amelyet akkor fejtenének ki, ha csak egyedül lennének. Ez a (6.22) és (6.24) egyenlet alapján nyilván

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}, \quad (6.25)$$

míg az egész elegy esetén az össznyomás

$$P = \frac{\sum_{i=1}^K n_i RT}{V} \quad (6.26)$$

A két egyenlet összevetéséből látható, hogy

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^K n_i} P = x_i P \quad (6.27)$$

Összefoglalva azt mondhatjuk, hogy ideális gázok elegyeinek P össznyomását összetehetjük a p_i parciális nyomások x_i móltörttekkel súlyozott összegéből, továbbá a p_i parciális nyomások pontosan megegyeznek azzal a nyomással, amelyet az i -edik komponens egyedül (tiszt állapotban) fejtené ki, ha az adott V térfogatban nem lenne rajta kívül más komponens. Szokás ezt az összefüggést első megfogalmazójáról Dalton-törvénynek¹ is nevezni.

Fontos megjegyezni, hogy a parciális nyomást mindig

$$p_i = x_i P \quad (6.28)$$

alakban definiáljuk, de reális gázok esetén ez általában nem egyezik meg a tiszta komponens nyomásával az elegy össztérfogatával egyenlő térfogatban. Érdeemes megjegyezni azt is, hogy a p_i parciális nyomás *nem* parciális moláris mennyiség, mivel nem extenzív mennyiséget megadó függvény parciális deriváltja.

¹ John Dalton (1766–1844) angol kémikus és fizikus. A kémia atomi szemlélete elterjesztésének egyik meghatározó személyisége. Gázokkal kapcsolatos kutatásai is hozzájárultak az atomi szemlélet kifejlődéséhez.

Az eddigiek alapján felírhatjuk ideális gázelegyek komponenseinek kémiai potenciálját az összetétel függvényében. Induljunk ki ehhez a (6.13) egyenletből, amely zárt rendszerre ($dx_i = 0$, $\forall i$) állandó hőmérsékleten ($dT = 0$) a következőképpen írható

$$d\mu_i = V_i dP \quad (6.29)$$

Tekintsük úgy az ideális gázelegyet, hogy annak létrehozása a komponensek elegyítése során azoknak a P össznyomásról p_i nyomásra kitágításával történik. Ha minden komponenst P nyomásról a neki megfelelő p_i parciális nyomásra tágítunk, akkor az így kapott elegy össznyomása a (6.28) egyenletnek megfelelően éppen a P össznyomás lesz. Az egyes komponensek kémiai potenciálját eközben a fenti differenciálegyenlet integrálásával

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, P) + \int_P^{p_i} V_i dp \quad (6.30)$$

alakba írhatjuk. Helyettesítsük be az integrandusba az ideális gáz moláris térfogatát:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, P) + \int_P^{p_i} \frac{RT}{p} dp = \mu_i(T, P) + RT \ln \frac{p_i}{P} \quad (6.31)$$

A (6.28) egyenlet alapján p_i/P helyébe x_i írható:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, P) + RT \ln x_i \quad (6.32)$$

Mivel a p_i és x_i között a (6.28) egyértelmű összefüggést teremt, ezért a fenti egyenlet

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i(T, P) + RT \ln x_i \quad (6.33)$$

alakban is írható. A (6.33) egyenlet megadja az i -edik komponens kémiai potenciálját adott T hőmérsékleten és P nyomáson az összetétel függvényében, ideális gázok elegyében. Nagyon fontos tulajdonsága, hogy a $\mu_i(T, P, x_i)$ kémiai potenciál csak az i -edik komponens koncentrációjától függ, de nem függ a többi komponens koncentrációjától.

6.2.2. Ideális elegyek tulajdonságai

A (6.33) egyenletnek kitüntetett jelentősége van elegyek termodinamikai leírásában: belőle származtatható bármely elegyben egy adott komponens kémiai potenciáljának kifejezése az összetétel függvényében. Ebben a „származtatásban” az első lépés az *ideális elegy* definíciója. Ideális elegynek azt a hipotetikus többkomponensű rendszert nevezzük, amelyben a komponensek kémiai potenciálja ugyanolyan alakú függvény, mint ideális gázok elegyében:

$$\mu_{i,\text{elegy}}(T, P, x_i) = \mu_{i,\text{tisztá anyag}}(T, P) + RT \ln x_i \quad (6.34)$$

A továbbiakban – a szokásoknak megfelelően – elhagyjuk a $\mu_{i,\text{elegy}}(T, P, x_i)$ jelölésében mind az „elegy” szót az indexben, mind a T, P, x_i változókat, amennyiben azoknak nincs valamilyen

kitüntetett szerepük. Hasonlóképpen elhagyjuk a $\mu_{i,\text{tisza anyag}}(T, P)$ jelölésében a „tisza anyag” szót az indexben, valamint a T, P változókat, ehelyett a μ_i -t egy csillaggal jelöljük meg. Az így egyszerűsített (6.34) egyenlet ennek megfelelően az alábbi gyakran hivatkozott alakban írható:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (6.35)$$

Mivel a μ_i kémiai potenciált a (6.35) egyenletben a tiszta anyag μ_i^* kémiai potenciáljához képest adtuk meg, ezért azt a *referenciaállapot kémiai potenciáljának* szokás nevezni, azaz a tiszta anyag a (6.35) egyenlet szempontjából a *referenciaállapot* vagy *vonatkoztatási állapot*.

Vizsgáljuk meg a következőkben, hogy a (6.35) egyenlet alapján milyen következtetéseket vonhatunk le, azaz milyen tulajdonságokkal rendelkezik egy ideális elegy. A kérdést fogalmazzuk meg abban a formában, hogy hogyan változnak meg egy rendszer tulajdonságai az elegyedés (azaz homogén elegy képződése) hatására ahhoz a rendszerhez képest, amelyben kezdetben együtt volt minden komponens a megfelelő mennyiségben, de azok még nem képeztek elegyet, azaz még nem keveredtek össze. (Szokásos gondolatmenetünk alapján azt is mondhatjuk, hogy a kiindulási rendszerben olyan belső kényszerfeltételek vannak, amelyek nem engedik meg a komponensek elegyedését. Ezen kényszerfeltételek megszüntetésével a komponensek elegyednek, új egyensúly alakul ki. Célunk az új egyensúly leírása a kiindulási állapothoz képest.) Vezessük be ennek megfelelően az *elegyedési tulajdonságokat*. Általános definíció helyett inkább vegyük sorra a termodinamikai szempontból érdekes tulajdonságokat. Kezdjük ezt mindjárt a kémiai potenciállal. Ez nyilván a kiindulási állapotbeli μ_i^* -ről változott μ_i -re. A változást – az elegyedéssel kapcsolatos kémiai potenciálváltozást – a (6.35) egyenlet alapján

$$\Delta_{\text{mix}} \mu_i = \mu_i - \mu_i^* = RT \ln x_i \quad (6.36)$$

alakban írhatjuk fel. (Ezzel persze nem mondtunk újat.) Ennek alapján azonban könnyen kiszámíthatjuk az *elegyedési szabadentalpiát*. A (6.5) egyenlet alapján tudjuk:

$$G = \sum_{i=1}^K n_i G_i = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i \quad (6.37)$$

Az egyenlet mindkét oldalát osszuk el az $n = \sum_{i=1}^K n_i$ összmólszámmal. Ekkor a bal oldalon az elegy moláris szabadentalpiáját kapjuk, a jobb oldalon pedig az n_i anyagmennyiségek helyébe az x_i móltörtöket írhatjuk:

$$g = \sum_{i=1}^K x_i \mu_i \quad (6.38)$$

A moláris elegyedési szabadentalpia így kifejezhető az alábbiak szerint:

$$\Delta_{\text{mix}} g = g - g^* = \sum_{i=1}^K x_i (\mu_i^* + RT \ln x_i) - \sum_{i=1}^K x_i \mu_i^* \quad (6.39)$$

Az eredmény:

$$\Delta_{\text{mix}} g = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i \quad (6.40)$$

Megállapítható tehát, hogy állandó hőmérsékletű és nyomású rendszerekben az ideális elegy képződése tiszta komponensekből a (6.40) egyenletnek megfelelő szabadentalpia-csökkenéssel jár. (Az x_i móltörtök ugyanis elegyekben rendre kisebbek 1-nél, így azok mindegyikének logaritmusai negatív.) Termodinamikai ismereteink alapján így azt mondhatjuk, hogy a keveredés spontán folyamat, azaz magától lejátszódik.

Az elegyedési entrópia is könnyen kiszámítható a kémiai potenciál (6.35) kifejezése és a (6.11) egyenlet felhasználásával:

$$-S_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{\partial}{\partial T} (\mu_i^* + RT \ln x_i) = -S_i^* + R \ln x_i, \quad (6.41)$$

aminek alapján az elegy *moláris elegyedési entrópiája*:

$$\Delta_{\text{mix}} s = -R \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i \quad (6.42)$$

Ez azt jelenti, hogy ideális elegyek képződése mindig entrópiánövekedéssel jár.

A parciális moláris térfogat is előállítható a kémiai potenciál parciális deriváltjaként (v.ö. (6.12) egyenlet):

$$V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} (\mu_i^* + RT \ln x_i) = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_{T,n} = V_i^* \quad (6.43)$$

Az eredményből az derül ki, hogy a moláris térfogat elegyedéskor nem változik, ami a (6.5) egyenlet értelmében természetesen azzal jár, hogy az osztérfogat sem. Megállapíthatjuk tehát, hogy ideális elegyek keletkezése során a térfogat nem változik, azaz *elegyedési térfogatuk* zérus.

Korábban beláttuk, hogy a parciális moláris mennyiségek között ugyanolyan alakú összefüggések érvényesek, mint a megfelelő extenzív mennyiségek között (ez az alapja az S_i és a V_i fenti előállításának is). Ennek kihasználásával számíthatjuk a további elegyedési tulajdonságokat. A

$$H_i = \mu_i + TS_i \quad (6.44)$$

egyenletből következő

$$\Delta_{\text{mix}} h = \Delta_{\text{mix}} g + T \Delta_{\text{mix}} s \quad (6.45)$$

összefüggés alapján az elegy *moláris keveredési entalpiája*

$$\Delta_{\text{mix}} h = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i - TR \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i = 0 \quad (6.46)$$

Ez azt jelenti, hogy ideális elegyek képződésekor az entalpia nem változik, azaz állandó nyomáson az elegyedés nem jár sem melegedéssel, sem lehűléssel.

A moláris elegyedési belső energia az

$$U_i = \mu_i - PV_i + TS_i \quad (6.47)$$

egyenletből következően

$$\Delta_{\text{mix}} u = \Delta_{\text{mix}} g - P\Delta_{\text{mix}} v + T\Delta_{\text{mix}} s \quad (6.48)$$

ugyancsak zérus, hiszen a (6.45) egyenlet értelmében $\Delta_{\text{mix}} g + T\Delta_{\text{mix}} s$, a (6.43) értelmében pedig $\Delta_{\text{mix}} v$ is zérus.

A moláris elegyedési szabadenergia az

$$F_i = \mu_i - PV_i \quad (6.49)$$

egyenletből következően

$$\Delta_{\text{mix}} f = \Delta_{\text{mix}} g - P\Delta_{\text{mix}} v \quad (6.50)$$

alakban számítható, és a (6.40) egyenlet, valamint a keveredési térfogat $\Delta_{\text{mix}} v = 0$ értéke alapján

$$\Delta_{\text{mix}} f = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i \quad (6.51)$$

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy ideális elegyek keletkezésekor az elegyedés során a térfogat, a belső energia és az entalpia nem változik, míg a (6.40) egyenlettel összhangban az entrópia nő, a szabadenergia és a szabadentalpia pedig csökken.

6.2.3. Alternatív vonatkoztatási rendszerek

Ideális gázelegyek komponensei kémiai potenciáljának (6.31) kifejezését átalakíthatjuk

$$\mu_i(T, p_i) - \mu_i(T, P) = RT \ln \frac{p_i}{P} \quad (6.52)$$

alakba. A 6.2.1. alfejezetben alkalmazott gondolatmenet akkor is hasonló eredményre vezet, ha az adott komponens p_i nyomásra tágításához kiindulási állapotnak nem a P össznyomást, hanem valamely más parciális nyomást választunk. Ha egy adott komponens nyomása a gázelegyenben $p_{i,1}$ -ről $p_{i,2}$ -re változik, akkor a (6.52) egyenlet

$$\mu_i(T, p_{i,2}) - \mu_i(T, p_{i,1}) = RT \ln \frac{p_{i,2}}{p_{i,1}} \quad (6.53)$$

alakban írható. Ideális gázban a parciális nyomásokra érvényes (6.25) egyenlet alapján felírható:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT \quad , \quad (6.54)$$

ahol c_i a szokásos mol/dm³ egységben kifejezett *moláris koncentráció*. Ebből következően a (6.53) egyenlet

$$\mu_i(T, P, c_{i,2}) - \mu_i(T, P, c_{i,1}) = RT \ln \frac{c_{i,2}}{c_{i,1}} \quad (6.55)$$

alakban is érvényes. Nyilvánvaló, hogy állandó nyomáson ugyanígy felírható a

$$\mu_i(T, P, x_{i,2}) - \mu_i(T, P, x_{i,1}) = RT \ln \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}} \quad (6.56)$$

egyenlet is. A fenti egyenleteket átírhatjuk az alábbi alakba:

$$\mu_i(T, x_i) = \mu_i(T, x_{i,ref}) + RT \ln \frac{x_i}{x_{i,ref}} \quad (6.57)$$

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, p_{i,ref}) + RT \ln \frac{p_i}{p_{i,ref}} \quad (6.58)$$

$$\mu_i(T, c_i) = \mu_i(T, c_{i,ref}) + RT \ln \frac{c_i}{c_{i,ref}} \quad (6.59)$$

Folyadékelegyekben az m_i *molalitás* (az i -edik komponens 1 kg oldószerre vonatkoztatott anyagmennyisége, amit mol/kg egységben szokás kifejezni) is jó közelítéssel arányos a móltörttel kis m_i értékeknél (amit általában azzal jelzünk, hogy ezeket az elegyeket *híg oldatoknak* nevezzük), ezért negyedikként felírhatjuk a

$$\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i(T, P, m_{i,ref}) + RT \ln \frac{m_i}{m_{i,ref}} \quad (6.60)$$

egyenletet is. A fenti négy egyenlet azt fejezi ki, hogy egy elegykomponens kémiai potenciálját megadhatjuk bármilyen referenciaállapotra vonatkoztatva, a referenciaállapotbeli koncentrációt (és az annak alapján meghatározandó összetételű elegy koncentrációját) pedig akár parciális nyomás, akár móltört, akár moláris koncentráció vagy molalitás formájában megadhatjuk. (Parciális nyomást nyilván csak gázokban van értelme használni, molalitást pedig híg oldatokban.)

Nagyon fontos azonban szem előtt tartani, hogy az ideális elegy definíciója a *móltörttel* megfogalmazott (6.35) egyenlet, ezért pontos számításokhoz a többi koncentráció a fenti alakban csak abban az esetben alkalmazható, ha azok *arányosak* a móltörttel. (Amint láttuk, ideális gázok elegyeiben mind a p_i parciális nyomás, mind a c_i moláris koncentráció ilyen.) Vizsgáljuk meg ebből a szempontból a c_i és az m_i koncentrációkat. A számlálóba az i -edik komponens anyagmennyiségét, a nevezőbe pedig a térfogat helyébe az elegy ρ sűrűséggel elosztott össztömegét írva az n összes anyagmennyiséggel egyszerűsíthetünk:

$$c_i = \frac{\rho x_i n}{n \sum_{j=1}^K x_j M_j} = \frac{\rho x_i}{\sum_{j=1}^K x_j M_j} \quad (6.61)$$

(M_j a komponensek moláris tömege.) Írjuk át az egyenletet úgy, hogy a nevezőbeli összegben válasszuk külön az 1-gyel indexelt komponenst az összes többitől, és ennek a komponensnek a koncentrációját fejezzük ki:

$$c_1 = x_1 \frac{\rho}{x_1 M_1 + \sum_{j=2}^K x_j M_j} \quad (6.62)$$

A c_1 koncentráció fenti kifejezése az x_1 móltört és a többi x_j móltört függvényében azt mutatja, hogy a c_i és x_i arányossága csak akkor teljesül, ha a ρ sűrűség az összetétellel nem változik, továbbá ha az i -edik komponens M_i moláris tömege megegyezik a többi komponens átlagos moláris tömegével. Egyébként az összefüggés csak kis c_i -k esetén közelítőleg lineáris.

Oldatokban használatos az m_i molalitás is a koncentráció kifejezésére, ami az i -edik komponens 1000 g oldószerben oldott anyagmennyisége. Mivel az oldószer ilyenkor gyakran az összes többi komponenst jelenti, az oldott anyagnak tekintett komponenst 1-es indexszel jelölve annak molalitására felírható:

$$m_1 = x_1 \frac{1000}{\sum_{j=2}^K x_j M_j} \quad (6.63)$$

(Az 1000 a számlálóban azt is jelenti, hogy az M_j moláris tömeget *gramm/mol egységben* adjuk meg.) Ha az oldószert egyetlen komponensként kezeljük, annak n_2 összmólszámát $n_1 + n_2$ -vel elosztva kapjuk az oldószer x_2 móltörtjét. Mivel $x_2 = 1 - x_1$, ezért a fenti egyenlet az alábbi alakba írható:

$$m_1 = \frac{1000}{M_2} \frac{x_1}{1 - x_1} \quad (6.64)$$

Az eredményből látható, hogy az m_1 molalitás csak annyira arányos az x_1 móltörttel, amennyire az $x_1 / (1 - x_1)$ hányados arányos x_1 -gyel – ami csak híg oldatokban, $x_1 \ll 1$ esetben jó közelítés.

A fenti megfontolások alapján azt mondhatjuk, hogy ideális elegyek kémiai potenciáljának megadására a definícióként használt

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln \frac{x_i}{1} \quad (6.65)$$

összefüggés helyett gázelegyekben alkalmazhatjuk a

$$\mu_i(T, P, p_i) = \mu_i(T, P, p_{i,ref}) + RT \ln \frac{p_i}{p_{i,ref}} \quad (6.66)$$

egyenletet, az i -edik komponens kis koncentrációja (híg oldatok) esetén pedig jó közelítéssel a

$$\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i(T, P, c_{i,ref}) + RT \ln \frac{c_i}{c_{i,ref}} \quad (6.67)$$

$$\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i(T, P, m_{i,ref}) + RT \ln \frac{m_i}{m_{i,ref}} \quad (6.68)$$

egyenleteket is.

6.2.4. Aktivitás és standard állapot

A (6.65) – (6.68) egyenletek alakja nagyon hasonló; azokban a referenciaállapot kémiai potenciáljához adódik a koncentrációk hányadosának RT -vel megszorozott logaritmus. A koncentrációk hányadosa visszavezethető az aktivitások hányadosára. A

$$\mu_i = RT \ln \lambda_i \quad (6.69)$$

összefüggésben szereplő λ_i mennyiséget nevezzük *abszolút aktivitásnak*, amiből látható, hogy kémiai potenciálok különbségét a megfelelő aktivitások hányadosával fejezhetjük ki:

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (6.70)$$

Az

$$a_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_{i,ref}} \quad (6.71)$$

hányadost a *referenciaállapotra vonatkoztatott relatív aktivitásnak* nevezzük. Ennek tükrében a (6.65) – (6.68) egyenletekről azt mondhatjuk, hogy azok egyaránt felírhatók az általános

$$\mu_i = \mu_{i,ref} + RT \ln a_i \quad (6.72)$$

alakban. A $\mu_{i,ref}$ helyett azonban igen elterjedten használatos a μ_i^\ominus jelölés, amit a továbbiakban mi is alkalmazunk.¹ Ha tehát nem okoz félreértést az egyszerűsített jelhasználat, akkor az összetétel-függő kémiai potenciált a

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (6.73)$$

¹ A \ominus jel használatát Lord Plimsoll (1824-1898) brit politikus többszöri parlamenti előterjesztésének hatására tették kötelezővé teherhajók megengedett törvényes merülési mélységének jelzésére azok külső felületén. A jelet magyarul is plimsoll-nak írjuk, de magyar kiejtése közelíti az angolt: *plimszol*. A plimsoll használatát a referenciaállapot jelölésére az IUPAC vezette be 1970-ben, de az ajánlás lehetővé teszi a – ritkábban előforduló – $^\ominus$ jel használatát is.

alakban írjuk fel, ahol az a_i mennyiség valamely összetételi változó (x_i , p_i , c_i vagy m_i) és a megfelelő referenciaállapot összetételi változójának hányadosa, ami megegyezik a λ_i abszolút aktivitások hányadosával.

A jelölések valamivel informatívabb, de nem egészen helytálló változatát akkor kapjuk, ha az a_i aktivitások helyébe magát az összetételi változót írjuk, és *odaképzeltük* a referenciaállapot összetételi változójával történő osztást. Más szóval azt is mondhatjuk, hogy a referenciaállapot koncentrációját (vagy parciális nyomását) *éppen egységnyinek* tekintjük, a képletben pedig az ugyanilyen egységben kifejezett koncentráció (vagy parciális nyomás) *mérőszámát* szerepeltetjük – ami így éppen megegyezik a relatív aktivitás (6.71) egyenletben definiált értékével. (Természetesen csak akkor, ha az adott koncentráció arányos a móltörttel). Mivel ez utóbbi jelölésmód meglehetősen elterjedt, a különböző lehetőségeket a 6.1. táblázatban összefoglalva is bemutatjuk. Ha nem okoz problémát, a továbbiakban néhány esetben használni is fogjuk ezt a speciális jelölésmódot. A táblázatban bemutatott relatív aktivitások közül az x_i móltörttel nincs probléma, hiszen az amúgy is dimenziómentes szám. A c_i moláris koncentráció és az m_i molalitás esetén a vonatkoztatási állapot szinte kizárólag az egységnyi koncentrációjú elegy, így azoknál a logaritmus argumentumaként a mol/dm³-ben, illetve mol/kg-ban megadott mennyiségek *mérőszámait* szerepeltetjük. A p_i parciális nyomás esetében a helyzet már nem ennyire egyszerű, mert a vonatkoztatási rendszer az atmoszferikus nyomású tiszta gáz, aminek a nyomása SI egységben nem 1, hanem 101 325 Pa, így ennek alkalmazása esetén a korrekt eljárás a p_i/p^\ominus , azaz $p_i/101\,325$ Pa értelemben használt „ p_i ”. (Megjegyezzük, hogy eredetileg *nem* 101 325 Pa, hanem 1 atm volt ez az egység, így régebben az atmoszférában megadott p_i parciális nyomás is felfogható volt egyszerű mérőszámként.)

6.1. táblázat. A $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$ egyenlet alakjai különböző összetételi változókkal megadott a_i relatív aktivitások esetén *ideális elegyekben*, valamint a hozzájuk tartozó referenciaállapotok. A p_i , c_i és m_i a táblázatban mindenütt a megfelelő mennyiség *mérőszámát* jelenti a referenciaállapotnak mint egységnek alkalmazásával, azaz rendre p_i/p^\ominus , c_i/c^\ominus és m_i/m^\ominus hányadosként értendő.

rendszer	kifejezés	μ_i^\ominus jelentése	megjegyzés
minden elegy	$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i$	tiszta komponens μ_i -je	mindig pontos
gázelegyek	$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i$	p^\ominus nyomású tiszta komponens μ_i -je (p^\ominus általában 101 325 Pa)	mindig pontos
folyékony oldatok ideális gázok elegyei	$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln c_i$	c^\ominus koncentrációjú komponens μ_i -je (c^\ominus általában 1 mol/dm ³)	állandó sűrűségű híg oldatokban közelítőleg érvényes
folyékony oldatok	$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln m_i$	m^\ominus koncentrációjú komponens μ_i -je (m^\ominus általában 1 mol/kg)	híg oldatokban közelítőleg érvényes

A táblázatban szereplő referenciaállapotokat az IUPAC 1970-ben megfogalmazott ajánlása kitüntetett állapotokként kezeli. Ennek megfelelően az 101 325 Pa nyomást *standard nyomásnak*, az 1 mol/dm³-t *standard koncentrációnak*, az 1 mol/kg-ot pedig *standard molalitásnak* nevezzük. A móltört standard értéke értelemszerűen 1. Az IUPAC ugyan már 1985-ben hozott olyan ajánlást, hogy a standard nyomás ne a régi standard atmoszféra, azaz 101 325 Pa legyen, hanem ehelyett az egységként „simábban” használható 1 bar = 10⁵ Pa, ez azonban még nem igazán terjedt el. Mindenesetre érdemes kellő figyelmet fordítani arra, hogy pl. táblázatokban milyen standard nyomásra vonatkozik a keresett adat.

Az említett kitüntetett referenciállapotokat *standard állapotnak* nevezzük, és a μ_i^\ominus jelölést is jobbra ezekre vonatkoztatjuk, ezért azt *standard kémiai potenciálnak* is nevezhetjük. Ez az elnevezés konkrétabb értelmet nyer reális elegyek esetén, ahol viszont a tiszta anyagot kivéve egyúttal el is veszíti azt a tulajdonságát, hogy valamely tiszta anyag vagy elegy megfelelő tulajdonsága (nyomása vagy koncentrációja) lenne. A standard állapotnak ez a jelentése – fizikai megvalósíthatósága – kizárólag ideális elegyekben van meg.

6.3. Reális elegyek termodinamikai leírása

Ideális elegyek éppúgy nincsenek, mint ahogy ideális gázok sem léteznek. Amint azonban az ideális gáz közelítés kisebb-nagyobb pontossággal kielégítő lehet gázok leírására, ugyanígy az ideális elegyek termodinamikai leírása is felfogható ilyen közelítésként. Amint ideális gázok állapotegyenlete bizonyos határértékek esetén matematikai értelemben pontos, ugyanígy pontosak ideális elegyek leírására használatos termodinamikai összefüggések megfelelő határértékekben. Végül a valóságos esetek leírása is összehasonlítható: amint a fugacitás „megoldja” reális gázok kémiai potenciáljának leírását az ideális gáz fundamentális egyenletével, ugyanígy az aktivitás megfelelő módosítása teszi használhatóvá az ideális elegyekre érvényes termodinamikai formalizmust reális elegyekben is. Erről a módosításról szól ez az alfejezet.

6.3.1. Reális gázok elegyei

Reális elegyek leírásához idézzük fel, hogyan kaptuk meg ideális gázelegyenben az adott p_i parciális nyomású komponens kémiai potenciálját. A (6.30) egyenlet szerint ez

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, P) + \int_P^{p_i} V_i dp$$

alakban írható. Ha az i -edik elegykomponens nem ideális gázként viselkedik, akkor a V_i parciális moláris térfogat nem azonosan RT/p , így nem alkalmazható rá a 6.1. táblázatban szereplő, ideális elegyekre érvényes

$$\mu_i^{\text{id}}(T, p_i) = \mu_i^{\ominus}(T, P^{\ominus}) + RT \ln \frac{p_i}{P^{\ominus}} \quad (6.74)$$

összefüggés. Írjuk fel a (6.30) egyenletet reális és ideális elegyre is, és vonjuk ki egymásból a két egyenletet:

$$\mu_i(T, p_i) - \mu_i^{\text{id}}(T, p_i) = \mu_i^{\ominus}(T, P^{\ominus}) - \mu_i^{\ominus\text{id}}(T, P^{\ominus}) + \int_{P^{\ominus}}^{p_i} \left(V_i - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (6.75)$$

A $\mu_i(T, p_i) - \mu_i^{\text{id}}(T, p_i)$ különbség neve *többlet kémiai potenciál*, jele pedig a latin eredetű angol „*excess*” szó kezdőbetűjére utaló μ_i^{E} . A többlet kémiai potenciál az ideálistól való eltérés mértéke, ezért ha a nem-ideális kémiai potenciál kifejezésében szereplő vonatkoztatási μ_i^{\ominus} -t is ideális egytulajdonságként (azaz a $\mu_i^{\ominus}(T, P^{\ominus}) = \mu_i^{\ominus\text{id}}(T, P^{\ominus})$ azonosság alapján) rögzítjük, akkor az idealitástól való eltérés mértéke a (6.75) egyenletben szereplő integrál. Tudjuk, hogy a nyomás csökkenésével egyre csökken az eltérés az ideális gáz viselkedésétől, és nyilván ugyanezt várjuk el a gázelegy minden komponensétől. Ez azt jelenti, hogy elegendően kis nyomáson már ideálisként viselkedik a reális gázelegy is. Válasszuk ezért a P^{\ominus} vonatkoztatási nyomást éppen zérusnak. Ekkor biztosan azonos lesz μ_i^{\ominus} és $\mu_i^{\ominus\text{id}}$ értéke, azaz különbségük zérust ad, az integrálást pedig zérus alsó határtól kell elvégezni:

$$\mu_i(T, p_i) - \mu_i^{\text{id}}(T, p_i) = \int_0^{p_i} \left(V_i - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (6.76)$$

A jobb oldalon álló integrál azonos a (4.95) egyenlettel számítható $RT \ln \varphi_i$ függvénnyel, ahol φ_i az i -edik komponens *fugacitási tényezője*¹. Helyettesítsük be a fenti egyenletbe a $\mu_i^{\text{id}}(T, p_i)$ kémiai potenciál (6.74) kifejezését, és az integrál helyére írjuk be az $RT \ln \varphi_i$ függvényt. Átrendezés után a következő kifejezéshez jutunk:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^{\ominus}(T, P^{\ominus}) + RT \ln \frac{p_i}{P^{\ominus}} + RT \ln \varphi_i \quad (6.77)$$

Ez átírható az egyszerűbb

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^{\ominus}(T, P^{\ominus}) + RT \ln \frac{\varphi_i p_i}{P^{\ominus}} \quad (6.78)$$

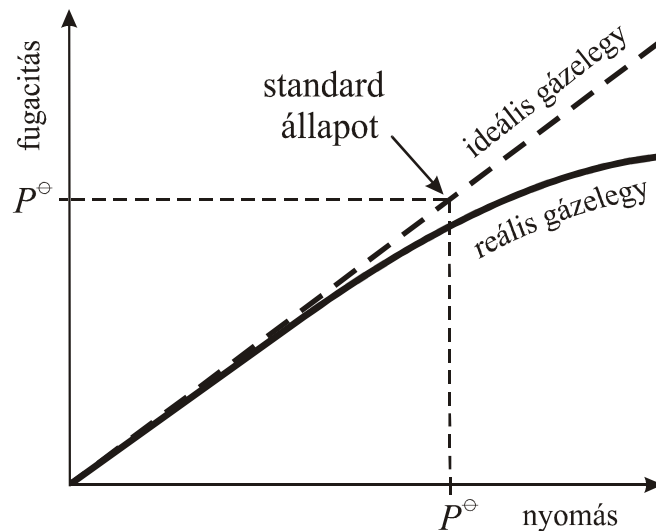
alakba. Nem szabad elfelejteni, hogy a fenti kifejezés az ideális elegy kémiai potenciáljának behelyettesítésével keletkezett, azaz a $\mu_i^{\ominus}(T, P^{\ominus})$ standard kémiai potenciál az *ideális elegy*

¹ A fugacitást Gilbert Newton Lewis amerikai kémikus (1875-1946) vezette be 1908-ban a kémiai potenciál számítására többkomponensű gázelegyekben. Az $f_i = \varphi_i p_i$ mennyiséget tulajdonképpen *parciális fugacitásnak* kellene nevezni a parciális nyomás mintájára, hiszen az elegykomponensek fugacitása általában nem azonos a tiszta komponensek fugacitásával a megfelelő p_i nyomáson. Ez az elnevezés azonban nem terjedt el, így ebben a könyvben sem használjuk. A fugacitás szó a latin *fuga* = szökés, menekülés, és a latin eredetű *kapacitás* (képesség) szavak összetételéből keletkezett, és a gázok „elillanási képességét” szándékozik kifejezni.

standard kémiai potenciáljából „öröklődött át”. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy $\mu_i^\ominus(T, P^\ominus)$ az adott komponens kémiai potenciálja egy hipotetikus *ideális elegyen* a vonatkoztatási nyomáson, az adott hőmérsékleten:

$$\mu_i^\ominus(T) = \lim_{p_i \rightarrow 0} \left[\mu_i(T, p_i, \varphi_i, \mathbf{x}) - RT \ln \frac{\varphi_i p_i}{P^\ominus} \right] \quad (6.79)$$

Másképpen azt is mondhatjuk, hogy adott p_i parciális nyomáson a logaritmus alatti tört számlálójában a korrigált $\varphi_i p_i$ szerepel, míg a $\mu_i^\ominus(T)$ standard kémiai potenciált úgy kell érteni, hogy az ugyan a P^\ominus -al megegyező értékű $\varphi_i p_i$ nyomáshoz tartozik (mert ekkor lesz egyenlő a tört 1-gyel, így a logaritmus zérus), de értéke olyan, mintha a P^\ominus nyomáson az adott gáz ideális gázként viselkedne. A zérus nyomáson vett határérték miatt a standard értéke a nyomástól nem, csak a hőmérséklettől függ, ezt fejezi ki az is, hogy az argumentumai között nem szerepeltetjük a nyomást, csak a hőmérsékletet. A standard értékét bármely P^\ominus nyomáson úgy kapjuk meg, hogy a zérus nyomáson számított értéket extrapoláljuk a megfelelő nyomásra. A számított φ_i korrekciós tényező bármely p_i nyomáson figyelembe veszi az ideális standardtól való eltérést. Úgy is fogalmazhatnánk, hogy a végtelen kis nyomáson kapott standard mennyiséget az ideális elegyre érvényes összefüggés alapján mindig az adott P^\ominus nyomásra extrapoláljuk. Ezt az értelmezést szemlélteti a 6.2. ábra. A $\varphi_i p_i$ „effektív nyomást” Lewis nyomán *fugacitásnak* nevezzük, és ennek megfelelően f_i -vel jelöljük. Ugyanezen ok miatt nevezzük a φ_i mennyiséget *fugacitási tényezőnek*.



6.2. ábra. A standard állapot értelmezése fugacitással megadott kémiai potenciál esetén.

Ha a zérus nyomáson vett határérték létezése és a fugacitási tényező (4.95) egyenlettel történő számításának lehetősége nem szorul bizonyításra, formálisan egyszerűbben is megkaphatjuk reális

gázelegyek komponenseinek kémiai potenciálját. A kémiai potenciált felírhatjuk a következőképpen:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^{\text{id}}(T, p_i) + \mu_i^{\text{E}}(T, p_i) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{p_i}{P^{\ominus}} + \mu_i^{\text{E}}(T, p_i) \quad (6.80)$$

Célszerűségi okokból fejezzük ki a μ_i^{E} többlet kémiai potenciált $RT \ln \varphi_i$ alakban:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{p_i}{P^{\ominus}} + RT \ln \varphi_i \quad (6.81)$$

Az egyenletet rendezzük át

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT \ln \varphi_i \left(\frac{p_i}{P^{\ominus}} \right) \quad (6.82)$$

alakba. *Formálisan* tehát megtartottuk az ideális elegyre érvényes (6.74) összefüggést, „mindössze” egy korrekciós tényezőt kellett abba beírni. A megoldás természetesen csak formailag tűnik egyszerűnek vagy elegánsnak, hiszen a φ_i korrekciós tényezőt úgyis ki kell számítani a (6.76) egyenlet alapján, valamint meg kell határozni a megfelelő standard kémiai potenciált is a (6.79) egyenlet alapján. A képletek *írásmódja* azonban kétségkívül egyszerű ebben a formában. A (6.82) egyenletben nem szerepel más, mint az ideális p_i/P^{\ominus} aktivitás megszorozva a φ_i korrekciós tényezővel, így formailag a korrekciós tényező jelenti az egyetlen különbséget az ideális elegy kémiai potenciáljának kifejezéséhez képest. Formai szempontból tehát azt mondhatjuk, hogy az ideális kémiai potenciál kifejezésében szorozzuk meg a relatív aktivitást a

$$\mu_i^{\text{E}}(T, p_i) = RT \ln \lambda_i^{\text{E}} \quad (6.83)$$

alakban definiált λ_i^{E} *többlet abszolút aktivitással*. Látható, hogy λ_i^{E} éppen megegyezik a φ_i korrekciós tényezővel.

A továbbiakban reális elegyek kémiai potenciálját az itt vázolt formai módosítások alkalmazásával írjuk fel egyéb összetételi változókkal történő kifejezések esetén is.

6.3.2. A kémiai potenciál kifejezése móltörttel

A parciális moláris mennyiségeknek kitüntetett szerepük van elegyek termodinamikai leírásában, azokat pedig a (6.7) egyenlet szerint legcélszerűbben az x_i móltörtök függvényében kezelhetjük. Érdemes ezért visszatérni reális elegyek esetén is a kémiai potenciál móltörtfüggő kifejezéséhez. Alkalmazzuk ebben az esetben is az előző alfejezet végén vázolt eljárást: vezessünk be egy korrekciós tényezőt a μ_i^{E} többlet kémiai potenciál alapján, és definiáljunk egy annak megfelelő standard kémiai potenciált. A (6.35) egyenlet így

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + \mu_i^{\text{E}} \quad (6.84)$$

alakban írható. A szokásos $\mu_i^E = RT \ln \lambda_i^E$ helyettesítéssel, a λ_i^E -t ezúttal f_i -vel jelölve a

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i x_i \quad (6.85)$$

egyenlethez jutunk. Az $a_i = f_i x_i$ mennyiséget *relatív aktivitásnak*, az f_i -t pedig *relatív aktivitási tényezőnek* nevezzük. (Sajnálatos módon a relatív aktivitási tényező jelölésére ugyanaz az f_i jelölés használatos, mint a fugacitás jelölésére. Érdeemes ezért mindig odafigyelni, hogy az f_i -t melyik szerepében alkalmazzuk.) Használatos ezen kívül a *tiszta anyagra vonatkoztatott* aktivitás, illetve aktivitási tényező elnevezés is. Könnyen belátható, hogy a μ_i^* standard kémiai potenciál a (6.85) egyenletben is a tiszta komponens kémiai potenciálja az adott hőmérsékleten és nyomáson. Ha ugyanis az x_i móltört tart az 1-hez, az elegy viselkedése is tart az ideálshoz, ezért az f_i aktivitási tényező is egyhez tart, μ_i pedig az ideális elegy kifejezésében szereplő tiszta komponens kémiai potenciáljához.

Fontos megjegyezni, hogy a

$$\mu_i^E = RT \ln f_i \quad (6.86)$$

egyenlet alapján ezúttal is kiszámíthatjuk az f_i értékét a fundamentális egyenlet ismerete esetén. Annak ismeretében ugyanis ki tudjuk számítani μ_i -t, a (6.84) egyenlet átrendezésével pedig a μ_i^E többlet kémiai potenciált:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^* - RT \ln x_i \quad (6.87)$$

A kémiai potenciál (6.85) kifejezését szokás a *Raoult törvénynek megfelelő* kifejezésnek is nevezni. Ennek eredetéről a 7.4. alfejezetben olvashatunk.

A (6.85) egyenlet ugyan alapvető fontosságú elegyek termodinamikai leírásában, de használata nem mindig célszerű. Ha olyan elegyünk van, amelyben az adott komponens tiszta állapotban az elegynek megfelelő halmazállapotban nem létezik, akkor használatának nincs értelme. Etanol-víz elegyek esetén pl. mind az etanol, mind a víz tiszta állapotban is előfordul ugyanabban a halmazállapotban (közönséges körülmények között folyékonyan), mint az elegy maga. Ha viszont vízben oxigént vagy cukrot oldunk, az elegy ugyan folyékony, de az oxigén közönséges körülmények között gáz, míg a cukor szilárd. Ilyenkor nyilvánvalóan nem célszerű azok kémiai potenciáljának összetétel-függését úgy megadni, hogy az abban szereplő standard kémiai potenciál a tiszta oxigéngázra, vagy a szilárd cukorra vonatkozzon. Az ilyen esetekben úgy célszerű eljárni, hogy a standard állapot ne az $x_i = 1$, hanem az $x_i = 0$ koncentrációra vonatkozzon. Ez természetesen nem azt az elegyet jelenti, amiben egyáltalán nincs a kérdéses komponensből semennyi sem, hanem a kérdéses komponenst tartalmazó elegyben ennek a komponensnek $x_i = 0$ koncentrációra

extrapolált kémiai potenciálját. (Hasonlóan a nem-ideális gázelegyek zérus nyomásra vonatkoztatott standard állapotához.) Az így megfogalmazott kémiai potenciált az alábbiak szerint írhatjuk fel:

$$\mu_i = \mu_{x,i}^{\ominus} + RT \ln \gamma_{x,i} x_i \quad (6.88)$$

Az $a_i = \gamma_{x,i} x_i$ mennyiséget *racionális aktivitásnak*¹, $\gamma_{x,i}$ -t pedig *racionális aktivitási tényezőnek* nevezzük. Az elegyet az i -edik komponensre nézve akkor tekintjük ideálisnak, amikor az erre a komponensre nézve végtelen híg. A $\mu_{x,i}^{\ominus}$ ebben az esetben az a *hipotetikus* kémiai potenciál, amely a folyékony i -edik komponenst jellemezné, ha az a végtelen híg oldatnak megfelelő állapotban lenne tiszta folyadékként. (Hasonló a helyzet ahhoz, amit a 6.2. ábra szemléltet gázelegyek esetén.)

Nyilvánvaló, hogy ilyen folyadék nem létezik, ezért hipotetikus a standard állapot. Természetesen ezúttal is fel tudunk írni egy pontos kifejezést, amely megadja a standard kémiai potenciált:

$$\mu_{i,x}^{\ominus}(T, P) = \lim_{x_i \rightarrow 0} [\mu_i(T, P, x_i) - RT \ln x_i] \quad (6.89)$$

Ez azonban nem jelent többet annál, mint hogy a (6.88) egyenletben a $\mu_{x,i}^{\ominus}$ pontosan az a konstans, amit ha beírunk, akkor az egyenlet a kémiai potenciál helyes értékét adja. Ez a $\mu_{x,i}^{\ominus}$ tehát *nem a vonatkoztatási állapot* kémiai potenciálja (hiszen ilyen állapot nem létezik), csak a kémiai potenciált megadó (6.88) egyenletben egy összetételtől független (ilyen értelemben konstans) mennyiség. Ez a mennyiség azonban állapotfüggvény, és amint láthatjuk a későbbiekben, többkomponensű rendszerek egyensúlyainak leírásában fontos szerepe van.

6.3.3. A kémiai potenciál kifejezése oldatkoncentrációval

A kémiai gyakorlatban gyakran találkozunk olyan reakciókkal, amelyek nem tiszta anyagok, hanem valamely oldószerben oldott anyagok között játszódnak le. A megfelelő rendszerekben ilyenkor gyakran nem a móltört, hanem a molalitás vagy a moláris koncentráció szokott lenni a számoltartott összetételi változó. Hagyományos, gyakorlati okokból ezért ilyen esetekben a megfelelő koncentrációkkal kifejezett kémiai potenciál használatos. A 6.2.3. fejezetben részletezett okokból a c_i moláris koncentráció a sűrűségtől is függ (ami pl. hőmérsékletfüggő is), arányossága a móltörttel pedig a komponensek moláris tömegeinek viszonyától függő módon teljesül adott közelítéssel, ezért a termodinamikában elterjedtebben használatos az m_i molalitás.

Molalitással kifejezett koncentráció esetén is alkalmazhatjuk a „formális receptet” reális elegyekben a kémiai potenciál kifejezésére:

$$\mu_i(T, P, m_i, x) = \mu_{m,i}^{\ominus}(T, P) + RT \ln \frac{m_i}{m_i^{\ominus}} + \mu_i^E(T, P, m_i, x) \quad (6.90)$$

¹ A latin, illetve az azonos alakú angol *ratio* = arány szóból származik, és a móltörtnek „mólarány” eredetére utal.

A $\mu_i^E = RT \ln \lambda_i^E$ összefüggésben λ_i^E -t ezúttal $\gamma_{m,i}$ -vel jelölve, a változók elhagyásával a

$$\mu_i = \mu_{m,i}^\ominus + RT \ln \gamma_{m,i} \left(\frac{m_i}{m_i^\ominus} \right) \quad (6.91)$$

összefüggéshez jutunk. A $\gamma_{m,i}(m_i/m_i^\ominus)$ szorzatot szokás *gyakorlati aktivitásnak*, a $\gamma_{m,i}$ szorzót pedig *gyakorlati aktivitási tényezőnek* nevezni. Használhatjuk ezen kívül a *molalításra vonatkoztatott* aktivitás és aktivitási tényező elnevezést is. A standard állapot természetesen ezúttal is hipotetikus, amelyet az alábbi határértékkel adhatunk meg:

$$\mu_{m,i}^\ominus(T, P) = \lim_{m_i \rightarrow 0} \left[\mu_i(T, P, m_i) - RT \ln \frac{m_i}{m_i^\ominus} \right] \quad (6.92)$$

A fentihez teljesen hasonló gondolatmenettel jutunk a moláris koncentrációval kifejezett kémiai potenciálhoz. A $\mu_i^E = RT \ln \lambda_i^E$ összefüggésben λ_i^E -t ekkor $\gamma_{c,i}$ -vel jelöljük, a kapott összefüggés pedig

$$\mu_i = \mu_{c,i}^\ominus + RT \ln \gamma_{c,i} \left(\frac{c_i}{c_i^\ominus} \right) \quad (6.93)$$

A $\gamma_{c,i}(c_i/c_i^\ominus)$ szorzat neve (*moláris*) *koncentrációra vonatkoztatott aktivitás*, aminek megfelelően $\gamma_{c,i}$ neve (*moláris*) *koncentrációra vonatkoztatott aktivitási tényező*. A (hipotetikus) standard állapot az alábbi határértékkel adható meg:

$$\mu_{c,i}^\ominus(T, P) = \lim_{c_i \rightarrow 0} \left[\mu_i(T, P, c_i) - RT \ln \frac{c_i}{c_i^\ominus} \right] \quad (6.94)$$

6.3.4. Standard állapotok és aktivitások áttekintése

Az aktivitások használata elegyek termodinamikájában elkerülhetetlen, de a fentiek alapján megfelelő körültekintést igényel. Amint láttuk, aktivitásnak nevezzük mind a tiszta anyagra, mind a végtelen híg állapotra mint standard állapotra vonatkoztatott megfelelő relatív aktivitásokat, utóbbiakat akkor is, ha nem móltörttel, hanem molalitással vagy moláris koncentrációval fejezzük ki. Gyakran nem szokás feltüntetni az aktivitási tényezőben, hogy az milyen koncentrációra vonatkozik, az aktivitásban pedig szinte soha nem jelenik ez meg. A legtöbb esetben csak az általános

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (6.95)$$

egyenlet szerepel a kémiai potenciál összetétel-függésének leírására. Természetesen ilyenkor mindig tudni kell, hogy mire vonatkozik az aktivitási tényező és mi a standard kémiai potenciál.

Mielőtt a különböző vonatkoztatási állapotokkal megadott mennyiségek egymáshoz való viszonyát áttekintjük, foglaljuk össze tulajdonságaikat táblázatosan.

Tudjuk, hogy maga a μ_i kémiai potenciál – mivel állapotfüggvény – független a vonatkoztatási alap, illetve az a_i relatív aktivitás megadásához használt koncentrációegység megválasztásától, ezért az összehasonlításokhoz felírhatjuk a kémiai potenciálok egyenlőségét a különböző vonatkoztatási rendszerekben, ha azok ugyanolyan összetételű elegyre vonatkoznak. Tekintsük először a (6.85) és (6.88) egyenletek alapján felírható alábbi egyenlőséget:

$$\mu_i^*(T, P) + RT \ln f_i x_i = \mu_{x,i}^\ominus(T, P) + RT \ln \gamma_{x,i} x_i \quad (6.96)$$

A μ_i^* és $\mu_{x,i}^\ominus$ standardek különbsége ennek alapján:

$$\mu_i^* - \mu_{x,i}^\ominus = RT \ln \gamma_{x,i} x_i - RT \ln f_i x_i = RT \ln \frac{\gamma_{x,i}}{f_i} \quad (6.97)$$

6.2. táblázat. A *reális elegyekre* érvényes $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$ egyenletben szereplő a_i aktivitás és μ_i^\ominus standard kémiai potenciál jelentése különböző összetételi változók és vonatkoztatási állapotok esetén.

a_i aktivitás	elnevezés	μ_i^\ominus standard mennyiség jelentése	feltételek
$f_i x_i$	relatív aktivitás (tiszta anyagra vonatkoztatott aktivitás)	$\mu_i^*(T, P)$ (a tiszta anyag kémiai potenciálja)	minden $0 \leq x_i \leq 1$ összetételnél
$\gamma_{x,i} x_i$	(móltörtre vonatkoztatott) racionális aktivitás	$\mu_{i,x}^\ominus(T, P) = \lim_{x_i \rightarrow 0} [\mu_i(T, P, x_i) - RT \ln x_i]$ (<i>hipotetikus tiszta komponens</i> kémiai potenciálja a végtelen hígításnak megfelelő állapotban)	minden létező x_i összetételnél
$\gamma_{m,i} \left(\frac{m_i}{m_i^\ominus} \right)$	molalításra vonatkoztatott aktivitás	$\mu_{m,i}^\ominus(T, P) = \lim_{m_i \rightarrow 0} \left[\mu_i(T, P, m_i) - RT \ln \frac{m_i}{m_i^\ominus} \right]$ (az $m_i^\ominus = 1$ mol/kg koncentrációjú <i>hipotetikus ideális elegyben</i> a végtelen hígításnak megfelelő állapotban)	oldatokban
$\gamma_{c,i} \left(\frac{c_i}{c_i^\ominus} \right)$	koncentrációra vonatkoztatott aktivitás	$\mu_{c,i}^\ominus(T, P) = \lim_{c_i \rightarrow 0} \left[\mu_i(T, P, c_i) - RT \ln \frac{c_i}{c_i^\ominus} \right]$ (a $c_i^\ominus = 1$ mol/dm ³ koncentrációjú <i>hipotetikus ideális elegyben</i> a végtelen hígításnak megfelelő állapotban)	oldatokban
$\varphi_i \left(\frac{p_i}{P^\ominus} \right)$	fugacitás	$\mu_i^\ominus(T) = \lim_{p_i \rightarrow 0} \left[\mu_i(T, p_i, \varphi_i, \mathbf{x}) - RT \ln \frac{\varphi_i p_i}{P^\ominus} \right]$ ($\varphi_i p_i = P^\ominus$ nyomású <i>hipotetikus ideális elegyben</i> a vonatkoztatási nyomáson)	minden gázelegyben

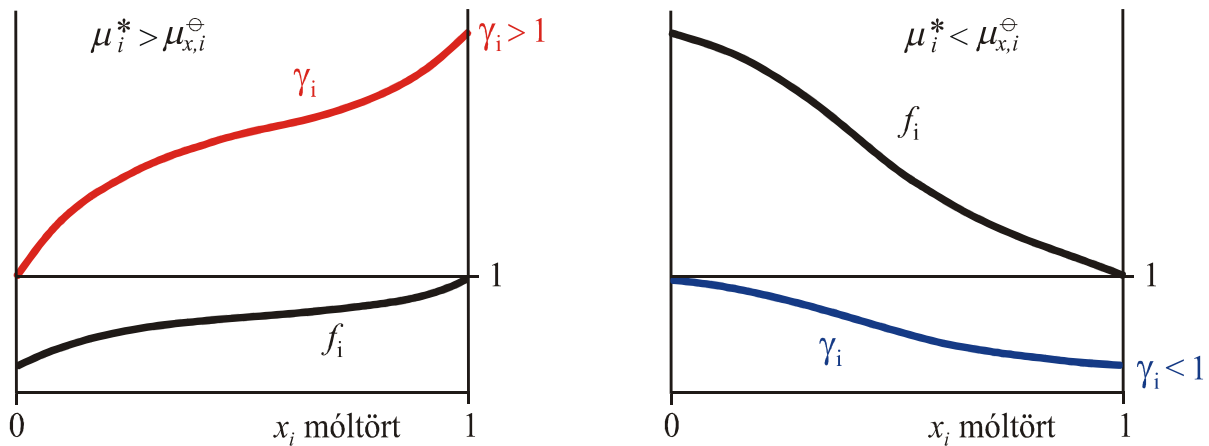
Mivel μ_i^* és $\mu_{x,i}^\ominus$ koncentrációfüggetlenek, ezért a $\gamma_{x,i}/f_i$ hányados *független az összetételtől*, értéke mindig

$$\frac{\gamma_{x,i}}{f_i} = e^{\frac{\mu_i^* - \mu_{x,i}^\ominus}{RT}} \quad (6.98)$$

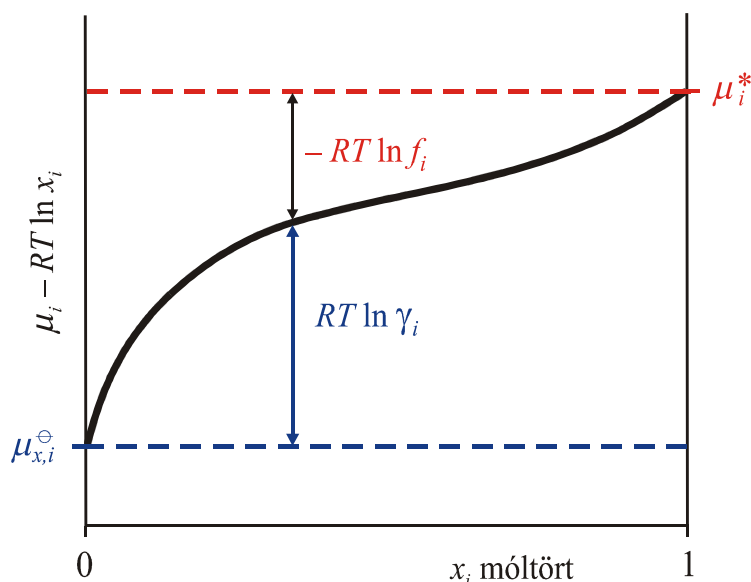
Tiszta komponens esetén $x_i = 1$, és $f_i = 1$, ezért a fenti egyenlet alapján $\gamma_{x,i}$ értéke megegyezik a jobboldali exponenciális kifejezés értékével. Mivel $x_i = 0$ esetén $\gamma_{x,i} = 1$, ezért a végtelen híg oldatban f_i értéke éppen az exponenciális kifejezés reciproka:

$$x_i = 1: f_i = 1 \text{ és } \gamma_{x,i} = e^{\frac{\mu_i^* - \mu_{x,i}^\ominus}{RT}}, \quad x_i = 0: \gamma_{x,i} = 1 \text{ és } f_i = e^{-\frac{\mu_i^* - \mu_{x,i}^\ominus}{RT}} \quad (6.99)$$

Ha tehát $\mu_i^* - \mu_{x,i}^\ominus$ pozitív, akkor $x_i = 0$ -nál f_i értéke minimális, és monoton változás esetén növekvő koncentrációval növekszik, míg $x_i = 1$ -nél eléri az azonosan 1 értéket. $\gamma_{x,i}$ ennek megfelelően $x_i = 0$ -nál 1-ről indul, és az f_i -vel arányosan növekszik. A viszonyokat erre az esetre a 6.3. ábra bal oldala szemlélteti. Ha $\mu_i^* - \mu_{x,i}^\ominus$ negatív, akkor a 6.3. ábra jobb oldalán látható az aktivitási tényezők alakulása.



6.3. ábra. A tiszta anyagra vonatkoztatott f_i aktivitási tényező és a végtelen híg elegyre vonatkoztatott γ_i aktivitási tényező alakulása a koncentráció függvényében a tiszta komponens μ_i^* , illetve erre a komponensre végtelen híg elegy $\mu_{x,i}^\ominus$ standard kémiai potenciálok viszonyától függően.



6.4. ábra. A $\mu_i - RT \ln x_i$ mennyiség alakulása a móltört függvényében, ha $\mu_i^* > \mu_{x,i}^{\ominus}$. Az eltérés a tiszta komponens μ_i^* kémiai potenciáljától $RT \ln f_i$, a végtelen híg elegyre vonatkoztatott $\mu_{x,i}^{\ominus}$ kémiai potenciáltól pedig $RT \ln \gamma_i$.

A 6.4. ábráról az is leolvasható, mit jelent a kémiai potenciál vonatkozásában a $\gamma_{x,i}$ és az f_i aktivitási tényező. A (6.85) és (6.88) egyenletek átrendezésével az alábbi összefüggéseket kaphatjuk:

$$\mu_i - RT \ln x_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad \text{és} \quad \mu_i - RT \ln x_i = \mu_{x,i}^{\ominus} + RT \ln \gamma_{x,i} \quad (6.100)$$

Ebből azt láthatjuk, hogy a $\mu_i - RT \ln x_i$ mennyiséget úgy kaphatjuk meg, hogy a végtelen híg vonatkoztatási rendszer esetén a $\mu_{x,i}^{\ominus}$ standardhoz hozzáadjuk az $RT \ln \gamma_{x,i}$ mennyiséget, a tiszta anyagra történő vonatkoztatás esetén pedig a μ_i^* standardhoz adjuk hozzá az $RT \ln f_i$ mennyiséget. A bemutatott példában történetesen $f_i \leq 1$, ezért ez a művelet csökkenti a μ_i^* értéket, amint az a 6.4. ábrán látható.

Összefoglalva tehát azt mondhatjuk, hogy reális elegyekben a tiszta anyagra és a végtelen híg elegyre vonatkoztatott aktivitások *nem egyeznek meg*, és a megfelelő standard kémiai potenciálok is *különböznek egymástól*. Ha az elegy a teljes koncentrációtartományban létezik (az elegyedés vagy más néven oldhatóság nem korlátozott), akkor a megfelelő termodinamikai adatok alapján mindkét standard meghatározható, így a (6.98) egyenlet segítségével a $\gamma_{x,i}$ és f_i aktivitási tényező egyikének ismeretében a másik kiszámítható. Az ideális elegy határesetében természetesen mind $\gamma_{x,i}$, mind f_i értéke azonosan 1, amiből a (6.98) egyenlet alapján az is következik, hogy $\mu_{x,i}^{\ominus} = \mu_i^*$.

A tiszta anyagra vonatkoztatott aktivitáshoz képest a végtelen híg elegyre vonatkozó aktivitások hasonlóképpen viselkednek akkor is, ha azokat nem móltörtben, hanem molalitás vagy moláris koncentráció egységekben fejezzük ki. Természetesen ilyenkor végtelen hígításra vonatkoztatás esetén is mást és mást jelent a standard koncentráció, és mivel általában sem a molalitás,

sem a moláris koncentráció nem arányos a móltörttel, várhatóan más lesz az ugyanazon koncentrációhoz tartozó aktivitási tényező értéke is. Az összehasonlítások alapja továbbra is az, hogy ugyanolyan összetételű elegyben a kémiai potenciál értéke független attól, hogy milyen formában írjuk fel az azt megadó függvényt.

A molalitással és a móltörttel megadott, végtelen híg elegyre vonatkoztatott aktivitások összehasonlítására a (6.88) és (6.91) egyenletek alapján felírható

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T, P) + RT \ln \gamma_{x,i} x_i = \mu_{m,i}^{\ominus}(T, P) + RT \ln \gamma_{m,i} \tilde{m}_i \quad , \quad (6.101)$$

ahol \tilde{m}_i az m_i molalitásnak az m_i^{\ominus} standard molalitással osztott értéke, azaz a standard molalitás egységeiben kifejezett számértéke. A fenti egyenletből az

$$RT \ln \frac{\gamma_{m,i} \tilde{m}_i}{\gamma_{x,i} x_i} = \mu_{x,i}^{\ominus}(T, P) - \mu_{m,i}^{\ominus}(T, P) \quad (6.102)$$

összefüggést kapjuk. A megfelelő standard kémiai potenciálok különbségét ebből az $x_i \rightarrow 0$ határértéknek megfelelően elegendően híg elegyben kaphatjuk, ahol mind $\gamma_{x,i}$, mind $\gamma_{m,i}$ értéke azonosan 1, amiből

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T, P) - \mu_{m,i}^{\ominus}(T, P) = RT \ln \frac{\tilde{m}_i}{x_i} \quad . \quad (6.103)$$

A molalitás és a móltört (6.63) összefüggése,

$$m_i = x_i \frac{1000}{\sum_{j=2}^K x_j M_j}$$

alapján a standardek különbsége

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T, P) - \mu_{m,i}^{\ominus}(T, P) = RT \ln \frac{1000}{\sum_{\forall j \neq i} x_j M_j} \quad . \quad (6.104)$$

Az elegyet kétkomponensűnek tekintve, az oldószert 0 indexszel jelölve – mivel a jobboldali tört nevezőjében $x_0 \rightarrow 1$ – a különbséget a következő alakban írhatjuk:

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T, P) - \mu_{m,i}^{\ominus}(T, P) = RT \ln \frac{1000}{M_0} \quad (6.105)$$

(Az elegyet ugyan kétkomponensűnek tekintjük, kiemelve az i -edik komponenst és a 0 indexszel jelölt mennyiségekben összegyűjtve az összes többi egyetlen oldószerkomponensként, mégis megtartjuk az adott komponens i indexét, mivel az lehet bármely kiragadott komponens.) Kétkomponensű elegyekre ennek megfelelően a (6.102) értelmében

$$RT \ln \frac{\gamma_{m,i} \tilde{m}_i}{\gamma_{x,i} x_i} = RT \ln \frac{1000}{M_0} \quad , \quad (6.106)$$

amiből

$$RT \ln \frac{\gamma_{m,i}}{\gamma_{x,i}} = RT \ln \frac{1000x_i}{\tilde{m}_i M_0} \quad (6.107)$$

Behelyettesítve m_i helyébe a (6.64) egyenlet kifejezését a megfelelő jelölésváltoztatásokkal, a

$$\frac{\gamma_{m,i}}{\gamma_{x,i}} = 1 - x_i \quad (6.108)$$

eredményt kapjuk. Ebből azt láthatjuk, hogy híg oldatokban, ameddig az x_i sokkal kisebb mint 1 közelítést elfogadjuk érvényesnek, a molalításra vonatkoztatott $\gamma_{m,i}$ értéke közelítőleg azonos a móltörtre vonatkoztatott $\gamma_{x,i}$ értékével. Ha azonban x_i értéke nem elhanyagolhatóan kicsi, akkor ez az egyenlőség nem áll fenn, sőt az is elmondható, hogy ha definíció szerint (a móltörtre vonatkoztatva) egy elegy *ideális* nem elhanyagolhatóan kicsi koncentráció esetén, a molalításra vonatkoztatott $\gamma_{m,i}$ értéke *nem egységnyi*. Eszerint a móltörtre vonatkoztatott összefüggések alapján ideális elegy *nem ideális* a molalításra vonatkoztatott összefüggések alapján.

A fentiekhez hasonlóan a moláris koncentrációval és a móltörttel megadott, végtelen híg elegyre vonatkoztatott aktivitások összehasonlításából a (6.88) és (6.93) egyenletek alapján felírható

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T, P) - \mu_{c,i}^{\ominus}(T, P) = RT \ln \frac{\gamma_{c,i} \tilde{c}_i}{\gamma_{x,i} x_i} \quad (6.109)$$

ahol \tilde{c}_i a c_i moláris koncentráció c_i^{\ominus} standard moláris koncentrációval osztott értéke, azaz a standard molaritás egységeiben kifejezett számértéke. Az $x_i \rightarrow 0$ határértéknek megfelelően kellően híg elegyben, ahol mind $\gamma_{x,i}$, mind $\gamma_{c,i}$ értéke azonosan 1:

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T, P) - \mu_{c,i}^{\ominus}(T, P) = RT \ln \frac{\tilde{c}_i}{x_i} \quad (6.110)$$

Behelyettesítve ebbe a (6.62) egyenletben szereplő

$$c_i = x_i \frac{\rho}{x_i M_i + \sum_{\forall j \neq i}^K x_j M_j}$$

kifejezést, a

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T, P) - \mu_{c,i}^{\ominus}(T, P) = RT \ln \frac{\rho}{x_i M_i + \sum_{\forall j \neq i}^K x_j M_j} \quad (6.111)$$

összefüggést kapjuk. Az elegyet kétkomponensűnek tekintve, a (6.105) egyenlet jelöléseit alkalmazva ez átírható

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T,P) - \mu_{c,i}^{\ominus}(T,P) = RT \ln \frac{\rho}{(1-x_0)M_i + x_0M_0} \quad (6.112)$$

alakba, ami a végtelen híg határesetben ($x_0 \rightarrow 1$) megadja a két standard különbségét:

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T,P) - \mu_{c,i}^{\ominus}(T,P) = RT \ln \frac{\rho}{M_0} \quad (6.113)$$

Ha ezt beírjuk a (6.109) egyenletbe, és egyúttal behelyettesítjük az

$$\frac{x_i}{c_i} = \frac{(1-x_0)M_i + x_0M_0}{\rho} \quad (6.114)$$

hányadost, a $\gamma_{x,i}$ és $\gamma_{c,i}$ hányadosára következő eredményt kapjuk:

$$\frac{\gamma_{c,i}}{\gamma_{x,i}} = \frac{\rho}{M_0} \frac{x_i}{c_i} = \frac{M_i}{M_0} x_i + (1-x_i) \quad (6.115)$$

Látható, hogy a két aktivitási tényező általában nem azonos, csak abban az esetben, ha az oldott anyag moláris tömege megegyezik az oldószer átlagos moláris tömegével. Amennyiben ez nem áll fenn, akkor $\gamma_{x,i}$ és $\gamma_{c,i}$ csak adott közelítéssel egyenlő olyan híg oldatokban, amelyekben x_i elhanyagolhatóan kicsi 1-hez képest. Az általános esetre ezúttal is ugyanazt mondhatjuk, mint a molalításra vonatkoztatott aktivitási együtthatóra: *ha x_i nem elhanyagolhatóan kicsi 1-hez képest, akkor a definíció alapján (a móltörtre vonatkoztatva) ideális elegyben sem igaz, hogy $\gamma_{c,i} = 1$.* Érdeemes megjegyezni, hogy a moláris koncentráció használatát az is bonyolítja, hogy a sűrűségeen keresztül az a hőmérséklettől is függ.

A különböző vonatkoztatási alapok összehasonlítása alapján azt szűrhetjük le, hogy termodinamikai szempontból a móltört használata az indokolt, mivel ez mindig összhangban van az ideális elegy definíciójával, nem változik a hőmérséklet vagy a nyomás változásával sem. Ha gyakorlati okokból valamely oldatkonzentrációt használjuk, akkor a molalítás azért célszerűbb a moláris koncentrációnál, mert előbbi nem függ a sűrűségtől, így ezen keresztül a hőmérséklettől sem.

Fontos még azt is megjegyezni, hogy a végtelen híg elegyre vonatkoztatott mennyiségek – így pl. a μ_i^{\ominus} standard kémiai potenciálok – *függnek az elegy többi komponensének koncentrációjától is*, nemcsak az i -vel indexelt anyagétól. Nagyon fontos ezért annak ismerete, hogy milyen „oldószerösszetételre” vonatkozik az adott standard és az annak megfelelő aktivitás. Gyakorlati problémák esetén a standard oldószer lehet nagyon összetett is; pl. az orvosi gyakorlatban a vérérum sokszor használt vonatkoztatási összetétel.

6.3.5. Reális elegyek tulajdonságai

Amint azt már pl. a (6.84) egyenlet kapcsán említettük, reális elegyek termodinamikai jellemzésére célszerűen alkalmazhatjuk a *termodinamikai többletmennyiségeket*. A (6.84) egyenlet-hez hasonlóan általánosan bármely X_i parciális moláris mennyiségre felírhatjuk:

$$X_i = X_i^{\text{id}} + X_i^{\text{E}} \quad (6.116)$$

A szabadentalpia példáján bemutatjuk, hogyan lehet a többletmennyiségeket reális elegyek esetén kiszámítani. Mint tudjuk, a parciális moláris szabadentalpia a kémiai potenciál, amit reális elegyekben pl.

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \gamma_i x_i \quad (6.117)$$

alakban írhatunk fel. Ebből

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^{\ominus} + RT \ln x_i, \quad (6.118)$$

következésképpen a *többlet kémiai potenciál*

$$\mu_i^{\text{E}} = RT \ln \gamma_i. \quad (6.119)$$

(Megjegyezzük, hogy bármely standard koncentráció – így c_i vagy m_i – esetén ugyanezt az eredményt kapjuk.) Ennek alapján a (6.37) felhasználásával a többlet szabadentalpiát az összetétel függvényében

$$G^{\text{E}} = RT \sum_{i=1}^K n_i \ln \gamma_i, \quad (6.120)$$

a moláris többlet szabadentalpiát pedig

$$g^{\text{E}} = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln \gamma_i, \quad (6.121)$$

alakban írhatjuk. Az ismert összefüggések segítségével ebből könnyen meghatározható a moláris többlet entrópia:

$$s^{\text{E}} = - \left(\frac{\partial g^{\text{E}}}{\partial T} \right)_{P,n} = -R \sum_{i=1}^K x_i \ln \gamma_i - RT \sum_{i=1}^K x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,n}, \quad (6.122)$$

valamint a moláris többlet térfogat:

$$v^{\text{E}} = \left(\frac{\partial g^{\text{E}}}{\partial P} \right)_{T,n} = RT \sum_{i=1}^K x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,n} \quad (6.123)$$

Mivel a moláris keveredési térfogat ideális elegyben zérus, ezért a fenti kifejezés egyúttal megadja a reális elegy képződésével kapcsolatos keveredési térfogatot is. A moláris keveredési entalpia a

$$h^E = g^E + Ts^E, \quad (6.124)$$

összefüggés szerint számítható:

$$h^E = -RT^2 \sum_{i=1}^K x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,n}, \quad (6.125)$$

Az így kapott h^E egyúttal a keveredési entalpia is, mivel ideális elegy képződésekor a keveredési entalpia is zérus.

Bármely további termodinamikai többletmennyiséget a fentiekhez hasonlóan a szokásos termodinamikai összefüggéseknek a többletmennyiségekre történő alkalmazásával számíthatunk ki. A többletmennyiségek kiszámítása a fent bemutatott módon gyakorlati szempontból általában nem különösebben érdekes. Sokkal fontosabb azok fordított értelmű felhasználása: ha kísérleti adatokból ismerjük a többletmennyiségeket, azokból kiszámíthatók az aktivitási együtthatók. Ha pl. kalorimetrikus mérésekből ismeretes egy elegy hőkapacitása, valamint minden komponensének hőkapacitása, akkor ebből egyrészt kiszámítható az elegyedés entrópiája és entalpiája, e kettő ismeretében pedig adott hőmérsékleten a szabadentalpiája. Összehasonlítva az eredményt az ideális elegy számított elegyedési szabadentalpiájával, meghatározhatjuk a többlet szabadentalpiát. Ha ismerjük a többlet szabadentalpiát az összetétel függvényében, akkor abból a 6.1.2. alfejezetben leírtak szerint kiszámíthatjuk annak parciális moláris értékét, a többlet kémiai potenciált. Ebből pedig a (6.119) szerint adódik az aktivitási tényező.

Az aktivitási tényező hőmérséklet- és nyomásfüggésének leírása is hasonlóképpen történhet. A hőmérsékletfüggésre a (6.119) alapján az (F2.23) *Gibbs-Helmholtz* egyenlet felhasználásával a következő egyenletet írhatjuk fel:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^E}{RT} \right) = -\frac{H_i^E}{RT^2} \quad (6.126)$$

(Emlékeztetünk itt arra, hogy a G és H függvényekre felírt Gibbs-Helmholtz egyenlet ugyanúgy érvényes az ezeknek megfelelő parciális moláris mennyiségeket leíró függvényekre is.) Hasonlóképpen a nyomásfüggésre a

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\mu_i^E}{RT} \right) = \frac{V_i^E}{RT} \quad (6.127)$$

egyenletet kapjuk. Az eredményekből azt láthatjuk, hogy az aktivitási tényező hőmérsékletfüggésének leírásához elegendő a parciális moláris többlet entalpia ismerete, a nyomásfüggés leírásához pedig a parciális moláris többlet térfogat ismerete.

Ha az elegyek tulajdonságait az összetételen túl a hőmérséklet, valamint a nyomás függvényében is le kívánjuk írni, akkor ahhoz szükség van a μ_i^\ominus standard kémiai potenciálok hőmérséklet- és nyomásfüggésére is. Ez a (6.11) és (6.12) egyenletek szerint

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\ominus}{\partial T} \right)_{P,n} = -S_i^\ominus, \quad (6.128)$$

illetve

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\ominus}{\partial P} \right)_{T,n} = V_i^\ominus \quad (6.129)$$

értelmében a standard parciális moláris entrópia és a standard parciális moláris térfogat ismeretében adható meg. Ezeket a megfelelő elegyre jellemző moláris mennyiségekből a 6.1.2. alfejezetben leírtak alapján az $x_i \rightarrow 0$ határérték meghatározásával kaphatjuk meg, illetve relatív aktivitási tényező esetében ezek éppen a tiszta anyag moláris mennyiségei.

6.4. Ideális oldatok és ideálisan híg oldatok

Amint a 6.3. alfejezet elején is hangsúlyoztuk, ideális elegy nem létezik, az csak egy formálisan igen egyszerűen kezelhető közelítés. A közelítés alkalmazhatósága attól függ, mekkora hibát engedünk meg termodinamikai számításainkban. Azt is láttuk, hogy ha az ideális közelítés okozta hibáktól nem akarunk eltekinteni, akkor általában elegendő a kémiai potenciál összetételtől függő kifejezésében a móltörtet az f_i aktivitási tényezővel megszorozni, és az ideális oldatra felírt összefüggések érvényessége ezzel megmarad. Azt is remélhetjük ezért az ideális oldatok viselkedését leíró termodinamikai összefüggésektől, hogy *azok formális érvényessége megmarad, ha a móltört helyébe (tiszta anyagra vonatkoztatott) relatív aktivitást írunk*. Amint a későbbi fejezetekben láthatjuk, ez a legtöbb esetben így is van.

A tiszta anyagra vonatkoztatás azonban igen gyakran nem célszerű. Ha kis koncentrációjú oldatokban az oldott anyag viselkedését akarjuk leírni, akkor a legtöbb esetben sokkal egyszerűbb csak a kis koncentrációk tartományára korlátozni a termodinamikai leírást. Gyakorlati oka is lehet ennek a korlátozásnak: az oldatnak megfelelő (folyékony vagy szilárd) fázisban az oldott anyag az adott körülmények között nem fordul elő, illetve az oldhatósága olyan kicsi, hogy valóban csak híg oldatok léteznek belőle. Ilyen esetekben célszerűbb a 6.3.4. alfejezetben tárgyalt végtelen híg oldatra vonatkoztatás, amely az ott leírtak alapján természetesen a tiszta anyagétól különböző standard kémiai potenciált is jelent.

Ezt egyszerű molekuláris megfontolásokkal is alátámaszthatjuk. Tiszta anyagokban csak egyféle molekulák vannak, ezért a molekulák környezete velük megegyező molekulákból áll. Amíg a bennük oldott anyagok részecskéinek száma nem jelentős, addig kölcsönhatásaik sem nagyon változnak meg. Emiatt az oldott anyag kis koncentrációja esetén az oldószert adott közelítéssel tekinthetjük ideális elegykomponensnek, és annak kémiai potenciáljára alkalmazhatjuk a tiszta anyag kémiai potenciáljával és a móltörttel kifejezett (6.35) összetételfüggést. Ha nem fogadjuk el

az ideális elegy közelítést, akkor ugyanebben a kifejezésben használhatjuk a móltört helyett az $a_i = f_i x_i$ relatív aktivitást. Az oldott anyag szempontjából híg oldatokban az oldott részecskék molekuláris környezete nem velük megegyező részecskékből áll, hanem döntő mértékben oldószer-molekulákból. A töményebb oldatok felől indulva előbb-utóbb eljuthatunk egy olyan összetételhez, ahol az oldat már elegendően híg ahhoz, hogy további hígítás esetén az oldott anyag részecskéit körülvevő oldószer-molekulák elhelyezkedése és kölcsönhatása azokkal nem változik észrevehető mértékben. Az ilyen „szolvatált komponens” viselkedése természetes módon különbözik attól, mint amilyen tiszta anyagban lenne. A végtelen híg oldatra vonatkoztatott standard kémiai potenciál pontosan ezt tükrözi. Ha azt móltörtre vonatkoztatjuk, akkor olyan hipotetikus „tiszta” anyagot gondolhatunk mögé, amely tiszta állapotában is megtartja szolvatált tulajdonságait. (Ilyen anyag természetesen nem létezhet!) Ha molalításra vagy moláris koncentrációra vonatkoztatjuk, akkor pedig egységnyi molalítású vagy moláris koncentrációjú „tiszta szolvatált” anyagot gondolhatunk mögé, amelynek kémiai potenciálja éppen a megfelelő standard kémiai potenciál. (Természetesen ilyen oldat sem létezhet!) A megfelelő standard kémiai potenciáloknak tehát molekuláris megfontolások alapján természetesen különbözniük kell. A különbözőség mértéke az oldószer és az oldott anyag részecskéi közötti molekuláris kölcsönhatások különbözőségétől függ. Ha az elegy fundamentális egyenletét a molekuláris leírás alapján egy elméleti modell segítségével meg tudjuk adni, akkor abból a megfelelő standard kémiai potenciálokat is ki tudjuk számítani. Ennek hiányában általában kísérleti adatokból számíthatók mind a standard értékei, mind az aktivitási tényezők.

A fenti gondolatmenet alapján azt mondhatjuk, hogy híg oldatokban az *oldószer* kémiai potenciálját a *tiszta anyagéra* célszerű vonatkoztatni, míg az *oldott anyag* kémiai potenciálját a 6.3. alfejezetben leírtak szerint a *végtelen híg oldat határértékére*. Amennyiben elfogadjuk az ideális elegy közelítést, akkor az oldószerrel nincs problémánk: a relatív aktivitási tényezőt egységnyinek feltételezve az ideális elegyek összefüggéseit kapjuk azok definíciójának megfelelően.

Ennek analógiájára szokás beszélni *ideálisan híg oldatokról*, ami azt jelenti, hogy az oldott anyagnak valamely végtelen híg oldatra vonatkoztatott kémiai potenciálját olyan összefüggésekkel írjuk le, amelyekben a megfelelő aktivitási tényezőket azonosan 1-nek feltételezzük. Nagyon fontos azonban tudni, hogy az ilyen oldatok *nem ideális elegyek* a definíció értelmében. Amint a 6.3. alfejezetben olvashatjuk, miközben egy adott elegyre valamely γ_i aktivitási tényező egységnyi, az ideális elegyet definiáló $f_i = 1$ azonosság általában nem, csak speciális feltételek mellett érvényes rá. Amikor tehát ideálisan híg oldatok termodinamikai leírásáról van szó, nagyon fontos annak ismerete, hogy milyen koncentrációk hányadosával definiáljuk az aktivitást, és mi a standard kémiai potenciál. Ha ezt tisztázzuk, akkor utána használhatjuk a szokásos egyszerűsített kifejezéseket a koncentrációk szerepeltetésével. A koncentrációk mérőszámainak egyszerűsített jelölésére szinte

mindig csak a koncentrációk jelét szokás használni. Ha azonban ezek az ideálisan híg oldatokra vonatkozó összefüggésekben szerepelnek, akkor jelentésük természetszerűen mindig a koncentráció mérőszáma a standard koncentráció egységeiben kifejezve. Az elterjedt szokások szerint ezért a továbbiakban ebben a könyvben is elhagyjuk a \sim (*tilde*) jelölést a puszta mérőszámok megkülönböztetésére, és ideálisan híg oldatok leírása során a

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \gamma_i x_i \quad (6.130)$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \gamma_i m_i \quad (6.131)$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \gamma_i c_i \quad (6.132)$$

alakú egyenletekre hivatkozunk. Amint láthatjuk, ilyenkor mind a γ_i aktivitási tényező, mind a μ_i^\ominus standard kémiai potenciál a logaritmus argumentumában feltüntetett koncentráció egységnyi értékére vonatkozik.

Fontos azt is megjegyezni, hogy a különböző koncentrációegységekre vonatkoztatott γ_i aktivitási tényezők *nem egyszerre* lesznek közelítőleg egységnyiek az adott hibahatárnak megfelelő elhanyagolások esetén. Ennek az a következménye, hogy ha pl. valamely oldatot ideálisan hígnak tekinthetünk az m_i koncentrációra vonatkoztatott aktivitási tényező egységnyi értéke miatt, nem biztos, hogy ugyanarra az oldatra helytálló a c_i vagy x_i koncentrációra vonatkoztatott aktivitási tényező közelítése 1-gyel, így más vonatkoztatási koncentráció esetén az oldatot nem tekinthetjük ideálisan hígnak. A megfelelő, 1-től különböző aktivitási tényezők használatával – az ideálisan híg oldat közelítés feladásával – természetesen megszűnnek ezek a problémák.

A továbbiakban a konkrét egyensúlyok tárgyalásánál gyakran alkalmazzuk az ideális elegy közelítést, ritkábban az ideálisan híg oldat közelítést. Az így kapott eredmények általában egyszerűen átalakíthatók reális elegyekben is érvényes összefüggésekké, ha a megfelelő aktivitási tényezőt szerepeltetjük bennük, ezért nem mindig térünk ki arra, hogyan alkalmazhatók a kapott eredmények reális elegyekre.

Az ideálisan híg oldat elnevezést további szempontok is indokolják. Ha a (6.43) és (6.44) egyenletek szerint kiszámítjuk az oldott anyag parciális moláris térfogatát és parciális moláris entalpiáját, akkor azok ugyan nem egyeznek meg a keveredés előtti tiszta anyagok térfogatával és entalpiájával (azaz a keveredési térfogat és keveredési entalpia az elegyben nem zérus), de mindkét mennyiség *független az összetételtől*, ameddig az ideálisan híg oldat közelítés az adott standard koncentrációra vonatkoztatva érvényes.

7. Fázisegyensúlyok

Ebben a fejezetben a termodinamika igen szerteágazó kémiai alkalmazásairól lesz szó, amelyek mind *heterogén*¹ rendszereket alkotó különböző *fázisok*² együttes előfordulásai alkalmával fennálló egyensúlyokat jellemeznék. Az előző fejezetekben a termodinamika általános alapjainak tárgyalása során mindig *egyszerű rendszerekkel* foglalkoztunk, amelyeknek definíciójában a 2.1. alfejezetben azt is olvashatjuk, hogy azok *makroszkopikusan homogének*. A következőkben feloldjuk ezt a megkötést, és megengedjük, hogy a rendszer heterogén legyen. A heterogén rendszereket alkotó homogén összetevőket nevezzük fázisoknak. Ennek alapján azt is mondhatjuk, hogy az eddig tárgyalt termodinamikai rendszerek homogén fázisok voltak.

A fázis fogalmát pontosíthatjuk: fázisnak nevezzük a rendszer azon térben összefüggő homogén tartományait, amelyekben az intenzív változók értéke (egyensúlyban) azonos. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy különböző fázisokban az intenzív mennyiségek értéke eltérő lehet. A fázisonként eltérő intenzív mennyiségek (ilyen pl. a moláris és parciális moláris mennyiségek legtöbbje) értékei a hely függvényében a fázishatáron szakadást mutatnak. A fázishatár maga is lehetne egy külön fázis, amelynek kiterjedése egyik irányban csak néhány molekulaátmérő. Ha az extenzív változók a határfelületek méretének megváltozása során a rendszerben csupán elhanyagolhatóan kis mértékben változnak, akkor a határfelületeket nem tekintjük különböző fázisoknak. A továbbiakban csak a *tömbfázisokat* tekintjük külön fázisnak, a felületi fázisok leírásával majd külön foglalkozunk. A termodinamikai leírás során nem érdekes, hogy az azonos fázisok egyetlen összefüggő tömbben vannak-e, vagy több darabban. A jeges vizet pl. két fázisból állónak tekintjük akkor is, ha a vízben darabos tört jég úszik.

Azonos fázisban szükségképpen a kémiai összetétel is azonos. Ennek megfelelően pl. nem elegyedő folyadékok, vagy különböző kémiai összetételű szilárd anyagok is külön fázist alkotnak. Mivel a gázok mindig korlátlanul elegyednek egymással, gázfázisból mindig csak egy van, ha az a gázmolekulák által bejárható összefüggő térrészben helyezkedik el. Folyadékokból azonban sikerült olyan rendszert is összeállítani, amelyben 10 különböző folyadékfázis vált el egymástól rétegenként. Szilárd fázisokkal az is előfordulhat, hogy az őket alkotó anyagok ugyan képesek

¹ A *heterogén* a görög *ἕτερος* [héterosz] = „egy másik” és a *γενος* [génosz] = származás, eredet szavak összetételéből származik. Valamely egész részeinek különböző eredetére, különbözőségére utal. Magyarul a görögös végződés elmarad, de pl. az angol *heterogeneous*-ban még megtalálható.

² A *fázis* a görög *φασις* [fászisz] szóból származik latin közvetítéssel. Eredetileg a csillagok és egyéb égitestek fényváltásai során elkülönülő megjelenési formákat jelentette. (Pl. a hold fázisait.) Termodinamikai értelmében az anyagok különböző megjelenési formáira utal.

lennének egy homogén fázis kialakítására is, ha tudnának elegyedni, de ehhez pl. meg kellene őket olvasztani. Ennek hiányában két különböző fázist alkotnak.

A kémiai komponensek számának heterogén rendszerek leírásában is kitüntetett jelentősége van. *Komponensnek* ebben az értelemben a *kémiailag független* komponenseket nevezzük. Ha a komponensek között pl. kémiai reakció is lejátszódhat, amely kémiai egyensúlyra vezet, akkor az azt leíró feltételi egyenlet következményét a fázisegyensúlyok leírásánál úgy vesszük figyelembe, hogy csökkentjük a komponensek számát. Ennek fontos következménye az is, hogy különböző körülmények között más lehet a komponensek száma attól függően, hogy egy adott reakció lejátszódhat-e vagy sem. Ha pl. tiszta víz alkotja a rendszert, akkor kb. 2000 °C alatt azt tekinthetjük egyetlen komponensnek, de ennél jóval nagyobb hőmérsékleten a víz észrevehető mértékben disszociál hidrogénre és oxigénre. A komponensek számát ekkor úgy kapjuk meg, hogy a háromból (H₂O, H₂ és O₂) levonjuk a valóban lejátszódó reakciók számát (H₂O ⇌ H₂ + ½ O₂), azaz a rendszer 2 komponensből áll. Ha mindhárom komponens jelen van a rendszerben, akkor 2000 °C-nál magasabb hőmérsékleten 2 komponensű a rendszer, de szobahőmérséklet környékén, ahol sem a disszociáció, sem a vízképződés nem játszódik le katalizátorok távollétében, a komponensek száma 3. Összefoglalva azt is mondhatjuk, hogy heterogén rendszerek termodinamikai leírásához ismerni kell az őket alkotó összes fázis kémiai összetételét, és az ennek kialakításához az adott körülmények között szükséges kémiai komponensek minimális számát nevezzük a komponensek számának.

Heterogén termodinamikai rendszerek szabadsági fokainak száma a komponensek és fázisok számának ismeretében egyszerűen kiszámítható. A 2.1. alfejezetben az első axióma következményeként megállapítottuk, hogy egyszerű rendszer – azaz egyetlen homogén fázis – egyértelműen jellemezhető annak U belső energiája, V térfogata, valamint a rendszert alkotó K anyagfajta n_1, n_2, \dots, n_K anyagmennyisége segítségével. Ezt úgy is megfogalmaztuk, hogy egyetlen homogén fázisnak $K + 2$ szabadsági foka van. Ha megelégszünk a homogén fázis *intenzív jellemzésével* – azaz nem érdekes a fázis kiterjedése – akkor az intenzív változók között fennálló (2.36) Gibbs-Duhem egyenlet:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i = 0$$

eggyel csökkenti a szabadsági fokok számát, azaz egy fázis intenzív jellemzése esetén az mindössze $K + 1$. (A Gibbs-Duhem egyenlet egy kényszerfeltételt ír elő, amelynek teljesülnie kell az intenzív mennyiségekre, így azok nem függetlenek egymástól.) Mivel az S entrópia, a V térfogat és az n_i anyagmennyiségek fázisonként különbözőek (sőt, ezek moláris értéke, s , v , és az x_i móltörtek is), ezért több fázis egyensúlya esetén *minden egyes fázisra* felírható egy-egy Gibbs-Duhem egyenlet. Ennek az a következménye, hogy többfázisú heterogén rendszerekben *minden fázis egyvel csökkenti* a szabadsági fokok számát. Ezt összefoglalva felírhatjuk a *Gibbs-féle fázisszabályt*:

$$S_z = K - F + 2 \quad (7.1)$$

Amint látni fogjuk, nagyon hasznos következtetésekhez vezet ennek a szabálynak az alkalmazása. Megjegyezni igen egyszerűen lehet: a komponensek száma mindig növeli, a fázisok száma pedig mindig csökkenti a szabadsági fokok S_z számát. A képletben szereplő 2-es szám az egyszerű rendszerek öröksége: a termikus és mechanikai kölcsönhatások jellemzőit számszerűsíti. Ha a termikus és mechanikai kölcsönhatásokon túl további kölcsönhatásokat (pl. mágneses, elektromos kölcsönhatás, rugalmas deformáció, stb.) is megengedünk a rendszer és környezete között, akkor kölcsönhatásonként általában 1-gyel növelni kell ezt a számot.

7.1. Fázisok stabilitása

Egyetlen homogén fázisból álló rendszerek (az egyszerű rendszerek) leírásakor az 5. fejezet bevezetőjében megállapítottuk, hogy azokban az entrópia az extenzív mennyiségeknek konkáv függvénye, az energia pedig ezeknek konvex függvénye. A $K + 2$ extenzív változó függvényében az entrópiafüggvény konkáv tulajdonsága azt jelenti, hogy az entrópiafüggvény képét megjelenítő $K + 2$ dimenziós térbeli felület $K + 1$ dimenziós érintő síkjai mindenütt a *felület felett* helyezkednek el. Hasonlóképpen az energia konvex tulajdonsága megköveteli, hogy a függvény képét megjelenítő (konvex) *felület alatt* helyezkedjenek el a felület érintő síkjai. Bizonyos kényszerfeltételek mellett azt is láttuk, hogy azok fennállása esetén a rendszert egyszerűen jellemző energiajellegű termodinamikai potenciálfüggvényeknek a megfelelő fundamentális egyenletekben szereplő változóik függvényében ugyancsak konvexnek kell lenni. Ezt fejezi ki az egyensúlyi feltételeket összefoglaló 4.1. táblázatban a stabilitási feltételeket tartalmazó utolsó oszlop.

A stabilitási feltételek jelentését a második teljes differenciál kifejtésével elemezhetjük. Egy állandó összetételű zárt rendszerre a belső energia második differenciálja

$$d^2U = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (dS)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) dS dV + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (dV)^2 \quad (7.2)$$

alakban írható fel. A konvexitás feltétele az, hogy a tiszta második deriváltak külön-külön, továbbá a fenti kifejezés is mindenhol pozitív legyen¹. Ez utóbbi itt nem részletezett okokból akkor teljesül, ha a második deriváltakból alkotott

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

szimmetrikus mátrix (a *Hesse-mátrix*) determinánsa is pozitív, azaz

¹ A második deriváltak az egyik változó állandósága mellett – az annak megfelelő koordinátatengelyre merőleges irány mentén – biztosítják a konvexitást. A determináns pozitív értéke a köztes irányokban is biztosítja azt.

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S > 0 \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0. \quad (7.4)$$

Az első egyenlőtlenségből – kihasználva, hogy az $U(S, V)$ energiafüggvény entrópia szerinti első deriváltja a T hőmérséklet –, valamint a c_V hőkapacitás (4.27) értelmezése alapján

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{n} \frac{1}{c_V} > 0, \quad (7.5)$$

azaz végső soron $c_V > 0$ feltétel adódik, mivel T is, n is pozitív. A második egyenlőtlenség vizsgálatához használjuk ki, hogy az $U(S, V)$ energiafüggvény térfogat szerinti első deriváltja $-P$, amit tovább deriválva kapcsolatban hozhatunk a (4.31) egyenlethez hasonlóan definiálható *adiabatikus kompresszibilitással*:

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad (7.6)$$

Ebből az $1/(V\kappa_S) > 0$, azaz végső soron $\kappa_S > 0$ feltétel adódik, mivel a V térfogat pozitív. A harmadik egyenlőtlenség kifejtése némileg bonyolultabb, de az értelmezések és helyettesítések fentiekhez hasonló elvégzése után azt találjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = \frac{T}{V c_V \kappa_T} > 0, \quad (7.7)$$

ami az előző $c_V > 0$ feltétel figyelembevételével azt jelenti, hogy $\kappa_T > 0$ -nak is teljesülnie kell.

Vizsgáljuk meg, mit jelentenek ezek a feltételek. A $c_V > 0$ feltétel értelmében a rendszernek olyannak kell lennie, hogy ha állandó térfogaton hőt közlünk vele, akkor melegednie kell. A $\kappa_S > 0$, ill. $\kappa_T > 0$ feltétel értelmében pedig ha összenyomjuk a rendszert, (azaz csökkentjük a térfogatát), akkor a nyomásának növekednie kell. Ezek a feltételek általában maguktól értetődőnek tűnnek és teljesülnek is, vannak azonban olyan körülmények, amikor ez mégsem így van. Ilyenkor az adott fázis nem stabilis, és általában két stabilis fázis keletkezik belőle. Ez történik pl. a van der Waals állapotegyenlet alkalmazása esetén, amikor bizonyos nyomás- és hőmérséklettartományban az állapotegyenletből számított kompresszibilitás negatívnak adódik. (Ld. következő alfejezet.)

Könnyen beláthatjuk a fázisstabilitási feltételek megszegésének lehetetlenségét. Ha negatív hőkapacitású anyagot nála melegebb, stabilis (pozitív hőkapacitású) anyaggal hozunk érintkezésbe, akkor a stabilis anyagból hő áramlik abba, így az negatív hőkapacitása miatt eközben lehül. Mivel így a hőmérsékletkülönbség növekszik, egyre intenzívebben áramlik a hő az egyre inkább lehülő anyagba. Így végül a negatív hőkapacitású anyag lehülés közben állandóan hőt nyelne el a környezetéből. Hasonlóan irreális következménye lenne a negatív kompresszibilitásnak is. Ha egy ilyen anyagot flexibilis falú edényben egy nála nagyobb nyomású nagy tartályba helyeznénk, amiben stabilis (pozitív kompresszibilitású) anyag van, akkor az a külső nyomás hatására kitágulna,

amitől az edényben lévő nyomás növekedne, ez pedig fokozná a negatív kompresszibilitású anyag tágulását.

Előfordul az is, hogy egy adott fázis energiája az összetétel (az n anyagmennyiség-vektor) függvényében nem konvex. A rendszer „válasza” erre is a fázissétválás. Ezzel a jelenséggel részletesebben majd később, többkomponensű rendszerek (elegyek) fázisegyensúlyai kapcsán foglalkozunk.

7.2. Tiszta anyagok fázisegyensúlyai

Fázisegyensúlyok termodinamikai leírását kezdjük a legegyszerűbb rendszerekkel, amelyekben csak egyetlen komponens van. Példaképpen vizsgáljuk meg, hogyan viselkedik a van der Waals fluidum a nyomásnak és a hőmérsékletnek az állapotegyenlet által meghatározott változása során. Ehhez számítsuk ki a 4.5. alfejezetben leírt megfelelő állapotok tételéhez illeszkedő van der Waals állapotegyenletet. Az egyenlet felírásához szükségünk van a kritikus állapotjelzőkre. A 7.1. ábrán látható P – V diagram görbéi különböző hőmérsékletekhez tartoznak. A legfelső görbe határozottan konvex, felülről a másodiknak van egy *vízszintes inflexió pontja*, az alatta lévők pedig már nem konvexek, mivel találunk rajtuk egy maximumot is. A kritikus ponthoz a vízszintes inflexió tartozik, amely elválasztja egymástól a fölötte levő konvex görbéket és az alatta levő, minimumot és maximumot mutató görbéket. A (2.56) egyenlet segítségével könnyen megtalálhatjuk a kritikus adatokat, hiszen a vízszintes inflexió ott van, ahol a (2.56) egyenlet szerinti $P(V, T)$ függvénynek mind az első, mind a második deriváltja zérus. Írjuk fel ezt a két feltételt:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = +\frac{2an^2}{V^3} - \frac{nRT_c}{(V-bn)^2} = 0 \quad (7.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = -\frac{6an^2}{V^4} + \frac{2nRT_c}{(V-bn)^3} = 0 \quad (7.9)$$

A két egyenlet megoldható T -re és V -re, ami megadja a kritikus hőmérsékletet és térfogatot:

$$T_{\text{cr}} = \frac{8}{27R} \frac{a}{b} \quad (7.10)$$

$$V_{\text{cr}} = 3bn \quad (7.11)$$

Ezeket behelyettesítve a (2.56) állapotegyenletbe megkapjuk a kritikus nyomást is:

$$P_{\text{cr}} = \frac{a}{27b^2} \quad (7.12)$$

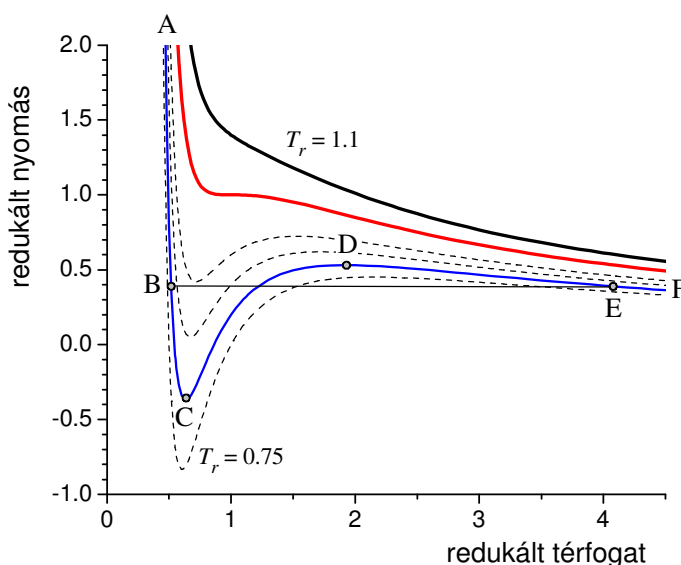
A 4.5. alfejezetben leírtaknak megfelelően, ha a (2.56) van der Waals állapotegyenletet a

$$P_r = \frac{P}{P_{\text{cr}}}, \quad T_r = \frac{T}{T_{\text{cr}}} \quad \text{és} \quad V_r = \frac{V}{V_{\text{cr}}}$$

hányadosokkal értelmezett *redukált nyomás*, *redukált hőmérséklet* és *redukált térfogat* behelyettesítésével írjuk fel, akkor a

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (7.13)$$

redukált van der Waals állapotegyenlethez jutunk, amely nagyon sok anyag esetén elfogadható közelítést ad mind a gázfázis, mind a folyadékfázis leírására. Ez az a tulajdonsága a van der Waals állapotegyenletnek, amely lehetővé teszi a folyadék-gőz fázisegyensúly termodinamikai elemzését.



7.1. ábra. A van der Waals fluidum P – V diagramja a kritikus pont környékén. Mind a nyomás, mind a térfogat a kritikus adatoknak megfelelő egységben szerepel a skálákon, azaz a redukált nyomás P/P_{cr} , a redukált térfogat pedig V/V_{cr} . Az egyes állandó hőmérsékletű görbékhez (izotermákhoz) rendre $T/T_{cr} = 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 1,0$ és $1,1$ redukált hőmérséklet tartozik. Közülük a legkisebbet és a legnagyobbat feltüntettük az ábrán is. A kritikus izoterma felülről a második vastag, folytonos görbe.

A 7.1. ábrán az állapotegyenlet alapján számítható néhány tipikus görbét láthatunk a kritikus pont közelében, amelyek különböző redukált hőmérsékleteken mutatják a redukált nyomást a redukált térfogat függvényében. (Az állandó hőmérsékletre tartozó függvényeket, illetve azok képét szokás *izotermának* nevezni¹. A rövidség kedvéért mi is használjuk ezt az elnevezést a továbbiakban.) A legfelső görbe a $T_r = 1,1$ -hez tartozó izoterma, amely maradéktalanul teljesíti a konvexitás feltételeit; a teljes térfogat-tartományban szigorúan monoton csökken. Ez a tulajdonsága minden olyan izotermának megvan, amelyre $T_r > 1$. Az alsó 4 görbe (három szaggatott és egy

¹ Az *izoterma* a görög *ισος* [iszosz] = ugyanaz, ugyanolyan és *θερμη* [therme] = hőség, meleg szavak összetétele. A termodinamikában állandó hőmérsékletűt jelent. Óvatosan kell kezelni és értelmezni is, mert *bármilyen* függvényt jelenthet az „izoterma”, amely állandó hőmérsékleten kapcsolatot teremt különböző mennyiségek között. Itt pl. a $P(V)$ és a $\mu(V)$ függvények egyaránt nevezhetők izotermának.

folytonos vonallal kihúzott) már nem konvex, azokban vannak konkáv részek is. A kettő közötti átmenetet a vízszintes inflexióval rendelkező kritikus izoterma jelöli ki (felülről a második folytonos görbe).

A fázisok stabilitása megkívánja, hogy a $P(V)$ függvények monoton csökkenjenek, hiszen a κ_T kompresszibilitásnak pozitívnak kell lenni. Ez a feltétel a 7.1. ábrán a kritikus izoterma alatt folytonos vonallal kihúzott, $T_r = 0,8$ -hez tartozó izoterma esetén csak az ABC szakaszon, illetve a DEF szakaszon teljesül, a CD szakaszon nem. Következésképpen a CD szakasz mechanikailag instabilis, azon állapotok nem létezhetnek, mivel ott a $(dP/dV)_T$ derivált értéke pozitív. A BC szakasz, illetve a DE szakasz ugyan megfelel a $\kappa_T > 0$ feltételnek, mivel itt a $(dP/dV)_T$ derivált értéke negatív, ám ezek az állapotok mégsem stabilisak. Ezt beláthatjuk, ha kiszámítjuk a van der Waals fluidum kémiai potenciálját a redukált térfogat függvényében, különböző hőmérsékleteken. Tiszta anyag (egyetlen komponens) kémiai potenciálja a g moláris szabadentalpia, mivel egyetlen komponens esetén

$$G = ng \quad , \quad (7.14)$$

amiből

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial (ng)}{\partial n} \right)_{T,P} = g \quad . \quad (7.15)$$

A kémiai potenciál értéke a nyomás függvényében állandó hőmérsékleten egyetlen komponens esetén a (6.29) egyenlet:

$$d\mu = V dP$$

alapján számítható. Ennek megfelelően:

$$\mu(T_r, P_r) = \mu_0(T_r, P_{r,0}) + \int_{P_{r,0}}^{P_r} V dP = \mu_0(T_r, V_{r,0}) + \int_{V_{r,0}}^{V_r} V \left(\frac{6}{V^3} - \frac{24T_r}{(3V-1)^2} \right) dV \quad , \quad (7.16)$$

ahol alkalmaztuk a $\mu(T, P) = \mu(T, V(P))$ összefüggés alapján az integrációs változó P -ről V -re cserélését a redukált van der Waals állapotegyenlet

$$\frac{dP}{dV} = \frac{6}{V^3} - \frac{24T_r}{(3V-1)^2} \quad (7.17)$$

deriválásának felhasználásával. A (7.16) integrál elvégzésével a

$$\mu - \mu_0(T_r, V_{r,0}) = \int_{V_{r,0}}^{V_r} V \left(\frac{6}{V^3} - \frac{24T_r}{(3V-1)^2} \right) dV = -\frac{6}{V_r} + \frac{8T_r}{3(3V_r-1)} - \frac{8T_r}{3} \ln(3V_r-1) \quad (7.18)$$

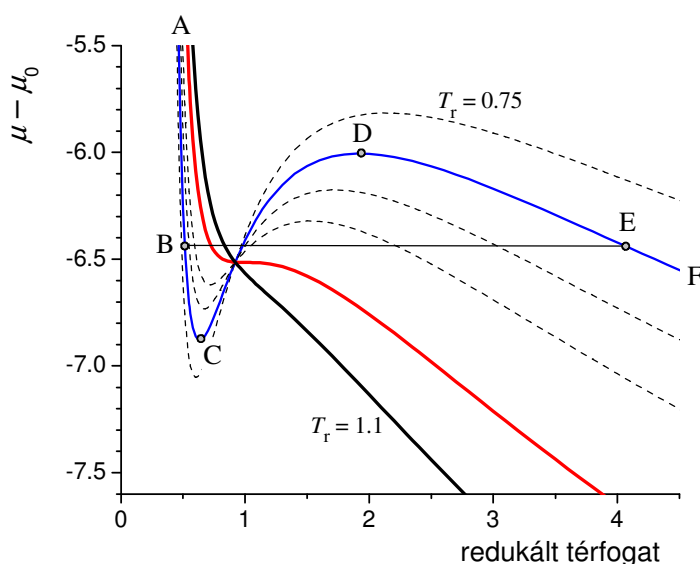
eredményt kapjuk. Ebből a $\mu - \mu_0$ értékeket ábrázolva szerkeszthetjük meg a 7.2. ábrát. Az ábra alapján térhetünk vissza a fázisstabilitásra. A lokálisan instabil CD tartományon a rendszer két fázisra válik szét. Ezek egyike a kisebb moláris térfogatú folyadék, a másik pedig a nagyobb

moláris térfogatú gőz. Egyensúlyban a két fázisban mind a nyomásnak, mind a kémiai potenciálnak azonosnak kell lenni, azaz a 7.1. és a 7.2. ábrán berajzolt vízszintes vonalak B és E végpontjainak ugyanazoknál a redukált térfogatoknál kell lenniük. Ezt a feltételt felírhatjuk az alábbi két egyenletben:

$$P_r(T_r, V_B) = P_r(T_r, V_E) \quad (7.19)$$

$$\mu(T_r, V_B) = \mu(T_r, V_E) \quad (7.20)$$

A megfelelő változókat a (7.13) és (7.18) egyenletbe beírva és az egyenletrendszer megoldva megkaphatjuk a B és az E pontokhoz tartozó redukált nyomást és kémiai potenciált. Az így kapott eredményt láthatjuk a 7.3. ábrán. Az ott bejelölt B és E pontokhoz tartozó redukált térfogatok megegyeznek a 7.1. és a 7.2. ábrán láthatókkal.



7.2. ábra. A van der Waals fluidum kémiai potenciáljának térfogatfüggése ($\mu - \mu_0$) a redukált térfogat függvényében a kritikus pont környékén. Az egyes állandó hőmérsékletű görbékhez (izotermákhoz) rendre $T/T_{cr} = 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 1,0$ és $1,1$ redukált hőmérséklet tartozik. Közülük a legkisebbet és a legnagyobbat feltüntetjük az ábrán is. A kritikus izoterma kis térfogatoknál felülről a második, nagy térfogatoknál alulról a második vastag, folytonos görbe.

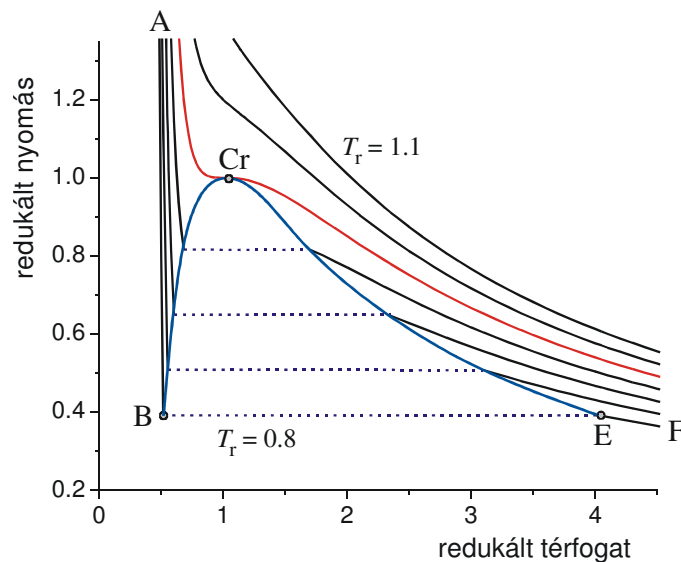
A B és E pontokhoz tartozó redukált térfogatok meghatározhatók csak a kémiai potenciál alapján is. A kémiai potenciál a 7.1. és a 7.2. ábrák B és E pontjában azonos: $\mu_B = \mu_E$. A (7.18) egyenlet alapján ezért felírhatjuk, hogy

$$\mu_E - \mu_B = \int_{V_{r,B}}^{V_{r,E}} V \left(\frac{dP}{dV} \right) dV = 0 \quad , \quad (7.21)$$

azaz a 7.1. ábra B és E pontja között az izoterma integrálja zérus. Ez geometriai szempontból azt jelenti, hogy a BCDE görbe és a BE egyenes által közbezárt terület olyan, hogy az egyenes alatti

terület éppen megegyezik az egyenes feletti területtel. Ezt a tulajdonságot először Maxwell írta le, ezért szokás *Maxwell-szerkesztésnek* nevezni. A Maxwell szerkesztés és a (7.19) – (7.20) egyenletek megoldása természetesen azonos eredményt ad, hiszen ugyanazon az összefüggésen alapszanak.

A folyadék-gőz egyensúlyról a 7.3. ábra alapján a következőket lehet elmondani. A kritikus izoterma alatt elhelyezkedő izotermák lefutása olyan, hogy a mechanikai és kémiai egyensúly feltételeinek egyaránt megfelelő redukált térfogatnál a folyadékfázis térfogata nem lehet nagyobb. Ehelyett a térfogat növekedése a megfelelő nyomáson úgy következik be, hogy a folyadék egy része gőzzé alakul, amely állapotban a gőz moláris térfogata az állapotegyenlet legkisebb moláris térfogatú stabilis pontjának megfelelő. A $T_r = 0,8$ -hez tartozó izoterma esetén ez pl. azt jelenti, hogy a rendszer állapota az AB szakasz mentén folyadék, de ha a rendszer eléri a B pontba, akkor további térfogatnövekedés hatására az anyag egy része elpárolog, és megjelenik az E pontnak megfelelő állapotú gőz. Amíg a rendszerben van folyadék, addig a nyomás és a kémiai potenciál állandósága mellett a térfogat növekedése párolgás hatására következik be. Ha a folyadék elfogy, akkor a gőz további térfogatnövekedése az izoterma EF szakasza mentén történik. A B és E pontok közötti moláris térfogatoknak megfelelő fázis nem létezik. Ha a teljes kétfázisú rendszer átlagos moláris térfogata ebbe a tartományba esik, akkor annak egy része mindig folyadék (a B pontban), más része pedig gőz (az E pontban).



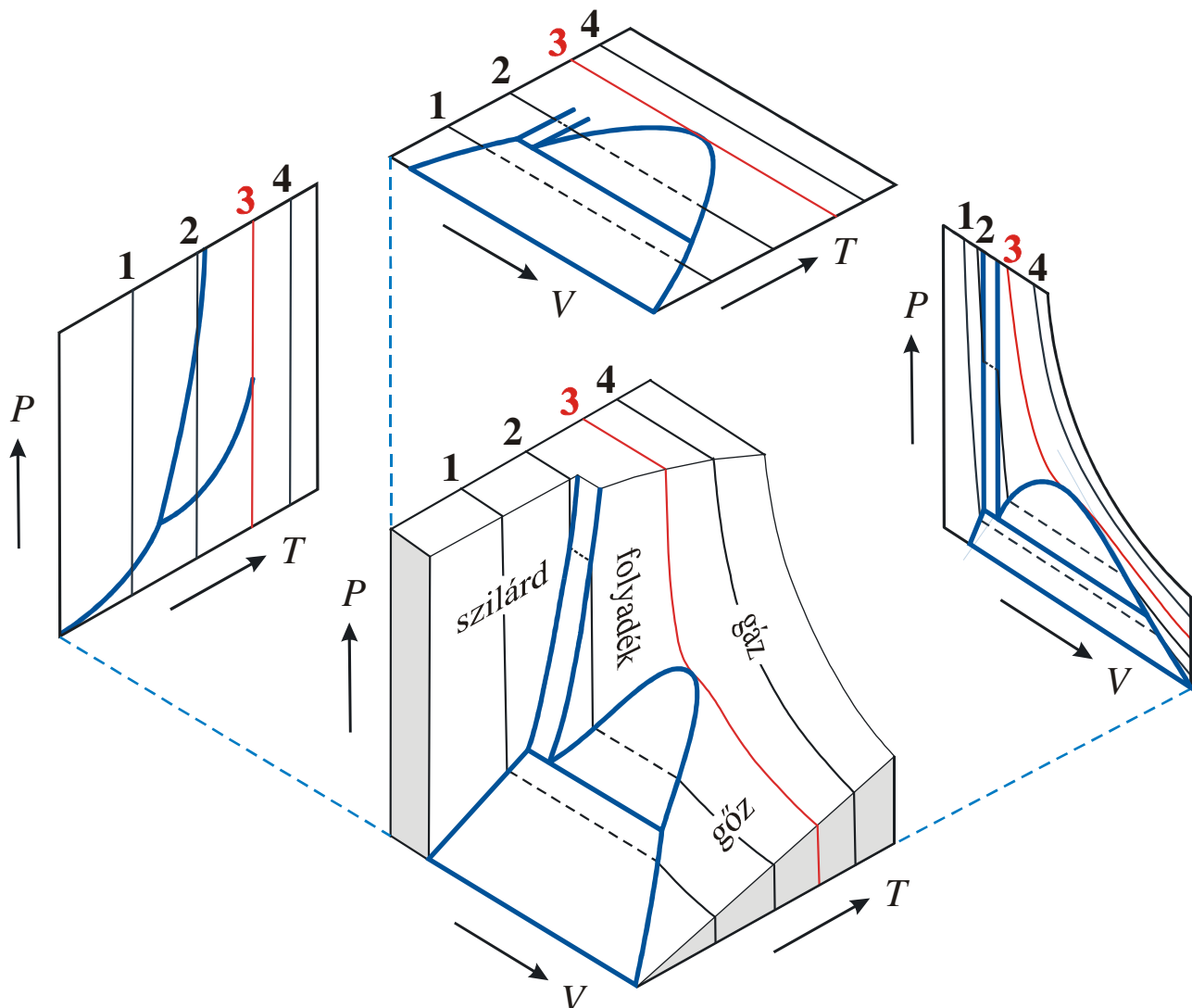
7.3. ábra. A van der Waals fluidum egyensúlyi nyomása a redukált térfogat függvényében a kritikus pont környékén. Az állandó hőmérsékletű görbékhez rendre 0,8, 0,85, 0,9, 0,95, 1,0, 1,05 és 1,1 redukált hőmérséklet tartozik. Közülük a legkisebbet és a legnagyobbat feltüntettük az ábrán is. A stabilis fázisokat jelentő állapotokat a harang alakú folytonos vonal köti össze. A görbe bal oldalán folyadék, jobb oldalán gőz van. A görbe alatt nem léteznek stabilis fázisok; az egymással egyensúlyban lévő fázisok állapotát a szaggatott (állandó nyomású) vonal köti össze.

A fentiek alapján azt is elmondhatjuk, hogy a fázisoknak nem csupán a $c_V > 0$ és $\kappa_T > 0$ feltételeknek kell eleget tenniük, – ezeket nevezzük az *egyensúly lokális feltételeinek* – hanem azon túlmenően az *egyensúly globális feltételeinek* is, ami azt jelenti, hogy az egymással egyensúlyban lévő fázisoknak ki kell elégíteni egyúttal a (7.19) és (7.20) egyenleteket is. Ennek megfelelően a 7.2. ábra BC és DE szakaszain lévő állapotok lokálisan stabilisak, de globálisan nem. Ez azt jelenti, hogy amikor a folyadék tágítása közben a B pontnak megfelelő $V_{r,B}$ -nél nagyobb a térfogat, de nincs jelen gőzfázis, akkor létezhet a metastabilis folyadék – akár egészen a C pontig is, ahol az már mechanikailag instabil lesz és szükségképpen párolog. Ezt a metastabil állapotot átmenetileg az teheti lehetővé, ha pl. a folyadékot légtér vagy gőztér nélkül tágítjuk. Ilyenkor a párolgás a felületén nem játszódhat le, ahhoz a folyadék belsejében buborékoknak kellene képződni. A buborék-képződéshez azonban a kialakuló buborék helyén nagyobb energiára van szükség, ami csak ingadozások (fluktuációk) során jöhet létre. Amíg egy elegendően nagy fluktuáció be nem következik, addig nem jön létre buborék, és fennmarad a metastabilis folyadékállapot. Hasonlóképpen metastabil állapotú a D és E pontok közötti szakasszal jellemezhető gőz, amelynek moláris térfogata ugyan kisebb, mint a stabilis gőzé az E pontban, de amíg a gőzben kis cseppecskék nem keletkeznek, addig az nem tud folyadékká kondenzálódni. A cseppecskék keletkezése ugyancsak fluktuációkkal kapcsolatos, ezért egy elegendően nagy fluktuáció kialakulásáig fennmaradhat a metastabilis gőzállapot. Mind a folyadék, mind a gőz instabilitását megszüntetik nagyobb számban keletkező ionok, mivel azok a buborék kialakulását is, valamint a cseppecske létrejöttét is hatékonyan elősegítik. (Ezen alapult a radioaktív sugárzás láthatóvá tételére sokáig használatos buborékkamra, illetve ködkara. Hasonló hatásúak finom eloszlású apró szemcsék is, pl. koromszemcsék. Ezért láthatunk kondenzcsíkot a sugárhajtású repülőgépek után főleg a reggeli, illetve esti időszakban, amikor a levegőben lévő vízpára az alacsonyabb hőmérséklet miatt az instabilis tartományban van.)

7.2.1. Tiszta anyagok fázisdiagramjai

Fázisdiagramnak heterogén rendszerek állapotfelületét nevezzük az állapotváltozók terében. Ez többféle is lehet attól függően, hogy milyen állapotfüggvény képét ábrázoljuk milyen változók függvényében. Tiszta anyagok esetén az egyik leggyakrabban használatos fázisdiagram a $P(V, T)$ függvényt ábrázolja. Ezen a felületen megtalálhatjuk van der Waals fluidum kapcsán már megismert folyadék-gőz egyensúlynak megfelelő átmenet mellett a szilárd-gőz átmenetet, továbbá esetleges szilárd-szilárd fázisátmeneteket. Mivel az állapotfelületek általában egynél több változós függvények képei, ezért elterjedtebb azok kétdimenziós vetületeinek használata, amit a papír síkjában is le lehet rajzolni. Szűkebb értelemben ezeket a kétdimenziós vetületeket nevezzük fázisdiagramoknak.

A $P(V, T)$ állapotfelület egyik lehetséges változatát láthatjuk a 7.4. ábrán. Ezen a felületen felismerhetjük a 7.3. ábrán megismert „fázismentes” felületet, amelynek bal szélén a folyadékfázis, jobb szélén a gőzfázis helyezkedik el. Cr-rel jelöltük a kritikus pontot, amelynél nagyobb nyomáson és hőmérsékleten nincs fázisszétválás, ezért az ott elhelyezkedő állapotot *gáznak* nevezzük. A *gőz* elnevezést csak azokra az állapotokra használjuk, amelyek a kritikus nyomás és hőmérséklet alatt helyezkednek el a felületen, így egyensúlyban lehetnek ugyanolyan nyomású és hőmérsékletű folyadékkal. Az ábráról azt is leolvashatjuk, hogy a legkisebb térfogatoknál a szilárd fázis a stabilis, amely kis hőmérsékleten a gőzzel, nagyobb hőmérsékleten a folyadékkal lehet egyensúlyban.



7.4. ábra. Tiszta anyag $P(V, T)$ állapotfelülete és annak vetületei (a fázisdiagramok), ha a szilárd fázis kisebb térfogatú, mint a folyadékfázis. Az állandó hőmérsékletű görbéket a felületen is és a vetületeken is rendre 1, 2, 3 és 4 számokkal jelöltük. A vastagabb vonalak közötti felületeken (és azok vetületein) nem léteznek stabilis fázisok; az egymással egyensúlyban lévő fázisok állapotát a szaggatott (állandó nyomású és hőmérsékletű) vonal köti össze.

A szilárd- és a gőzfázist elválasztó fázismentes terület, valamint a folyadék és gőzfázist elválasztó fázismentes terület közötti határ nyomása és hőmérséklete azonos, így ezen a hőmérsékleten és nyomáson a három fázis együtt létezhet. Ennek az „együtt létezésnek”, latin eredetű szóval *koegzisztenciának* megfelelő helyet a $P(V, T)$ állapotfelületen *hármasonvonalnak*, a $P(T)$ síkban annak megfelelő pontot pedig *hármaspontnak* nevezzük. Könnyen belátható, hogy egyetlen komponens három fázisa csak egy meghatározott hőmérsékleten és nyomáson létezhet együtt. A (7.1) fázisszabály értelmében 1 komponens és 3 fázis esetén a szabadsági fokok száma $S_z = K - F + 2 = 0$, ami azt jelenti, hogy nincs mód egyetlen intenzív változó meghatározására sem, ha a három fázis együtt van; ez csak egyetlen, az adott anyag termodinamikai tulajdonságai (fundamentális egyenlete) által meghatározott hőmérsékleten és nyomáson lehetséges. A hármaspont hőmérséklete és nyomása kiszámítható két olyan egyenletből, amelyben a fázisok kémiai potenciáljainak egyenlőségét írjuk fel feltételként.

A fázisszabály alapján az is érthető, hogy a $P(V, T)$ állapotfelület vetülete a $P(T)$ síkban miért csak (egydimenziós) vonalakat tartalmaz, nem pedig kétdimenziós tartományokat, mint a másik két vetület. A $P(T)$ síkbeli vetületen együtt létező, egyensúlyban lévő fázisoknak megfelelő helyeket láthatunk. Amennyiben ez 2 fázis koegzisztenciáját jelenti, akkor a fázisszabály alapján $1 - 2 + 2 = 1$ szabadsági foka lehet a megfelelő egyensúlyi rendszernek. Eszerint egy adott T hőmérséklet lerögzítése esetén minden termodinamikai mennyiség egyúttal meg van határozva, így az egyensúlyi nyomás is. Ez pedig azt jelenti, hogy 2 fázis koegzisztenciáját mutató $P(T)$ függvények képén minden hőmérséklethez csak egyetlen nyomás tartozhat. Az előző bekezdésben írtaknak megfelelően a három koegzisztencia-görbének egyetlen pontban kell találkozniuk, a zérus szabadsági fokú hármaspontban.

Érdekes megfigyelni azt is, hogy a folyadék- és a gőzfázist elválasztó fázismentes terület vetülete a $P(T)$ síkban egy olyan görbe, aminek *vége van* a kritikus pontnál, mivel a $P(V, T)$ állapotfelületen annál nagyobb nyomáson és hőmérsékleten már nincs fáziszétválás, így megszűnik a koegzisztencia lehetősége is, és csak az egyetlen gőzfázis stabilis. A szabadsági fokok száma természetesen minden stabilis egyfázisú területen 2, azaz itt mind a hőmérséklet, mind a nyomás szabadon megválasztható, az egyfázisú rendszer állapota ehhez igazodik. Ez lehetőséget biztosít arra is, hogy pl. folyadékfázisból gőzfázisba eljuttathassuk a rendszert fázisátalakulás (a folyadék- és a gőzfázis együttes jelenléte) nélkül is. Ehhez a nyomás és a hőmérséklet változtatását úgy kell végezni, hogy a $P(V, T)$ állapotfelületen a folyadék stabilitási tartományán a fázismentes területet „kikerülve”, a kritikus hőmérséklet és nyomás fölé jutás után csökkentsük megfelelően a hőmérsékletet és nyomást, ismét „kikerülve” a fázismentes területet, miközben eljutunk a gőzfázis stabilitási tartományába. Az ennek megfelelő változás nyomvonalát a $P(T)$ síkban felülről megkerüli a kritikus pontot.

A $P(V, T)$ állapotfelületeken azt is észrevehetjük, hogy a folyadékfázis stabilitási tartománya nemcsak felülről, hanem alulról is korlátos: a hármason nyomásánál kisebb nyomásokon (illetve annak hőmérsékleténél kisebb hőmérsékleteken) nem létezik folyadékfázis, csak szilárd és gőzfázis. Ennek megfelelően a $P(T)$ síkban sem létezik folyadék a hármaspont alatt, csak szilárd- vagy gőzfázis. Ezt az egyes fázisok kémiai potenciáljainak nyomás- és hőmérsékletfüggése alapján is könnyen beláthatjuk. Adott nyomáson és hőmérsékleten mindig az a fázis a stabilis, amelynek a legkisebb a kémiai potenciálja. (A nagyobb kémiai potenciálú fázisokból az anyag ugyanis mindig átáramolna a náluk kisebb kémiai potenciálúba, amint azt a 3.3. alfejezetben megállapítottuk.) A (7.15) egyenlet értelmében tiszta anyag kémiai potenciálja éppen a moláris szabadentalpia. A (4.22) egyenlet alapján a moláris szabadentalpia teljes differenciálja:

$$d\mu^\alpha = -s^\alpha dT + v^\alpha dP \quad , \quad (7.22)$$

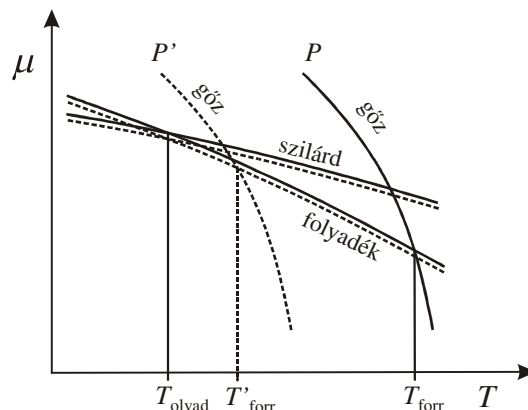
ahol s^α a moláris entrópia, v^α pedig a moláris térfogat az α fázisban. Tudjuk, hogy ez a két mennyiség a $\mu(T, P)$ kémiai potenciál-függvény megfelelő változó szerinti parciális deriváltja:

$$-s^\alpha = \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right)_P \quad \text{és} \quad v^\alpha = \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial P} \right)_T \quad (7.23)$$

Ha a kémiai potenciált a hőmérséklet függvényében ábrázoljuk, akkor az egyes fázisok kémiai potenciál-görbéjének meredeksége az adott fázis moláris entrópiája. Amint ezt a 7.5. ábrán láthatjuk, a meredekségek megfelelnek annak, ahogy a fázisok moláris entrópiája egymáshoz viszonyul:

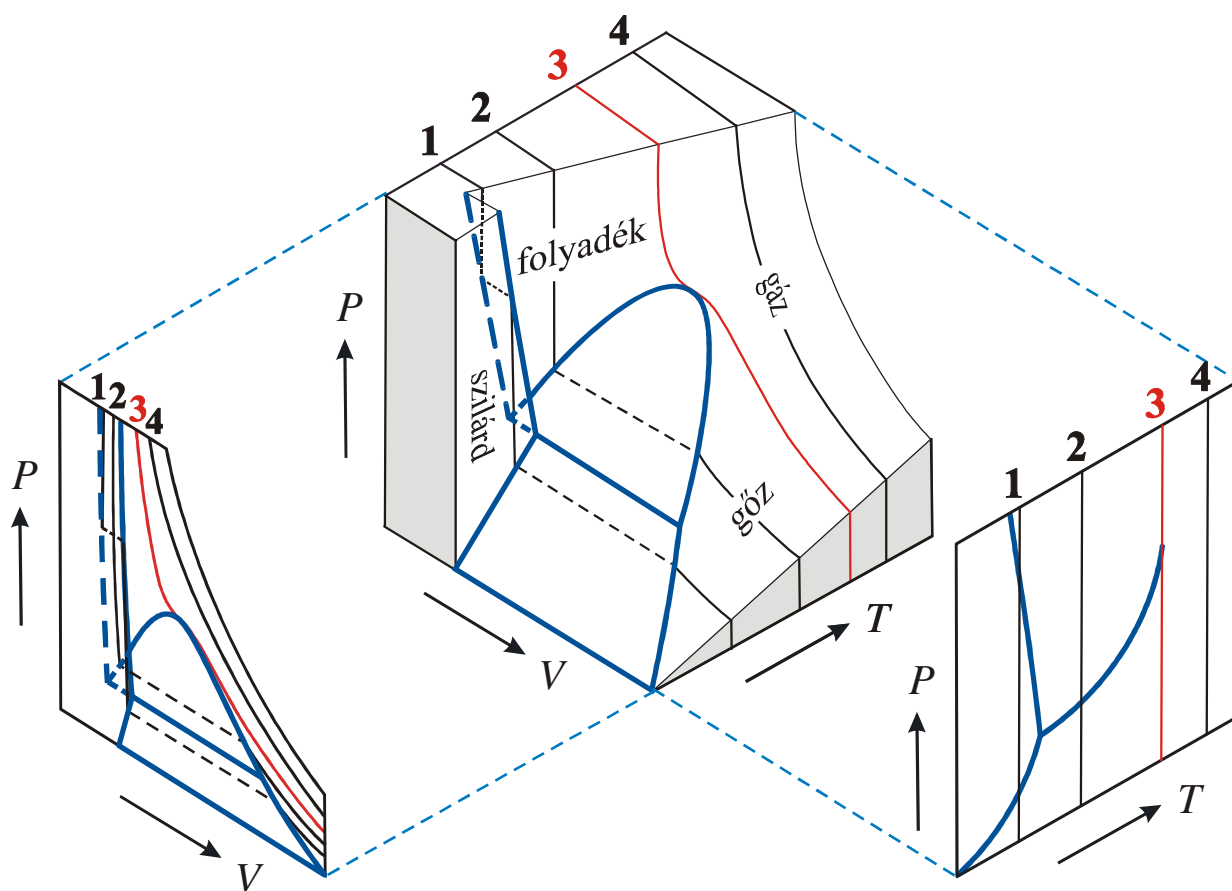
$$s_v \gg s_l > s_s \quad , \quad (7.24)$$

azaz (a kritikus ponttól távol) gázok (v) entrópiája sokkal nagyobb, mint folyadékoké (l), ez utóbbiaké pedig kisebb mértékben ugyan, de nagyobb a szilárd anyagokénál (s).



7.5. ábra. Tiszta anyag különböző fázisainak kémiai potenciálja a hőmérséklet függvényében. A folytonos vonalak adott P nyomáson, a szaggatott vonalak pedig a P -nél kisebb P' nyomáson mutatják a kémiai potenciálokat. A P nyomáshoz képest a kisebb P' nyomáson a forráspont jelentősen kisebb, míg az olvadáspont csak igen kis mértékben változik.

Hogy adott nyomáscsökkentés hatására mennyire változik meg a hőmérsékletfüggést leíró állandó nyomású metszetben a $\mu(T)$ függvény, az a fázisok moláris térfogatától függ. Mivel a gőz moláris térfogata (a kritikus ponttól távol) mindig sokkal nagyobb, mint a folyadéké vagy a szilárd anyagé, ezért azokhoz képest a gőz $\mu(T)$ függvénye sokkal jobban eltolódik adott nyomásváltozás hatására, amint ez az ábrán is látható. A nyomás csökkentésével elérhetünk egy olyan nyomáshoz, amelyen a folyadék kémiai potenciálja már semmilyen hőmérsékleten sem lehet kisebb, mint a szilárd anyagé vagy a gőzé. Amikor a szilárd, a folyadék és a gőzfázis kémiai potenciáljai éppen megegyeznek, akkor az a hármaspont, ahol egyszerre létezik a három fázis. Ennél kisebb nyomáson a szilárd anyag nem olvad meg, hanem közvetlenül gőzzé alakul; *szublimál*.



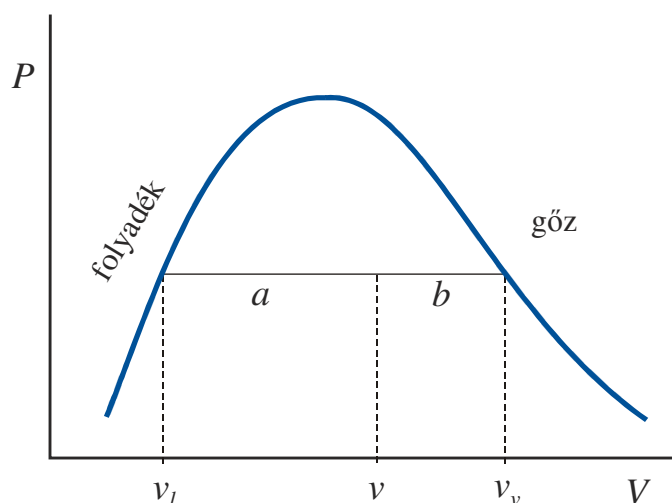
7.6. ábra. Tiszta anyag $P(V, T)$ állapotfelülete és annak vetületei (a fázisdiagramok), ha a szilárd fázis nagyobb térfogatú, mint a folyadékfázis. A jelölések megegyeznek a 7.4. ábrán láthatókkal.

Van az anyagoknak egy érdekes és viszonylag ritka csoportja, amelynek fázisdiagramja némileg eltér a 7.4. ábrán láthatótól. Ezekre az jellemző, hogy a folyadékkal egyensúlyban lévő szilárd fázisuk moláris térfogata *nagyobb*, mint a folyadéké, azaz megfagyáskor a folyadék *kitágul*. Ilyen anyag pl. közismerten a víz is, ezért repesztí szét megfagyáskor a palackokat, vízvezetékeket. A megfelelő $P(V, T)$ állapotfelület és annak vetületei a 7.6. ábrán láthatók. Azon túlmenően, hogy

ebben a fázisdiagramban a szilárd anyag moláris térfogata nagyobb, mint a vele egyensúlyban lévő folyadéké, még egy különbség látható a 7.4. ábrához képest. Amint az a $P(T)$ síkbeli vetületen is jól látható, növekvő nyomás hatására csökken az olvadáspont, azaz a folyadék és a szilárd fázis egyensúlyi hőmérséklete. Ezt úgy lehet értelmezni, hogy ha olvadáskor csökken a moláris térfogat, akkor a nagyobb összenyomó erőt jelentő nagyobb nyomás megkönnyíti az olvadást, így ahhoz kisebb termikus energia elegendő. (Ez a tulajdonság is a fázisok stabilitásával kapcsolatos. Általános megfogalmazását *Le Châtelier-Braun elvnek* nevezzük. Részletesebben a 8. fejezetben, kémiai reakciók egyensúlyának tárgyalásánál foglalkozunk vele.) A megfagyott vízen történő csúszás oka is ez; nyomás hatására lecsökken az olvadáspont, így a jég felületén folyékony víz keletkezik, amelynek kenő hatása miatt a felület csúszós lesz, a súrlódás erősen lecsökken.

7.2.2. Egyensúlyban lévő fázisok mennyiségének számítása: az emelőszabály

Két fázis egyensúlya esetén a fázisok mennyisége kiszámítható olyan fázisdiagramok alapján, amelyekben az egyik változó extenzív. Ilyen pl. a $P - V$, a $T - V$, a $T - S$ vagy a $T - H$ diagram. Tekintsük ezek közül a 7.3. ábrán is látható $P - V$ diagramot, amelyet erre a célra újra lerajzoltunk a 7.7. ábrán, ahol v a folyadék-gőz rendszer átlagos moláris térfogatát jelenti, a gőz moláris térfogata v_v , a folyadék moláris térfogata pedig v_l . Az egyensúlyi gőznyomást jelentő vízszintes vonalon az átlagos moláris térfogat és a folyadék moláris térfogata közötti távolság a , az átlagos moláris térfogat és a gőz moláris térfogata közötti távolság pedig b .



7.7. ábra. A gőzminőség számításában alkalmazott jelölések $P - V$ diagramban.

Fejezzük ki a gőz-folyadék rendszer V térfogatát a gőz n_v és a folyadék n_l anyagmennyiségével:

$$V = n_l v_l + n_v v_v = (n_l + n_v) v \quad (7.25)$$

Helyettesítsük be v_l helyébe a $v - a$, v_v helyébe a $v + b$ mennyiségeket:

$$n_l(v-a) + n_v(v+b) = (n_l + n_v)v \quad (7.26)$$

Végezzük el a kijelölt szorzásokat:

$$n_l v - n_l a + n_v v + n_v b = n_l v + n_v v \quad (7.27)$$

A mindkét oldalon jelen lévő tagok kivonása után az

$$n_v b = n_l a \quad (7.28)$$

eredményt kapjuk, amit hagyományosan *emelőszabálynak* szokás nevezni¹. Ennek alapján kiszámíthatjuk, hányad része gőz a kétfázisú rendszernek:

$$\frac{n_v}{n_v + n_l} = \frac{n_v}{n_v + n_v(b/a)} = \frac{a}{a+b} \quad (7.29)$$

A számoláshoz felhasználtuk, hogy az emelőszabályból kifejezhető az n_l anyagmennyiség, és a behelyettesítés után a tört számlálóját is, nevezőjét is beszoroztuk a/n_v -vel. A kapott mennyiséget – a gőz-folyadék rendszer relatív gőztartalmát – a hőtechnikában szokás *gőzminőségnek* is nevezni.

A fentiekhez hasonlóan kezelhető minden olyan fázisdiagramban az egyensúlyban lévő fázisok anyagmennyiségének aránya, ahol a függőleges tengelyen intenzív, a vízszintes tengelyen pedig extenzív (vagy moláris extenzív) mennyiség van, így pl. a $T-V$, a $T-S$ vagy a $T-H$ fázisdiagramok.

7.2.3. Egyensúlyi nyomás és hőmérséklet számítása: a Clausius–Clapeyron egyenlet

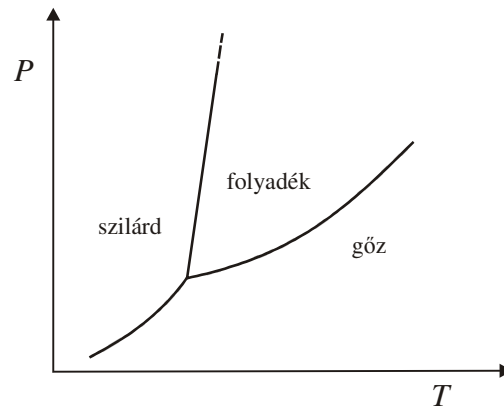
Fázisegyensúlyok intenzív leírására elegendő a $P(V, T)$ állapotfelület $P-T$ síkbeli vetületének ismerete. Az ebben szereplő, kétfázisú egyensúlyokat megjelenítő vonalak egyszerű termodinamikai összefüggések alapján kiszámíthatók. A megfelelő összefüggések számításához tekintsük a 7.8. ábrát.

Az ábrán látható, hogy bármely két fázis együttes jelenléte adott hőmérsékleten csak egyetlen nyomáson lehetséges, és az is, hogy ha ugyanannak a két fázisnak az egyensúlyát megjelenítő görbét tekintjük, akkor az szakadás és törés nélküli folytonos vonal. Ezek a vonalak is megszerkeszthetők a kémiai potenciál nyomás- és hőmérsékletfüggése alapján.

Tudjuk, hogy két fázis (jelöljük őket α -val és β -val) akkor lehet egyensúlyban, ha azok kémiai potenciálja megegyezik:

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad (7.30)$$

¹ Az elnevezés a kétkarú *emelőt* leíró egyenlet analógiájára született, ahol egyensúlyban az egyik kar hosszúsága szorozva az arra ható erővel egyenlő a másik kar hosszúsága szorozva az arra ható erővel.



7.8. ábra. Olvadáskor kitáguló tiszta anyag $P - T$ fázisdiagramja.

Ennek a feltételnek a koegzisztencia-görbék bármely pontján teljesülnie kell. Ha pl. megváltoztatjuk a nyomást, akkor a hőmérsékletnek olyan módon kell megváltoznia, hogy a kémiai potenciálok így előálló $d\mu^\alpha$ és $d\mu^\beta$ megváltozásai után a kémiai potenciáloknak továbbra is egyenlőnek kell lenni, azaz teljesülnie kell a

$$\mu^\alpha + d\mu^\alpha = \mu^\beta + d\mu^\beta \quad (7.31)$$

összefüggésnek is. A két feltétel egyszerre csak akkor teljesülhet, ha a megváltozások is egyenlők egymással:

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta \quad (7.32)$$

Ennek alapján könnyen meghatározhatjuk a koegzisztencia-görbék egyenletét. A (7.22) egyenlet alapján a kémiai potenciálok infinitezimális megváltozásait kifejezhetjük azok teljes differenciáljával:

$$-s^\alpha dT + v^\alpha dP = -s^\beta dT + v^\beta dP \quad (7.33)$$

Rendezzük át ezt az egyenletet:

$$(v^\beta - v^\alpha) dP = (s^\beta - s^\alpha) dT \quad (7.34)$$

A $\Delta_{\alpha}^{\beta} v = v^\beta - v^\alpha$ mennyiség az $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulással járó moláris térfogatváltozás, a $\Delta_{\alpha}^{\beta} s = s^\beta - s^\alpha$ pedig a fázisátalakulással járó moláris entrópiaváltozás. Ezeket behelyettesítve az egyenletbe a koegzisztencia-görbére a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} s}{\Delta_{\alpha}^{\beta} v} \quad (7.35)$$

alakú differenciálegyenletet kapjuk, amelynek megoldása szolgáltatja a koegzisztencia-görbék egyenletét. A fenti egyenletet átírhatjuk annak felhasználásával, hogy tiszta anyag kémiai potenciálja, mint moláris szabadentalpia felírható $\mu = h - Ts$ alakban. Írjuk fel ennek felhasználásával az α és β fázis kémiai potenciáljának egyenlőségét:

$$h^\alpha - Ts^\alpha = h^\beta - Ts^\beta \quad (7.36)$$

Ezt átrendezve kifejezhetjük a $\Delta_\alpha^\beta s = s^\beta - s^\alpha$ moláris átalakulási entrópiát a moláris átalakulási entalpiával:

$$s^\beta - s^\alpha = \frac{h^\beta - h^\alpha}{T} \quad (7.37)$$

Ennek felhasználásával a koegzisztencia-görbe differenciálegyenlete

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta h}{T \Delta_\alpha^\beta v} \quad (7.38)$$

alakban írható, amelyet *Clapeyron-egyenletnek* nevezünk¹. (Érdemes megjegyezni, hogy a μ kémiai potenciálok egyenlősége helyett az entrópia-reprezentációjú μ/T mennyiségek egyenlőségéből kiindulva közvetlenül a Clapeyron-egyenletet kaphatjuk.) Az egyenlet tiszta anyagok bármely két fázisának koegzisztenciáját leírja. Ennek megfelelően a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{olvadás}} h}{T \Delta_{\text{olvadás}} v} \quad (7.39)$$

összefüggésből a szilárd-folyadék egyensúlyt leíró *olvadáspontgörbe*, a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{forrás}} h}{T \Delta_{\text{forrás}} v} \quad (7.40)$$

összefüggésből a folyadék-gőz egyensúlyt leíró *forráspontgörbe*, a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{szublimáció}} h}{T \Delta_{\text{szublimáció}} v} \quad (7.41)$$

összefüggésből a szilárd-gőz egyensúlyt leíró *szublimációs-pont-görbe* szerkeszthető meg.

Ha fázisegyensúlyban a két fázis egyike légnemű, akkor jó közelítéssel kiszámítható az átalakulással járó térfogatváltozás is. Kondenzált fázisok térfogata ugyanis (a kritikus ponttól távol) elhanyagolhatóan kicsi a gázfázis térfogatához képest, így akár a szublimációs térfogat, akár a forrási (párolgási) térfogat helyettesíthető a képződött gázfázis térfogatával. (Egy mol szilárd vagy folyékony víz térfogata szobahőmérsékleten kb. 0,018 dm³, míg gázfázisban kb. 24 dm³, így az elhanyagolás legfeljebb 0.08 % hibát jelent.) Ha a gázfázisról feltételezzük, hogy közelítőleg érvényes rá az ideális gázegyenlet, akkor a párolgási moláris térfogat helyébe $v = RT/P$ helyettesíthető. Ennek felhasználásával a Clapeyron egyenlet

¹ Benoît Paul Émile Clapeyron (1799-1864) francia mérnök és fizikus. Az első vasutak építése mellett intenzíven foglalkozott termodinamikával. Carnot halála után két évvel felfedezte annak úttörő munkáját, és azt egyszerűbb matematikai formába öntötte. Kidolgozta a reverzibilis folyamatok elméletét, és továbbfejlesztette Clausius entrópiával kapcsolatos eredményeit. Eközben született a róla, ill. kettőjükéről elnevezett egyenlet is.

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{párolgás}} h}{RT^2} \quad (7.42)$$

alakba írható, amit a szokásos módon átalakíthatunk:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{párolgás}} h}{RT^2} \quad (7.43)$$

A fenti egyenletet szokás *Clausius-Clapeyron egyenletnek* nevezni¹. Természetesen hasonló egyenletet kaphatunk a szublimációra is, csak a párolgáshő helyébe szublimációs hőt kell írunk. Az egyenletet integrálva olyan összefüggéshez juthatunk, amelynek alapján bármely T_2 hőmérsékleten kiszámíthatjuk az egyensúlyi gőznyomást, ha ismerjük azt egy adott T_1 hőmérsékleten. Az integrálás könnyen elvégezhető, ha feltételezzük azt is, hogy a párolgáshő nem függ a hőmérséklettől az adott tartományban:

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{\Delta_{\text{párolgás}} h}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT \quad (7.44)$$

Az integrálás eredménye írható a közvetlen számításra alkalmas

$$P_2 = P_1 e^{-\frac{\Delta_{\text{párolgás}} h}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (7.45)$$

alakban.

Kondenzált fázisok egyensúlya esetén a viszonyok jelentősen különböznek a gőz-kondenzált fázis egyensúlyra jellemzőktől. Szilárd és folyadék egyensúlyára pl. felírhatjuk a (7.39) egyenletet:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{olvadás}} h}{T \Delta_{\text{olvadás}} v}$$

Az olvadás mindig endoterm folyamat, ezért a jobb oldal számlálója mindig pozitív. A nevező előjele a legtöbb anyagra – amelyek olvadáskor kitágulnak – pozitív, ezért a szilárd-folyadék koegzisztencia görbe meredeksége is pozitív. Mivel a térfogat változása az olvadási entalpiához képest nagyon kicsi, ezért ez a görbe igen meredek. Olyan anyagokra, mint pl. a víz – amelyeknek olvadáskor csökken a térfogata – ez a meredekség negatív, de szintén nagy érték. (Víz esetén pl. az olvadáspont 1 °C-kal történő megváltozásához kb. 140 kbar nyomásváltozás szükséges.) Ennek megfelelően a szilárd-folyadék koegzisztencia-görbe a $P-T$ fázisdiagramban mindig nagyon meredek, irányultságát pedig az olvadási térfogat előjele határozza meg. Hasonló a helyzet ugyanazon anyag különböző szilárd fázisainak egyensúlya esetén is.

¹ Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) német fizikus. Jelentős termodinamikai munkássága volt. Ő vezette be az entrópiát és fogalmazta meg a termodinamika második főtételét annak felhasználásával.

7.2.4. Első- és másodrendű fázisátalakulások

A 7.2.3. fejezetben láttuk, hogy a koegzisztencia feltételeinek kifejezésében a $\mu(T, P)$ kémiai potenciál-függvény parciális deriváltjai játszanak szerepet; azok különbségei határozzák meg a koegzisztencia-görbe menetét. A $\mu(T, P)$ függvény deriváltjai:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -s \quad (7.46)$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v \quad (7.47)$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T} \quad (7.48)$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -v\kappa_T \quad (7.49)$$

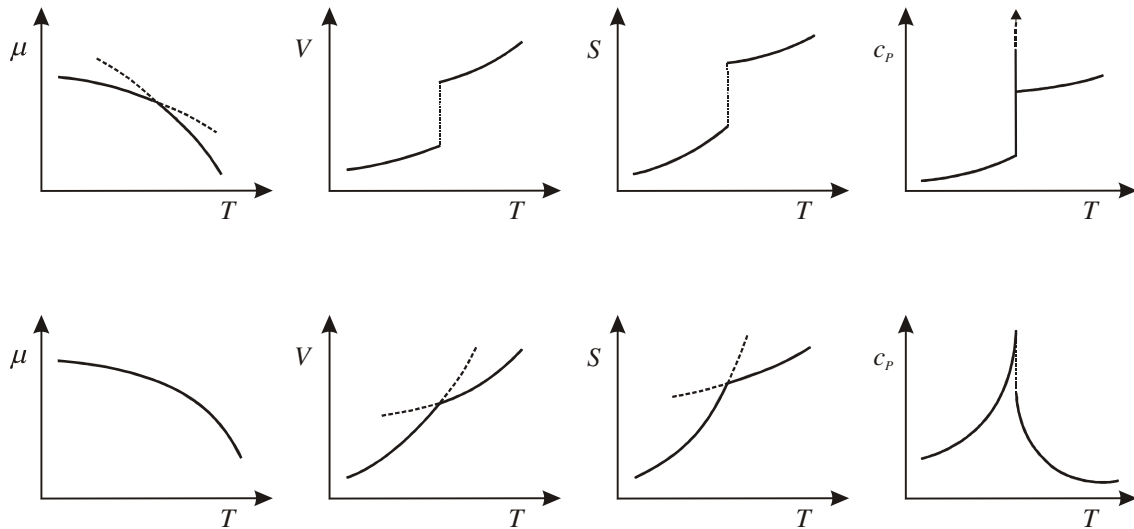
Az eddig tárgyalt egyszerű fázisátalakulásoknál – amint azt a 7.5. ábrán is láthattuk – az egyensúlyban lévő fázisok kémiai potenciál-függvényei *különböző meredekséggel* keresztezték egymást az egyensúlynak megfelelő hőmérsékleten és nyomáson. Ebből az is következik, hogy deriváltjaik a különböző fázisokban különböznek egymástól. Az egyensúlyi hőmérséklet alatti hőmérsékleten stabilis fázisban az entrópia mindig kisebb, mint az ennél nagyobb hőmérsékleten stabilis fázisban. A térfogat általában ugyancsak nagyobb a magasabb hőmérsékleten stabilis fázisban, bár – amint korábban láttuk – ez alól vannak kivételek. Ennek megfelelően az $s(T, P)$ és a $v(T, P)$ függvényeknek szakadása van az egyensúlyi pontban.

A második deriváltak viselkedése még érdekesebb: ezek az egyensúlyi pontban *végtelenek* lesznek. Ezt könnyű belátni, ha pl. a jég \rightarrow folyékony víz átmenetre gondolunk: az egyensúlyi jég-víz rendszer melegítésekor a *hőmérséklet nem változik*, mivel a felvett hő az olvadásra fordítódik, így a $(dQ/dT)_P$ derivált értéke a nevezőben lévő zérus növekmény miatt végtelen. Ha a jég-víz rendszertől hőt vonunk el, hőmérséklete akkor sem változik, csak a víz egy része fagy meg közben. (Ezért van az, hogy ha tavasszal sok a hó, akkor a nappali felmelegedés helyett olvad a hó, az éjszakai lehűlés helyett pedig újra megfagy a víz, és a hőmérséklet így 0 °C környékén marad.) A fázisátalakulásokkal kapcsolatos entalpiaváltozást szokás *látens hőnek* is nevezni.¹

Hasonlóképpen válik végtelenné az izoterm kompresszibilitás is. Ezt a folyadék-gőz egyensúly példáján könnyű belátni: ha a folyadék-gőz rendszert összenyomjuk, a nyomás addig nem változik,

¹ A hőt a 19. század közepéig még súlytalan folyadéknak gondolták, és a melegítést-hűtést ennek a folyadéknak a betöltésére, illetve kifolyatására vezették vissza. (Ennek emlékét őrzi „hőkapacitás” szavunk is.) A hófolyadék elmélet a fázisátalakulással járó hőfelszabadulást úgy értelmezte, hogy a hó ilyenkor „rejtett” formájából kerül elő. Innen az elnevezés is, amely a latin *latens* = rejtett szó alkalmazása. Magyar kiejtése („látens”) megfelel a pannóniai latin dialektus kiejtési szabályainak (mint pl. a mágus vagy a statikus szavakban).

amíg van elegendő gőz, amely kicsapódásával (kondenzációjával) a nyomást az egyensúlyi értéken képes tartani. Ebben az esetben a $(dv/dP)_T$ derivált értéke végtelen.



7.9. ábra. A μ kémiai potenciál, a V térfogat, az S entrópia és a c_p hőkapacitás változása a hőmérséklet függvényében fázisátalakulások során. Felső sor: elsőrendű fázisátalakulás, alsó sor: másodrendű fázisátalakulás.

Az eddig elmondottakat szemléltetik a 7.9. ábra felső sorában látható vázlatos diagramok. A moláris hőkapacitás görbéjén a felfele mutató nyíl és a szaggatott vonal szimbolizálja, hogy az átalakulási pontban a hőkapacitás végtelen. Érdeemes megjegyezni, hogy amíg az entrópia mindig növekszik a nagyobb hőmérsékleten stabilis fázisba átmenve, addig a térfogat is és a hőkapacitás is mutathat akár növekedést, akár csökkenést a kisebb hőmérsékleten stabilis fázishoz képest a szakadási pont után.

Van a fázisátalakulásoknak egy másik fajtája is, amelyet a 20. század közepén fedeztek fel. Ezek esetében is van ugyan egy meghatározott átalakulási hőmérséklet és nyomás, de a kémiai-potenciál-függvénynek a hőmérséklet és a nyomás függvényében nincs töréspontja, az folytonos és differenciálható az átalakulási pontban is. A függvény első deriváltjainak – a moláris térfogatnak és a moláris entrópiának – viszont töréspontja van, hasonlóképpen, mint az előzőekben elemzett fázisátalakulásoknál a kémiai potenciálnak. Ebből következően a második deriváltaknak – a kompresszibilitásnak és a hőkapacitásnak – van szakadása az átalakulási hőmérsékleten. Az ilyen típusú átalakulásokat *másodrendű fázisátalakulásnak* nevezzük, a korábbiakat pedig megkülönböztetésül *elsőrendű fázisátalakulásnak*.

A 7.9. ábrán az is látszik, hogy elsőrendű fázisátalakulás esetén (felső sor) a hőkapacitás alakulásán nem látszik, hogy „készülődik” egy fázisátalakulás. Hasonló a helyzet, ha a kompresszibilitást vizsgáljuk a nyomás függvényében (nincs az ábrán). Ugyanúgy nincs jele az átalakulásnak az első deriváltak, a moláris entrópia és a moláris térfogat hőmérsékletfüggésén sem. Másodrendű

fázisátalakulás esetén viszont a c_p alakulásán a hőmérséklet függvényében észrevehetjük, hogy „készülődik” a fázisátalakulás: a függvény elkezd nagy mértékben növekedni. Lefutása a fázisátalakulást követően igen gyorsan visszaáll a „normális” kis változásra a hőmérséklet emelkedésével. A jelenséget felfedező kutatókat a c_p függvény kísérleti adatok alapján felrajzolt képe a görög λ (lambda) betűre emlékeztette, ezért szokás ezeket a fázisátmeneteket *λ -átalakulásnak* is nevezni.

A klasszikus (makroszkopikus) termodinamika a másodrendű fázisátalakulásokra nem igazán tud magyarázatot adni. Ugyan felírható a Clapeyron egyenlethez hasonló összefüggés a kémiai-potenciál-függvény *második* deriváltjaival, de a megfelelő egyensúlyban sem a fázisszabály nem alkalmazható, sem pedig a második deriváltak említett lefutására nem találunk magyarázatot. Ennek oka az, hogy a másodrendű fázisátalakulások csak molekuláris szinten, az egyensúly körüli ingadozások (latin eredetű szóval *fluktuációk*¹) figyelembevételével értelmezhetők. Másodrendű fázisátalakuláson megy át pl. a β -sárgaréz vagy összetett ionok (pl. NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) sói szilárd fázisban. Ezekben nem a kristályszerkezet alapvető megváltozása játszódik le a fázisátmenet során, hanem a kristályok belső szimmetriája, vagy a rácspontokon lévő ionok mozgásformái.

A β -sárgaréz kristálya pl. azonos számú Cu és Zn atomból felépülő köbös rács, amelyben kis hőmérsékleten a kétféle atom úgy rendeződik el, hogy két, egymásba ágyazott köbös rácsot alkotnak, így minden Cu-atomot nyolc Zn-atom vesz körül, hasonlóképpen minden Zn-atomnak is nyolc Cu-atom közvetlen szomszédja van. Kis hőmérsékleten ez a minimális energiának megfelelő szerkezet a stabilis. A hőmérséklet emelkedésével azonban elegendő energiája lehet az ingadozások következtében egyes Cu és Zn atompároknak, hogy helyet cseréljenek, és megbontsák ezt a minimális energiájú, de kis entrópiájú szerkezetet. A cseréhez az átlagosnál nagyobb energia kell, ezért növekszik a hőkapacitás a hőmérséklet emelkedésével. Ahogy egyre több atompár helyet cserél, egyre kisebb energia kell egy további pár cseréjéhez, mivel körülöttük már megbomlott az energiaminimummal rendelkező rendezett szerkezet. A folyamat így mintegy önmagát katalizálja, és egyre könnyebben történnek a cserék, ezért egyre többen helyeztet váltanak a hőmérséklet növekedésével, egyre jobban növelve a változásokhoz szükséges energiaigényt. Az átalakulási pont (ebben az esetben 742 K) ott van, ahol kialakul a rendezett rácsból a teljesen véletlenszerű atomeloszlás. Ezen a hőmérsékleten a hőkapacitás ismét lecsökken, mivel a további hőmérséklet-emelkedés már csak a változatlan eloszlású rácspontok rezgési energiáját növeli.

Összetett ionok kristályaiban kis hőmérsékleten a kristályrács nem teszi lehetővé, hogy az ionok minden lehetséges forgástengelyük körül megfelelően elfordulhassanak. A hőmérséklet növekedésével a belső forgások adott átalakulási hőmérsékleten teljes mértékben lehetővé válnak, itt történik meg a λ -átalakulás. Ilyen átalakulások még a fémkristályok mágneses fázisátalakulásai,

¹ A *fluctuatio* latin szó hullámzást jelent.

illetve a vezető-szupravezető átalakulások is, valamint a folyadék-gőz átalakulás is a kritikus pontban.

7.3. Kétkomponensű ideális elegyek folyadék-gőz egyensúlya

Ha egy folyadékelegy minden komponense észrevehető mértékben párologhat, akkor a folyadék-gőz egyensúly feltétele az, hogy minden komponensre külön-külön teljesüljön a kémiai potenciálok egyenlősége minkét fázisban:

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,g} \quad (7.50)$$

A (6.35) egyenlet alapján ideális elegyben a kémiai potenciál kifejezhető a μ_i^* standard kémiai potenciál és az x_i móltört segítségével. Gázfázisban a móltört helyébe írhatjuk a p_i parciális nyomás és a p^\ominus össznyomás hányadosát, így az egyensúly feltételét

$$\mu_{i,l}^* + RT \ln x_i = \mu_{i,g}^* + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (7.51)$$

alakban írhatjuk fel. A tiszta i komponensre ($x_i = 1$) ugyanezen a nyomáson és hőmérsékleten felírhatjuk a

$$\mu_{i,l}^* = \mu_{i,g}^* + RT \ln \frac{p_i^*}{p^\ominus} \quad (7.52)$$

egyenletet. Ha ezt kivonjuk az egyensúlyra felírt előző egyenletből, az

$$RT \ln x_i = RT \ln \frac{p_i}{p_i^*} \quad (7.53)$$

összefüggéshez jutunk, amiből látható, hogy a logaritmusok argumentumainak egyenlőknek kell lenniük. Ennek alapján felírhatjuk az ideális elegyekre érvényes

$$p_i = x_i p_i^* \quad (7.54)$$

egyenletet, amit *Raoult törvénynek* nevezünk.¹ Segítségével kiszámíthatjuk ideális elegyek komponenseinek gőznyomását.

Használjuk fel ezt az összefüggést arra, hogy megvizsgáljuk ideális kétkomponensű (binér) folyadékelegyek gőznyomását. A folyadék feletti egyensúlyi gőznyomást a folyadék összetételének függvényében a

$$P_{\text{tot}} = x_1 p_1^* + x_2 p_2^* \quad (7.55)$$

¹ François-Marie Raoult (1830-1901) francia kémikus. Elsőként foglalkozott híg oldatok fagyáspontcsökkenésével és gőznyomáscsökkenésével, ezért nevezték el róla a molalitást (Raoult koncentráció) és a (7.54) Raoult törvényt.

egyenlet szerint számíthatjuk, amelyben P_{tot} a gőz össznyomása. Mivel x_1 és x_2 nem függetlenek, az x_2 helyébe behelyettesíthetünk $(1 - x_1)$ -et:

$$P_{\text{tot}} = x_1 p_1^* + (1 - x_1) p_2^* = p_2^* + x_1 (p_1^* - p_2^*) \quad (7.56)$$

Az eredmény szerint tehát a gőz össznyomása a folyadékösszetételt jellemző x_1 móltört függvényében *egyenes*, amint az a 7.10. ábrán látható.

Az egyensúlyi gőznyomást kifejezhetjük a gőz összetételének függvényében is. Jelöljük a komponensek móltörtjeit a gőzben y_1 -gyel és y_2 -vel. Ezeket kifejezhetjük a megfelelő parciális nyomásokkal:

$$y_1 = \frac{P_1}{P_{\text{tot}}} \quad \text{és} \quad y_2 = \frac{P_2}{P_{\text{tot}}} \quad (7.57)$$

Ennek alapján felírhatjuk az x_1 móltörtet

$$x_1 = \frac{y_1 P_{\text{tot}}}{p_1^*} \quad (7.58)$$

alakban, és azt behelyettesíthetjük az össznyomás (7.56) kifejezésébe:

$$P_{\text{tot}} = p_2^* + \frac{y_1 P_{\text{tot}}}{p_1^*} p_1^* - y_1 P_{\text{tot}} \frac{p_2^*}{p_1^*} \quad (7.59)$$

Az egyenlet átrendezésével kiemelhető a P_{tot} össznyomás:

$$P_{\text{tot}} \left(1 - y_1 + y_1 \frac{p_2^*}{p_1^*} \right) = p_2^* \quad (7.60)$$

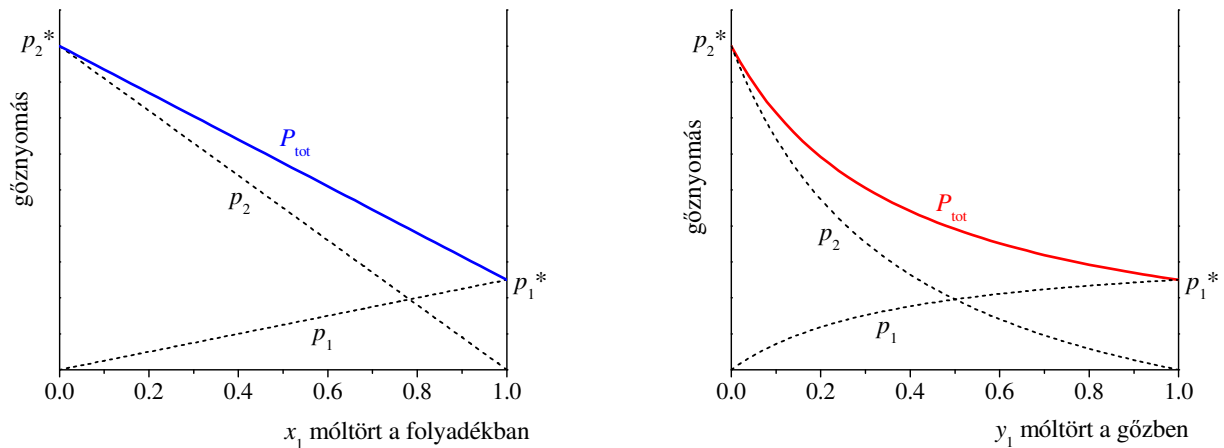
Ebből kifejezhetjük az össznyomást a gőz y_1 móltörtjének függvényében:

$$P_{\text{tot}} = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* + y_1 (p_2^* - p_1^*)} \quad (7.61)$$

Az eredmény szerint tehát a gőz össznyomása a gőzösszetételt jellemző y_1 móltört függvényében

$$P_{\text{tot}} = \frac{\text{konstans}_1}{\text{konstans}_2 + \text{konstans}_3 y_1} \quad (7.62)$$

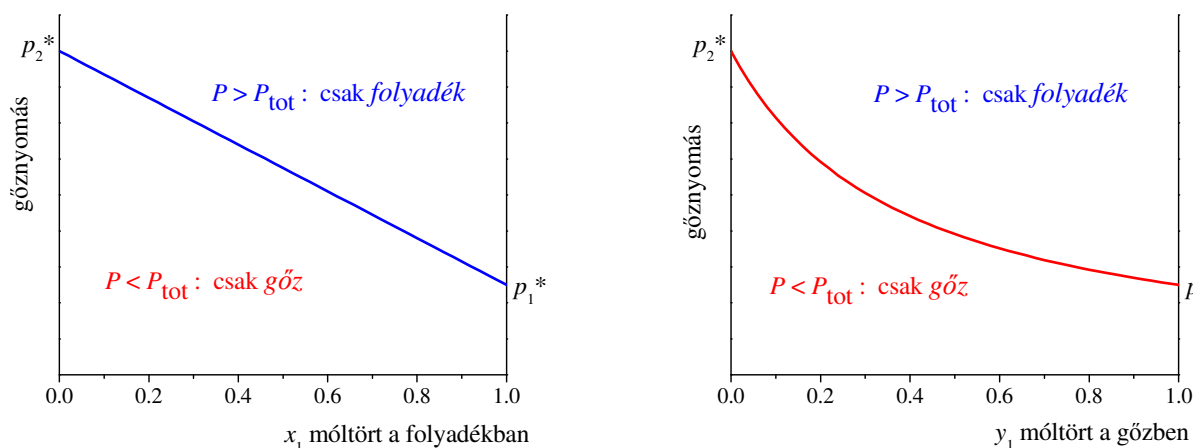
alakú *transzformált hiperbola*, amint az a 7.10. ábrán látható.



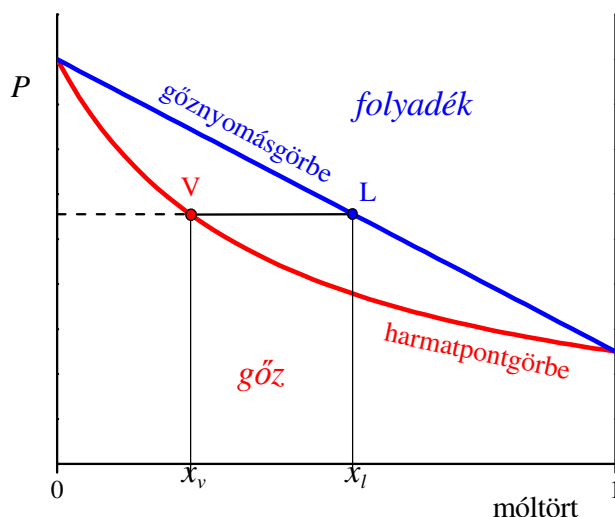
7.10. ábra. Kétkomponensű ideális elegy gőznyomása a folyadék és a gőz összetételének függvényében ugyanazon a hőmérsékleten.

A 7.11. ábra ugyanazokat a gőznyomásgörbéket tartalmazza, de azon feltüntetettük a megfelelő fázisok stabilitási tartományait is. Ehhez azt kell meggondolnunk, hogy $K = 2$ komponens és $F = 2$ fázis esetén a szabadsági fokok száma a fázisszabály értelmében $Sz = K + 2 - F = 2$. Ez azt jelenti, hogy ha rögzítjük a hőmérsékletet (ami mindkét diagramban állandó és azonos) valamint az összetételt, akkor azokhoz már csak egy meghatározott nyomás – az *egyensúlyi gőznyomás* vagy más néven a *telített gőz nyomása* tartozhat. Ezt a gőznyomást a Raoult törvény alapján kapott (7.56) és (7.61) egyenletek határozzák meg. Ha az adott összetételnél a nyomás ennél kisebb, akkor a folyadék nem lehet stabilis: elpárolog és gőz lesz belőle. Ha a nyomás nagyobb, akkor pedig a gőz nem lehet stabilis: kondenzál és folyadék lesz belőle. A gőznyomásgörbe tehát éppen a folyadék- és a gőzfázis stabilitási határán helyezkedik el.

A két diagramot nem érdemes külön-külön lerajzolni; azok egyesíthetők egyetlen diagramban. Így kapjuk a 7.12. ábrán látható *folyadék-gőz fázisdiagramot*. Ennek vízszintes tengelyén csak egyetlen koncentrációskála van, amelyik a felső, egyenes vonal esetén a folyadék összetételét, az alsó, hiperbolikus görbe esetén pedig a gőz összetételét jelenti. A felső egyenes vonal adott folyadék-összetételhez tartozó egyensúlyi gőznyomást jelent, ezért ezt nevezhetjük továbbra is *gőznyomásgörbének*. Mivel a fölötte lévő (nagyobb nyomású) területen csak a folyadék stabilis, ezért szokásos neve még a *folyadékgörbe* vagy latin eredetű szóval *likviduszgörbe*. Az alsó görbe viszont azt a nyomást mutatja, amelyen az adott összetételű gőz kondenzálódik (belőle folyadék-cseppecskék csapódnak ki), ezért lehet *harmatpontgörbének* nevezni. Mivel az alatta lévő (kisebb nyomású) területen csak a gőz stabilis, ezért szokásos neve még a *gőzgörbe* vagy latin eredetű szóval *vaporgörbe*.



7.11. ábra. Kétkomponensű ideális elegy folyadék- és gőzfázisának stabilitási tartománya a folyadék és a gőz összetételének függvényében, ugyanazon a hőmérsékleten.



7.12. ábra. Kétkomponensű ideális elegy $x - P$ folyadék-gőz fázisdiagramja.

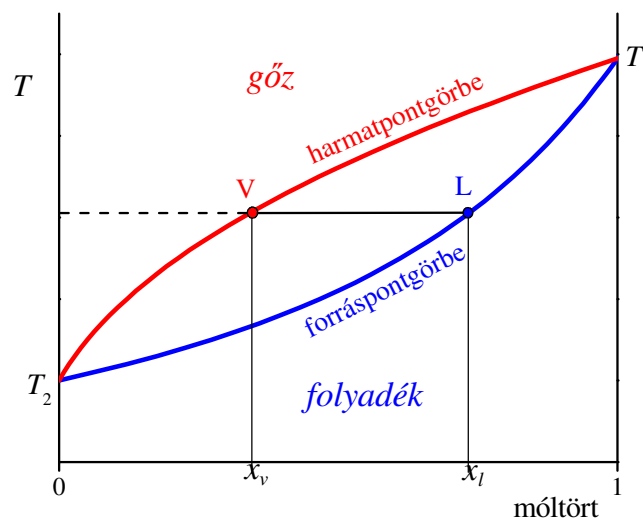
A két koncentrációsкала egyesítésének az is következménye, hogy a fázisok elhelyezkedését kissé másképpen értelmezzük, mint az eredeti két diagramon. Az ábrán vízszintes vonallal bejelölt állandó nyomáson pl. az x_l összetételű folyadék elpárolgásakor csak az x_v összetételű gőz keletkezhet, mivel az van egyensúlyban a folyadékkal. Ennek megfelelően az x_l és az x_v összetételnek megfelelő L és V pontokat összekötő szakaszon – amit a diagramban folytonos vonal jelöl – nincs semmilyen fázis sem. Természetesen így van ez bármely más nyomáson is, ezért a két görbe közötti terület *fázismentes tartomány*. Ha eltekintünk attól, hogy kétkomponensű elegyünkben folyadék is és gőz is van, és csak a két fázis átlagos összetételét tartjuk számon, az természetesen x_l és az x_v közé esik. Sok tankönyvben emiatt a fázismentes tartományt szokás *kétfázisú tartománynak* is nevezni. Véleményünk szerint azonban ez félrevezető lehet, hiszen az adott összetétel és nyomás

mellett *nem létezik stabilis fázis*, az ottani átlagos összetételnek megfelelő helyeken pedig csak a likviduszgörbén lévő folyadékállapot és a vaporgörbén lévő gőz állapot létezhet együtt.

Az adott nyomáson létező fázisokat kijelölő L és V pontokat szokás *csomópontoknak* vagy *nóduszoknak* nevezni. Ebből származik az őket összekötő – az ábrán folytonos – vonal elnevezése is, amit *konódának* hívunk. (Angol nyelvű könyvekben a „tie line”, azaz *összekötő vonal* elnevezés is használatos.) Ebben a fázisdiagramban a konóda történetesen egybeesik egy *izobárral*, azaz állandó nyomású vonallal.

A fentiekhez hasonlóan készíthetünk olyan diagramokat is, amelyekben nem a folyadék-gőz egyensúlyi nyomást ábrázoljuk az összetétel függvényében állandó hőmérsékleten, hanem az egyensúlyi hőmérsékletet állandó nyomáson. Ebben az esetben is két görbét kapunk: a folyadék-összetétel függvényében a *forráspontgörbét*, illetve a gőzösszetétel függvényében a *harmatpontgörbét*. Ezt a diagramot $x-T$ fázisdiagramnak nevezzük. A 7.12. $x-P$ fázisdiagramnak megfelelő $x-T$ fázisdiagramot a 7.13. ábrán láthatjuk. Ezen a diagramon természetesen a felső (nagyobb hőmérsékletű) területen a gőzfázis, az alsó, (kisebb hőmérsékletű) területen pedig a folyadékfázis a stabilis. Ennek megfelelően a vaporgörbe a felső, a likviduszgörbe az alsó a kettő közül.

Az ábrán vízszintes szaggatott vonallal bejelölt állandó hőmérsékleten az x_l összetételű folyadék elpárolgásakor csak az x_v összetételű gőz keletkezik, mivel az van egyensúlyban a folyadékkal. Ennek megfelelően az x_l és az x_v összetételnek megfelelő L és V pontokat összekötő szakaszon (a konódán) itt sincs semmilyen fázis sem, így a két görbe közötti terület ebben az esetben is *fázismentes tartomány*. Megjegyezzük, hogy a konóda ezen a diagramon éppen egy *izoterma*, azaz állandó hőmérsékletű vonal.



7.13. ábra. Kétkomponensű ideális elegy $x-T$ folyadék-gőz fázisdiagramja.

Az ábrán látható $x - T$ fázisdiagramot a következő összefüggések alapján szerkeszthetjük meg. A diagram egy adott P_{tot} állandó össznyomáshoz tartozik, ami a két komponens parciális nyomásainak összege. Ezt az x_1 folyadékmóltört függvényében a (7.56) egyenlet alapján számíthatjuk. A számításhoz szükségünk van a két tiszta komponens T_2 és T_1 forráspontja közötti hőmérsékleteken azok p_1^* és p_2^* egyensúlyi gőznyomásaira. Ezeket a Clausius-Clapeyron egyenlet (7.45) integrált alakjának alkalmazásával számíthatjuk ki:

$$p_i^*(T) = p_i^*(T_2) e^{-\frac{\Delta_{\text{párolgás}}^i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (7.63)$$

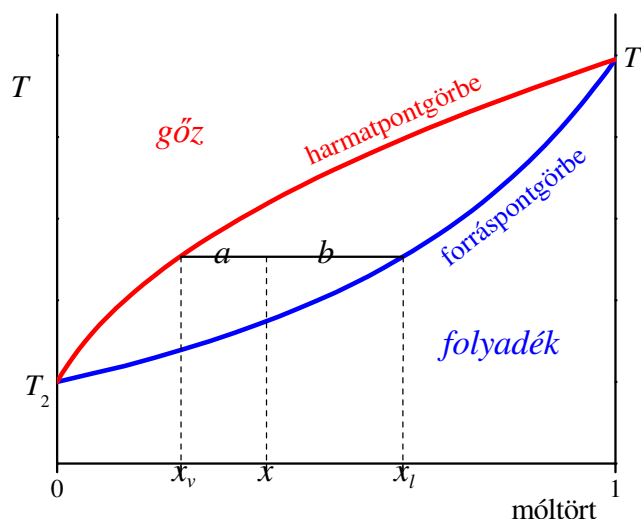
Az így kapott gőznyomásokat behelyettesíthetjük a (7.56) egyenletbe, majd annak megoldásával kaphatjuk T hőmérsékleten a P_{tot} össznyomásnak megfelelő x_1 összetételt:

$$x_1 = \frac{P_{\text{tot}} - p_2^*(T)}{p_1^*(T) - p_2^*(T)} \quad (7.64)$$

Az x_1 folyadékmóltört ismeretében a (7.57) egyenlet szerint számítható a gőzbeli y_1 móltört:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^*}{P_{\text{tot}}} \quad (7.65)$$

A fent leírt eljárással számított $x - T$ fázisdiagramban a likviduszgörbe (forráspontgörbe) sem egyenes, hanem konvex görbületű – a Clausius-Clapeyron egyenlet exponenciális természete miatt.



7.14. ábra. Gőz- és folyadékmennyiség számítása kétkomponensű elegy folyadék-gőz fázisdiagramja alapján az „emelőszabály” alkalmazásával. A folyadékból és gőzből álló heterogén rendszerben az 1-es komponens móltörtje x , a folyadékban x_l , a gőzben pedig x_v .

Amint a 7.2.2. fejezetben említettük, az egyensúlyban lévő fázisok mennyisége kiszámítható olyan fázisdiagramok alapján, amelyekben az egyik változó extenzív vagy moláris extenzív

mennyiség. A 7.13. ábrán látható $x - T$ diagramon a móltört az extenzív anyagmennyiség moláris értéke, így itt is alkalmazható az emelőszabály. A 7.14. ábrán az egyensúlyi hőmérsékletet jelentő vízszintes vonalon a móltört a két fázisban együttesen x , a folyadékban x_l , a gőzben pedig x_v . Az x_v és x közötti távolság a , az x_l és x közötti távolság pedig b . A gőz-folyadék rendszer n mólszáma kifejezhető a gőz n_v és a folyadék n_l anyagmennyiségével:

$$n = n_l x_l + n_v x_v = (n_l + n_v) x \quad (7.66)$$

Helyettesítsük be az x_l helyébe az $x + b$, az x_v helyébe az $x - a$ mennyiségeket:

$$n_l (x + b) + n_v (x - a) = (n_l + n_v) x \quad (7.67)$$

A szorzások elvégzése és összevonás után az

$$n_v a = n_l b \quad (7.68)$$

„emelőszabályt” kapjuk, amelynek alapján kiszámíthatjuk a gőz-folyadék arányt a kétfázisú rendszerben:

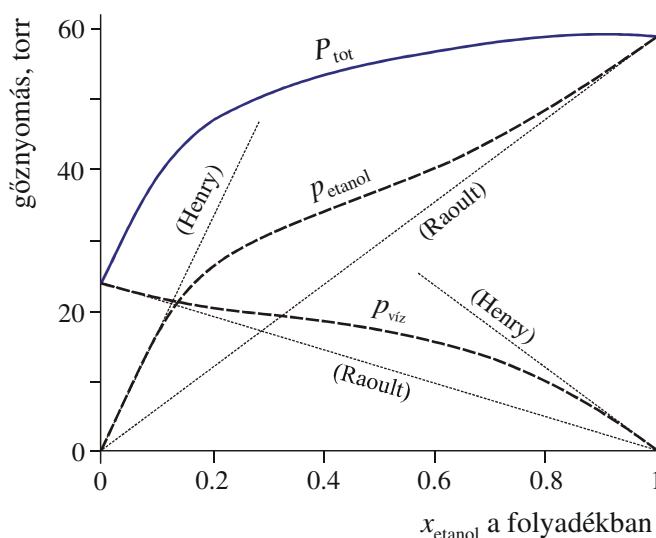
$$\frac{n_v}{n_l} = \frac{b}{a} \quad (7.69)$$

7.4. Kétkomponensű reális elegyek folyadék-gőz egyensúlya

Az előző fejezetben leírt ideális viselkedést természetesen nem várhatjuk el létező folyadék-elegektől. Jó közelítéssel így viselkednek azonban az egymáshoz nagyon hasonló molekulákból álló folyadékok elegyei, mint pl. a benzol-toluol elegy. A gyakorlatban előforduló folyadékelegyek azonban a molekuláris kölcsönhatások sokfélesége miatt igen különböző elegytulajdonságokat mutatnak. Mivel a molekuláris kölcsönhatások függnak az összetételtől, ezért az egyes komponensek parciális nyomása nem követi a Raoult törvényt, és az eltérés mértéke is különbözik az összetétel függvényében. Termodinamikai ismereteink birtokában tudjuk, hogy az ilyen esetekben érvényes összefüggésekhez úgy juthatunk, hogy a Raoult törvény származtatása során felhasznált (7.51) – (7.54) egyenletekben az ott használt ideális kémiai potenciál-függvény helyébe a nemideális elegy $\mu_{i,l}^* + RT \ln \gamma_i x_i$ kémiai potenciálját írjuk. A Raoult törvény nemideális megfelelőjét így a következő alakban kapjuk:

$$p_i = \gamma_i x_i p_i^* \quad (7.70)$$

Példaként vizsgáljuk meg a 7.15. ábrán látható etanol-víz elegy gőznyomásgörbéit.



7.15. ábra. Víz-etanol elegy gőznyomása az összetétel függvényében. Vékony pontozott vonalak mutatják a Raoult törvénynek megfelelő, illetve a kis koncentrációk tartományában közelítőleg érvényes Henry törvénynek megfelelő parciális nyomásokat.

Az ábrán látható, hogy mindkét komponens parciális nyomása *nagyobb* annál, mint amit a Raoult törvény alapján számíthatunk. Ezt szokás a Raoult törvénytől, vagy az idealitástól való *pozitív eltérésnek* nevezni. (Hasonlóképpen *negatív eltérésnek* nevezhetjük, ha a gőznyomások kisebbek, mint ami a Raoult törvény alapján számítható. Ilyen például az acetón-kloroform, vagy a salétromsav-víz elegy.) Az eltérések olyan lefutásúak, hogy nagy koncentrációknál (egyhez közeli móltörtéknél) mind a víz, mind az etanol esetén a gőznyomás csak igen kis mértékben tér el a Raoult törvénytől. Itt térünk vissza arra az elnevezésre is, amelyet a (6.85) egyenlet kapcsán említettünk: a tiszta anyagra vonatkoztatott relatív aktivitás kifejezését éppen a folyadékelegyeknek ezen tulajdonsága miatt szokás *Raoult törvény szerinti* aktivitásnak nevezni.

Kis koncentrációknál (0-hoz közeli móltörtéknél) mindkét komponens gőznyomása erősen eltér ugyan a Raoult törvénynek megfelelőtől, azonban az összetétellel egy kis koncentráció-tartományban lineárisan változik. Ez a tulajdonság következik a 6.4. fejezet elején leírt molekuláris kölcsönhatások természetéből: a töményebb oldatok felől indulva előbb-utóbb eljuthatunk egy olyan összetételhez, ahol az oldat már elegendően híg ahhoz, hogy további hígítás esetén az oldott anyag részecskéit körülvevő oldószermolekulák elhelyezkedése és kölcsönhatása azokkal nem változik észrevehető mértékben. Az ilyen „szolvatált komponens” viselkedése természetes módon különbözik attól, mint amilyen tiszta anyagban lenne. Éppen ezt tükrözi a kis koncentrációknál lineáris parciális nyomás görbe, amely azonban nem esik egybe a Raoult törvényből számítható görbével. Ezt nevezzük a *Henry törvény szerinti*¹ viselkedésnek. Ennek megfelelően a (6.88), illetve

¹ William Henry (1775-1836) angol kémikus. 1803-ban megjelent cikkében gázok vízdoldhatóságára vonatkozó kísérleteiről ír. Eredményei szerint az oldott gáz parciális nyomása a gőztérben arányos annak folyadékbeli koncentrációjával: $p_i = x_i K_i$. Ez a *Henry törvény*, amely abban különbözik a Raoult törvénytől, hogy az arányossági tényező nem a tiszta anyag nyomása, hanem a *Henry állandónak* nevezett K_i .

a (6.130)-(6.132) kifejezésekkel megadott, a végtelen híg oldatra vonatkoztatott relatív aktivitásokat szokás Henry törvény szerinti aktivitásnak is nevezni.

Kétkomponensű reális elegyek folyadék-gőz fázisdiagramja a fent leírtak miatt jelentősen különbözhet az ideális elegy fázisdiagramjától. Ha a molekuláris kölcsönhatások erősen különböznek az összetétel függvényében, gyakran előfordul, hogy az eltérés a Raoult törvénytől olyan mértékű, hogy az elegy gőznyomásgörbéje (pozitív eltérés esetén, amikor az elegyben a molekulák kevésbé kötődnek egymáshoz, mint a tiszta anyagokban) nagyobb nyomást is elér, mint az illékonyabb tiszta komponens gőznyomása. Ebben az esetben egy adott összetétel-tartományban az elegy jobban párolog, mint az illékonyabb tiszta komponens. Az ideálistól való negatív eltérések esetén (amikor az elegyben a molekulák jobban kötődnek egymáshoz, mint a tiszta anyagokban) pedig az fordul elő gyakran, hogy az elegy gőznyomása egy adott összetétel-tartományban kisebb, mint a kevésbé illékony tiszta komponensé. A 7.13. ábrán látható egyszerű „szivar alak” helyett reális elegyek fázisdiagramjai különböző módon és mértékben torzultak. Ha létezik olyan elegy, amelynek gőznyomása nagyobb vagy kisebb, mint az egyik tiszta komponensé, akkor a fázisdiagramban sem a harmatpontgörbe, sem a forráspontgörbe *nem monoton* lefutású, hanem mindkettő egy extrémumon halad keresztül, amely pontban a folyadék összetétele megegyezik a gőz összetételével. Ilyen a fentebb már példaként említett etanol-víz elegy is, amelynek $x - T$ fázisdiagramját a 7.16. ábrán láthatjuk. (Valamennyire vázlatosan, mert a nagy etanol-koncentrációknál eltorzítva felnagyítottuk a hőmérsékletskálát, hogy látsszon az egyensúlyi görbék lefutásának jellege. A minimális forráspont egybeesik a 7.15. ábrán – torzítás nélkül – látható kis gőznyomás-maximummal.) Az ilyen tulajdonságú elegyeket *azeotróp elegyeknek*¹ nevezzük, az extrémumhoz tartozó koncentrációt pedig *azeotrópos összetételnek*.

Termodinamikai ismereteink alapján könnyen kiszámíthatjuk, milyen lefutásúnak kell lenni a likvidusz- és a vaporgörbéknek azeotrópos elegyek fázisdiagramjában. Írjuk fel az egyensúlyban lévő két fázis mindegyikére a Gibbs-Duhem egyenletet:

$$S^v dT - V^v dP + n_1^v d\mu_1 + n_2^v d\mu_2 = 0 \quad (7.71)$$

$$S^l dT - V^l dP + n_1^l d\mu_1 + n_2^l d\mu_2 = 0 \quad (7.72)$$

Az egyenletek felírásakor kihasználtuk, hogy egyensúlyban a T hőmérséklet, a P nyomás és a komponensek μ_1 és μ_2 kémiai potenciálja a két fázisban azonos. Írjuk át ezeket az egyenleteket az adott fázisok 1 mólnyi mennyiségére, azaz osszuk el mindkét egyenletet az adott fázis összmólszámával. Ekkor az entrópia és a térfogat helyébe a megfelelő moláris mennyiségek kerülnek, a komponensek anyagmennyiségei helyébe pedig a megfelelő móltörtek. A móltörtek közül elegendő

¹ Az *azeotróp* szó görög eredetű. A $\zeta\epsilon\omega$ = forr ige és a $\tau\rho\pi\eta$ = változás (megfordulás) főnév összetételének a tagadást kifejező α -prepozícióval képzett melléknévi alakja: $\alpha\text{-}\zeta\epsilon\omega\text{-}\tau\rho\pi\kappa\omicron\varsigma$ [a-zeo-tropikosz] = változás nélkül forralható.

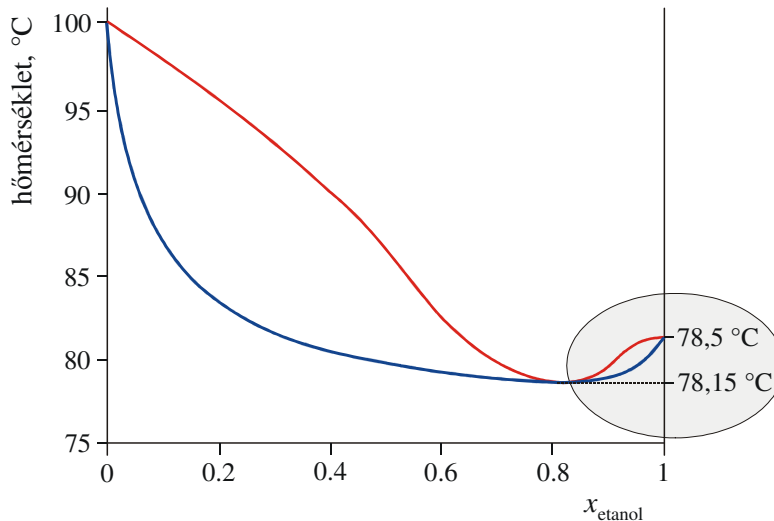
az egyiket szerepeltetni, amit jelöljünk index nélküli x -szel, a másik komponens móltörtje $1 - x$ alakban írható:

$$s^v dT - v^v dP + (1 - x^v) d\mu_1 + x^v d\mu_2 = 0 \quad (7.73)$$

$$s^l dT - v^l dP + (1 - x^l) d\mu_1 + x^l d\mu_2 = 0 \quad (7.74)$$

Vonjuk ki egymásból a két egyenletet:

$$(s^v - s^l) dT - (v^v - v^l) dP - (x^v - x^l) (d\mu_1 - d\mu_2) = 0 \quad (7.75)$$



7.16. ábra. A víz-etanol elegy $x - T$ fázisdiagramja légköri nyomáson. Az azeotróp összetételnél nagyobb koncentrációtartományban (szürke terület) a hőmérséklet-tengelyt erősen felnagyítottuk, hogy látsszanak a részletek.

Állandó hőmérsékleten ($dT = 0$) egyrészt elhagyhatjuk az első tagot, másrészt felírhatjuk a nyomást is és a kémiai potenciálokat is az x összetétel *egyváltozós* függvényeként, mivel tudjuk, hogy a kétfázisú rendszernek állandó hőmérsékleten már csak egy szabadsági foka marad. Ennek figyelembevételével, a láncszabály felhasználásával felírhatjuk:

$$-(v^v - v^l) \frac{dP}{dx} dx = (x^v - x^l) \left(\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx} \right) dx \quad (\text{állandó } T) \quad (7.76)$$

Most használjuk ki, hogy az azeotrópos összetételnél párolgáskor nem változik meg az összetétel, azaz $x^v - x^l = 0$. Ekkor az egyenlet jobb oldala zérus. A bal oldali szorzatban $v^v - v^l$ sem, és dx sem zérus, ezért az egyenlet csak akkor igaz, ha

$$\frac{dP}{dx} = 0 \quad (\text{állandó } T) \quad (7.77)$$

Mivel az x változó lehet akár a gőzfázis, akár a folyadékfázis összetétele, ezért állandó hőmérsékleten az azeotrópos összetételnél mind a likvidusz-, mind a vaporgörbének extrémumának kell lenni. Hasonló összefüggéshez juthatunk, ha a (7.75) egyenletet állandó nyomásra ($dP = 0$) írjuk fel.

Ekkor fennáll az

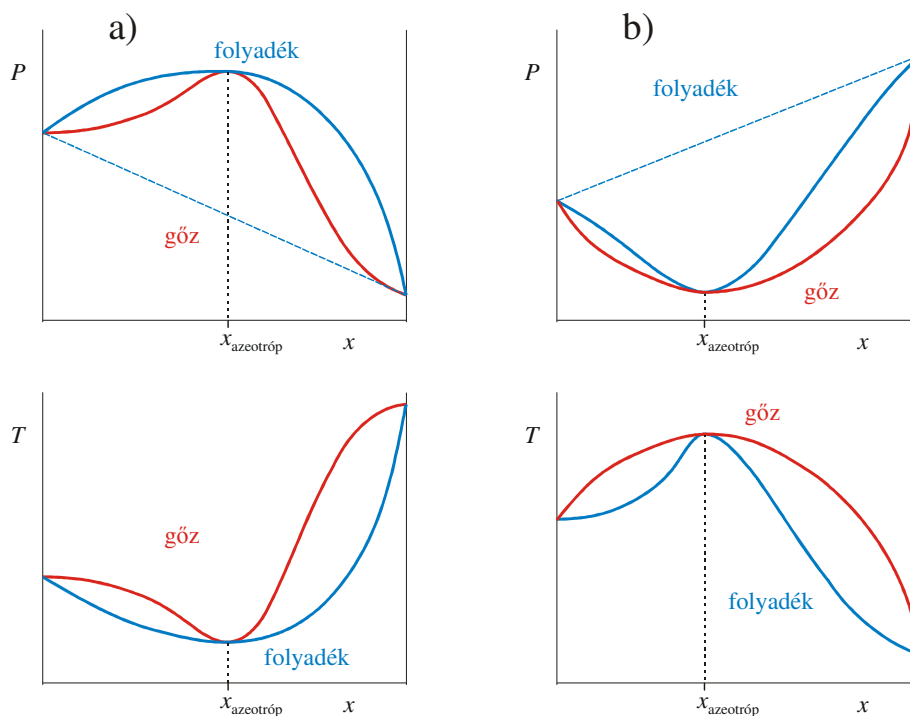
$$(s^v - s^l) \frac{dT}{dx} dx = (x^v - x^l) \left(\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx} \right) dx \quad (\text{állandó } P) \quad (7.78)$$

egyenlőség, amiből a fent leírtakkal analóg módon az azeotrópos összetételnél a

$$\frac{dT}{dx} = 0 \quad (\text{állandó } P) \quad (7.79)$$

feltételi egyenletet kapjuk.

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy azeotróp elegyekben az azeotrópos összetételnél mind az $x - T$, mind az $x - P$ fázisdiagram mindkét egyensúlyi görbéjének extrémummal kell rendelkeznie, ami lehet akár minimum, akár maximum. Mivel a folyadék és a gőz összetétele azonos, így a két görbe extrémuma pontosan egybeesik. Ezt a viselkedést tükrözik a két esetet bemutató vázlatos fázisdiagramok a 7.17. ábrán. Az $x - P$ fázisdiagramok állandó hőmérséklete megegyezik az azeotrópos elegy forráspontjával, ezért az összetartozó diagramokon az $x_{\text{azeotróp}}$ koncentrációk azonosak. (Az azeotrópos elegyek összetétele természetesen nyomás- és hőmérsékletfüggő.)



7.17. ábra. Azeotróp elegyek vázlatos $x - P$ és $x - T$ fázisdiagramjai. Az $x - P$ fázisdiagram folyadékgörbéje (felső) egyúttal az elegy egyensúlyi gőznyomását is mutatja. a) minimális forráspontú azeotróp elegy, amelyben az elegy gőznyomása nagyobb az illékonyabb tiszta komponens gőznyomásánál. b) maximális forráspontú azeotróp elegy, amelyben az elegy gőznyomása kisebb a kevésbé illékony tiszta komponens gőznyomásánál. Az $x - P$ fázisdiagramokban szaggatott vonallal feltüntetjük az ideális elegyek (a Raoult törvénynek) megfelelő gőznyomást is.

7.5. Korlátlanul elegyedő kétkomponensű ideális elegyek szilárd-folyadék egyensúlya

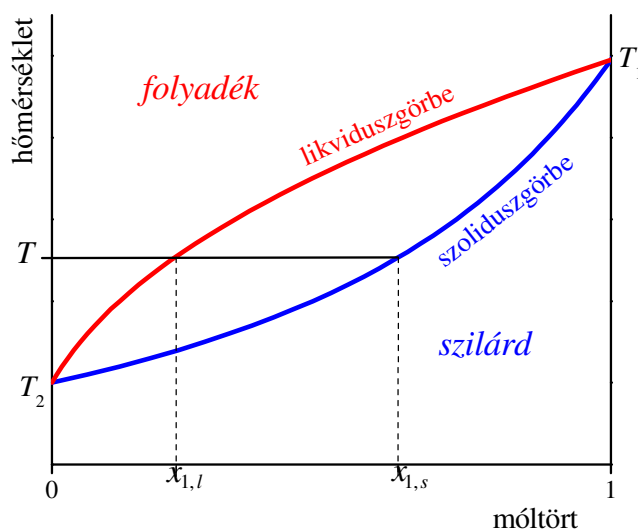
Szilárd fázisban az elegyedésnek szigorúbb feltételei vannak, mint folyadékban. Ennek oka az, hogy különböző anyagok kristályszerkezete nagyon eltérhet egymástól, így elegykristály képzésére ritkán nyílik lehetőség. A gyakorlatban előforduló, közel ideális szilárd elegyek is alátámasztják ezt: ilyen rendszer pl. az arany-platina vagy az arany-ezüst. Ezekben a komponensek kristályszerkezete is hasonló. Az ideális elegyedést tükröző $x-T$ szilárd-folyadék fázisdiagramot a 7.18. ábrán láthatjuk.

A diagram termodinamikai számítása ebben az esetben is azon alapulhat, hogy a komponensek kémiai potenciálja egyensúlyban mindkét fázisban azonos. Az ábrának megfelelően legyen az 1-es komponens olvadáspontja (T_1) magasabb, és írjuk fel az egyensúly feltételét erre a komponensre egy adott $T_1 > T > T_2$ hőmérsékleten:

$$\mu_{1,s}^*(T) + RT \ln x_{1,s} = \mu_{1,l}^*(T) + RT \ln x_{1,l} \quad (7.80)$$

Az egyenlet átrendezésével a

$$\mu_{1,s}^*(T) - \mu_{1,l}^*(T) = RT \ln \frac{x_{1,l}}{x_{1,s}} \quad (7.81)$$



7.18. ábra. Kétkomponensű ideális elegy szilárd-folyadék fázisdiagramja.

összefüggést kapjuk. Ugyanezt az egyenletet felírhatjuk a másik komponensre is. Ha ismerjük a tiszta komponensek $\mu_i^*(T)$ kémiai potenciáljainak hőmérsékletfüggését, akkor a két egyenlet megoldásával minden hőmérsékleten kiszámíthatjuk az egymással egyensúlyban lévő szilárd- és folyadékfázis összetételét. Annyi mindenesetre ebből az egyenletből is látható, hogy az 1-es

komponens T_1 olvadáspontjánál alacsonyabb hőmérsékleten (ahol a szilárd elegyfázis olvad) a tiszta 1-es komponensnek a szilárd alakja lévén a stabilis, $\mu_{1,s}^*(T) < \mu_{1,l}^*(T)$, így $\ln(x_{1,l}/x_{1,s}) < 0$, azaz minden összetételnél igaz az $x_{1,l} < x_{1,s}$ reláció. A görbék konkrét alakja a hőmérsékletfüggő $\mu_i^*(T)$ kémiai potenciáloktól függ.

7.6. Kétkomponensű rendszerek fázisegyensúlyai korlátoltan elegyedő komponensek esetén

Amint a 7.1. alfejezet végén már utaltunk rá, ha egy adott fázis energiája az extenzív változók, köztük az összetétel (az n anyagmennyiség-vektor) függvényében nem konvex, akkor a rendszer „válasza” erre az esetre a fázisszétválás. Tudjuk, hogy állandó hőmérsékleten és nyomáson a termodinamikai egyensúly a $G(T, P, n)$ szabadentalpia-függvény minimumában van. Kézenfekvő ezért az intenzív állapotjelzőkkel történő jellemzés esetén a *moláris szabadentalpia-függvény*, $g(T, P, x)$ alkalmazása az egyensúlyi feltételek meghatározására. Ennek a függvénynek a moláris extenzív x_i komponens-móltörtek függvényében mindig konvexnek kell lennie.

Ideális elegyek moláris szabadentalpiája a (6.38) egyenlet értelmében felírható

$$g = \sum_{i=1}^K x_i (\mu_i^* + RT \ln x_i) \quad (7.82)$$

alakban. Írjuk fel ezt kétkomponensű elegyre:

$$g = x_1 \mu_1^* + (1 - x_1) \mu_2^* + RT [x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)] \quad (7.83)$$

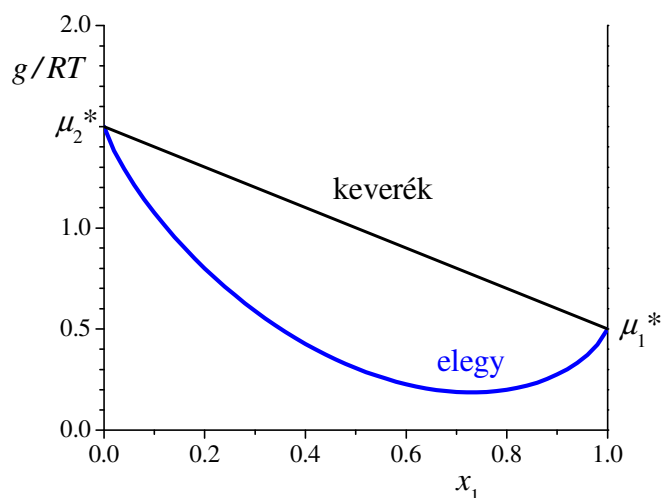
Rendezzük át az egyenletet:

$$g = \mu_2^* + x_1 (\mu_1^* - \mu_2^*) + RT [x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)] \quad (7.84)$$

Ebben az alakban jól látható, hogy az elegy moláris szabadentalpiája az összetétel függvényében a tiszta anyagok $\mu_2^*(T)$ és $\mu_1^*(T)$ kémiai potenciálja (azaz moláris szabadentalpiája) között változik, a második tag következményeképpen pedig mindig konvex, mivel x_1 is és $(1 - x_1)$ is egyenél kisebb. A konvex g függvény görbülete a $\mu_2^*(T)$ és $\mu_1^*(T)$ kémiai potenciálok és az RT energia viszonyától függ: ahogy a $\mu_2^*(T) + \mu_1^*(T)$ összeg RT -hez képest egyre kisebb lesz, a görbület nagyobb, a minimum mélyebb, és egyúttal közelebb is kerül a szögletes zárójelben lévő kifejezés minimumához, $x_1 = 0,5$ -hez.

Fontos megjegyezni, hogy ha a két komponens elegyedése nem lehetséges, akkor a (7.83) egyenlet értelmében a nem elegyedő „keverék” moláris szabadentalpiája a tiszta anyagok kémiai potenciáljainak lineárkombinációja, így az azokat összekötő egyenes mentén változik (ld. 7.19 ábra). Ez jól szemlélteti azt is, hogy miért elegyednek a komponensek, ha arra lehetőségük van: az

elegy moláris szabadentalpiája minden összetétel mellett alacsonyabb, mint a komponensek moláris szabadentalpiáinak összege, így az elegyedés szabadentalpia csökkenéssel jár.



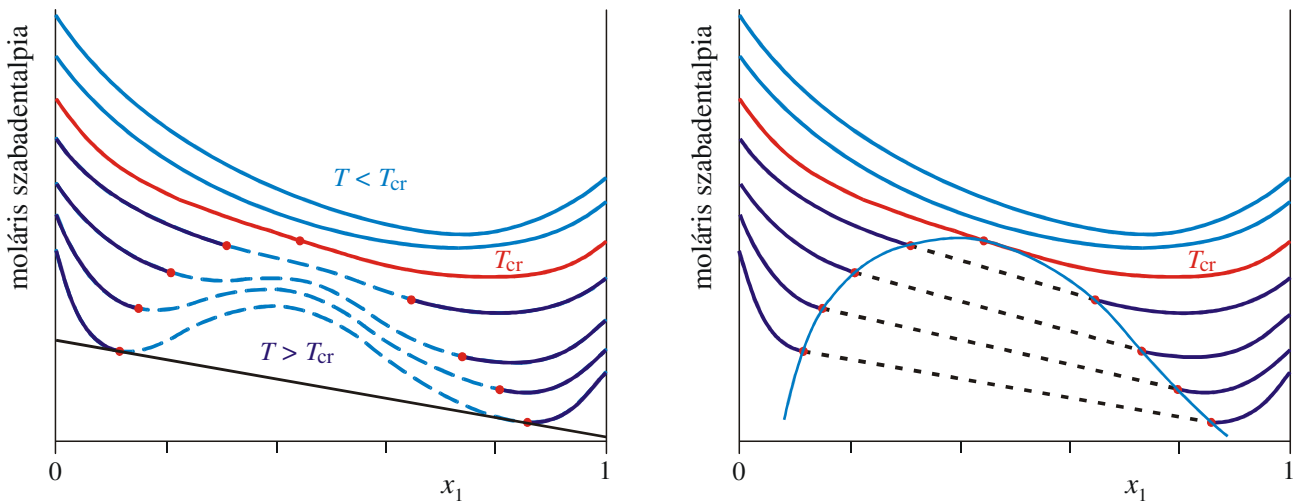
7.19. ábra. Ideális kétkomponensű elegy moláris szabadentalpiája az összetétel függvényében. A függőleges tengelyen a skála RT egységekben van feltüntetve. A tiszta komponensek kémiai potenciáljai: $\mu_1^*(T) = 0,5 RT$ és $\mu_2^*(T) = 1,5 RT$. Az egyenes a nem elegyedő komponensek moláris szabadentalpiáját mutatja.

Reális elegyek kémiai potenciáljai a molekuláris kölcsönhatások összetétfüggése miatt jelentősen eltérhetnek az ideális elegyekre számítható kémiai potenciáloktól, így azok moláris szabadentalpia-görbéje is eltér az ideálistól. A szabadentalpia számítása reális elegyekre a (7.82) egyenlet megfelelően módosított változatával végezhető:

$$g = \sum_{i=1}^K x_i (\mu_i^* + RT \ln a_i) \quad (7.85)$$

7.6.1. Folyadék-folyadék fázisdiagramok

Az aktivitások koncentrációfüggése folyadékokban gyakran olyan, hogy az elegy ennek alapján számított szabadentalpiafüggvénye nem konvex, abban előfordul konkáv tartomány is, amint azt a 7.20. ábra szemlélteti.

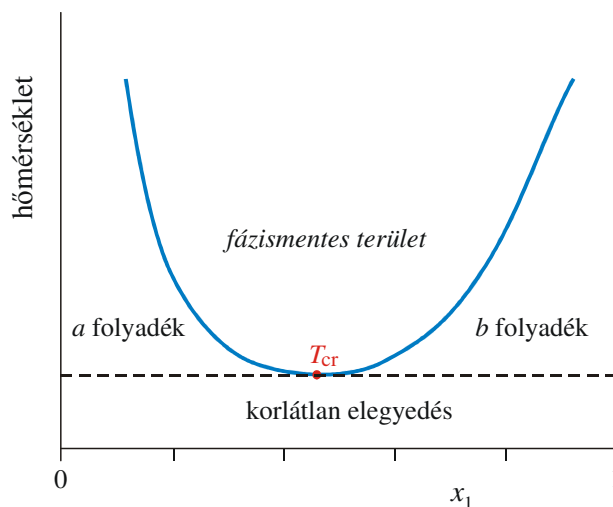


7.20. ábra. Reális kétkomponensű elegy moláris szabadentalpiája az összetétel függvényében. A különböző görbék felülről lefelé növekvő hőmérsékletekhez tartoznak. T_{cr} -rel jelöltük azt a kritikus hőmérsékletet, amely alatt a szabadentalpiafüggvény konkáv, felette pedig megjelenik benne két minimum. A baloldali diagram a (7.85) egyenlet alapján számítható moláris szabadentalpiát mutatja. A nagy pontok közötti szaggatott vonalak a globális instabilitás tartományát jelölik. Ezt a tartományt a jobboldali diagram vékony folytonos vonala határolja, amelyen belül nem létezik stabilis fázis. A szétvált fázisok egyensúlyi koncentrációját a számított görbékhez húzott alsó érintő és a görbék metszéspontja határozza meg, amint ezt a baloldali ábra legalsó görbéjén szemléltetjük. Ezeket a pontokat a jobb oldali ábrán röviden szaggatott egyenesekkel kötöttük össze.

Az ábra baloldali diagramján az elegy számított moláris szabadentalpia görbéi láthatók a hőmérséklet függvényében. A T_{cr} -rel jelölt görbe fölött (T_{cr} -nél kisebb hőmérsékleteken) a görbe konvex, így itt az elegyfázis a teljes koncentrációtartományban stabilis. T_{cr} -nél nagyobb hőmérsékleteken azonban a görbék középső része instabil (konkáv), amihez mindkét oldalon metastabil tartományok csatlakoznak. Globális stabilitás azon csak úgy lehetséges, ha az egész görbe érintői mindenütt a görbe *alatt* haladnak. Ezt a feltételt úgy lehet „helyreállítani”, ha az instabil görbék alsó érintői helyettesítik az instabil tartományban számított moláris szabadentalpiát. (Szokás ezt a *közös érintők szabályának* nevezni.) Az érintőknek megfelelő szabadentalpia pedig úgy tud kialakulni, hogy az elegy szétválék két fázisra, amely fázisok éppen az érintési pontokban vannak. Mivel a nem elegyedő fázisok moláris szabadentalpiája a két fázis moláris szabadentalpiájából a megfelelő fázisok arányában súlyozott összegként számítható, ez éppen az érintőre esik. A fázisok relatív mennyisége a bruttó összetétel alapján az emelőszabály segítségével számítható (ld. 7.2.2. fejezet.).

Az elegyedés korlátait intenzív változók függvényében célszerűen az $x - T$ fázisdiagramban ábrázolhatjuk, ahol a vízszintes tengelyen továbbra is az összetétel van, a függőleges tengelyen azonban a fenti ábra görbéihez tartozó hőmérséklet. A közös érintők a moláris szabadentalpia görbéken két-két pontot (*csomópontot* vagy *nóduszt*) jelölnek ki, amik ebben a diagramban egy vízszintes izoterma mentén jelennek meg, ezért szokás az így keletkezett koegzisztencia görbét *binodális* görbének is nevezni. Az ily módon transzformált adatok láthatók a 7.21. ábrán. Ilyen *alsó*

kritikus elegyedési hőmérséklete van pl. a víz-trimetilamin rendszernek 13 °C hőmérsékleten, amely felett szételegyedik.

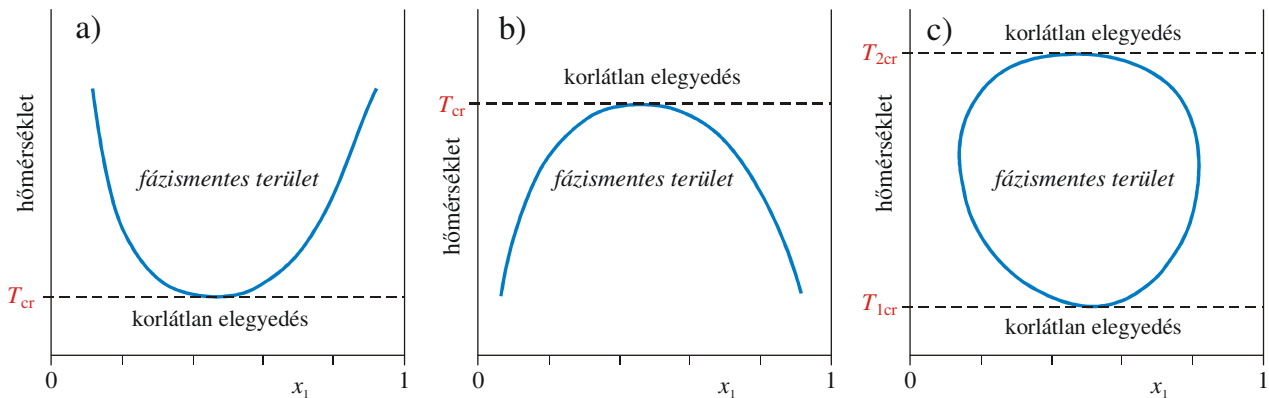


7.21. ábra. A 7.20. ábrán látható korlátoltan elegyedő reális kétkomponensű elegy x - T fázisdiagramja. A T_{cr} kritikus elegyedési hőmérséklethez behúzott szaggatott vonal alatt az elegyedés korlátlan, fölötte (a folyadékok kritikus hőmérsékletéig, aminél nagyobb hőmérsékleten nincs fázisszétválás) az elegy a vastag vonal által kijelölt összetételű két nem elegyedő folyadékfázist hozza létre.

Megjegyezzük még, hogy a szabadentalpia görbéken a globális instabilitás tartományában, az érintési pontok közelében vannak *lokálisan stabilis* állapotok, ahol a görbe konvex. Hasonlóképpen ahhoz, ahogy egy komponens esetén (ld. 7.2. fejezet eleje) ilyenkor metastabilis túlhevített folyadék vagy túltelített gőz jöhet létre, kétkomponensű elegyekben is előfordulhat ilyen metastabilis állapot, amikor pl. nagy viszkozitású elegyekben a szételegyedés sokáig nem következik be. Ezeknek a metastabilis állapotoknak a tartománya a lokális konvexitás határait kijelölő inflexiós pont és az érintési pont között található.

A molekuláris kölcsönhatások összetételfüggése úgy is alakulhat, hogy az eltérések az ideális elegyekre számítható kémiai potenciáltól olyanok, hogy a viszonyok éppen fordítottak, mint ami a 7.20. és 7.21. ábrán látható. Ebben az esetben a hőmérséklet *csökkenésével* történik fázisszétválás a kritikus hőmérsékletnél kisebb hőmérsékleteken. Ilyen *felső kritikus elegyedési hőmérséklete* van pl. a fenol-víz rendszernek $68,8\text{ °C}$ hőmérsékleten, amely alatt szételegyedik. Van olyan kétkomponensű elegy is, amely csak egy véges hőmérséklettartományban elegyedik szét, és ennél kisebb hőmérsékleten is és nagyobb hőmérsékleten is korlátlanul elegyedik egymással a két komponens. Így viselkedik pl. légköri nyomásnál jóval nagyobb nyomáson (ahol a víz még folyékony) a víz-nikotin elegy, amelynek alsó kritikus elegyedési hőmérséklete 61 °C , a felső pedig 210 °C . Az említett három különböző kritikus elegyedési tulajdonságot mutató fázisdiagram-típust a 7.22. ábrán foglaltuk össze. Megjegyezzük, hogy az ábrán látható b) és c) típusú diagramok esetén

lehetséges ugyanezen diagramokba berajzolni a kétkomponensű elegyek folyadék-gőz egyensúlyi görbéit is, így egyetlen fázisdiagram tartalmazhatja a folyadék-folyadék és a folyadék-gőz fázisátváltásoknak megfelelő egyensúlyi görbéket.



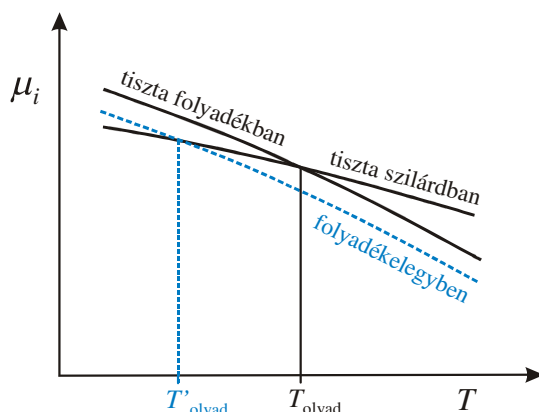
7.22. ábra. Korlátoltan elegyedő reális kétkomponensű elegyek x - T fázisdiagramjainak lehetséges típusai. Az a) diagram az alsó kritikus elegyedési hőmérséklettel, a b) diagram a felső kritikus elegyedési hőmérséklettel, a c) diagram az alsó és felső kritikus elegyedési hőmérséklettel is rendelkező elegyeket szemlélteti. A T_{cr} kritikus elegyedési hőmérsékletekhez behúzott szaggatott vonalon túl az elegyedés korlátlan, a görbék közötti fázismentes területre eső bruttó összetétel esetében pedig a szételegyedés a görbéken található összetételű két, egymással nem elegyedő folyadékfázist eredményez.

7.6.2. Folyadék-szilárd fázisdiagramok

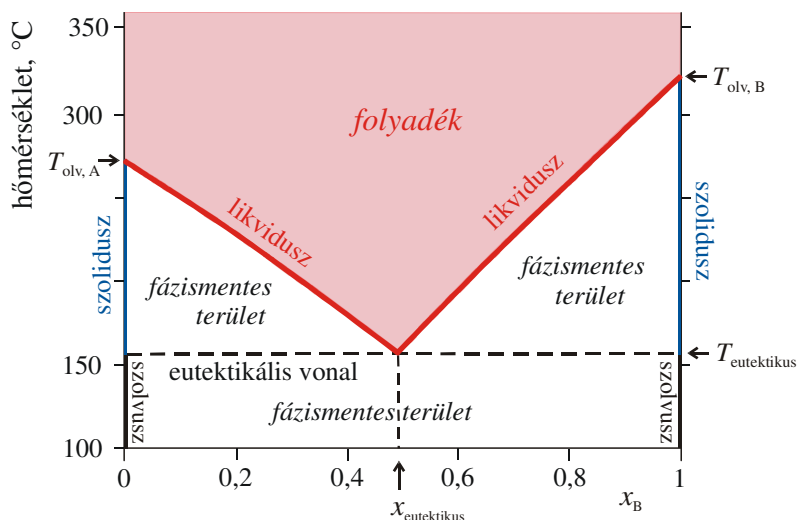
Ha egy kétkomponensű rendszer alkotóinak kristályszerkezete azok tiszta állapotában nagyon eltérő, akkor a két komponens szilárd fázisban gyakorlatilag akkor sem elegyedik egymással, ha folyadékfázisban az elegyedés köztük korlátlan. Ebbe az elegytípusba tartoznak pl. a vízben oldott sók és sok fémötvözet¹. Amikor a korlátlanul elegyedő folyadék hűtésekor elérjük annak fagyáspontját, akkor abból mindig valamelyik tiszta komponens kezd el kifagyni. A folyadékelegy fagyáspontja természetesen függ az összetételtől, amit a komponensek kémiai potenciáljai alapján kiszámíthatunk. Annyit számítás nélkül, kvalitatív megfontolások alapján is tudunk, hogy az egyik komponenst nagy koncentrációban tartalmazó elegyekben ennek a komponensnek a kémiai potenciálja kisebb lesz, mint a tiszta anyagban (ld. (6.85) egyenlet). A 7.5. ábra analógiájára vázlatosan lerajzolhatjuk a kémiai potenciál hőmérsékletfüggését a tiszta szilárd, a tiszta folyékony, és a folyékony elegyfázisban. A tiszta fázisbeli görbék lefutása megegyezik a 7.5. ábrán láthatóval, a folyadékelegyben pedig kisebb lesz a kémiai potenciál, mint a tiszta folyadékban. Ez a csökkenés annál nagyobb, minél kisebb az adott komponens móltörtje az elegyben. A 7.23. ábráról leolvashatjuk, hogy ennek megfelelően az elegy fagyáspontja is egyre csökken. Hasonló a helyzet a másik

¹ Ötvözetek nevezük az olvadékból előállított fémkeverékeket. Az ötvös szó az önt ige régebbi öt alakváltozatából keletkezett -s képzővel (mint pl. a szoros, tilos), v hang betoldásával. Az 'ötv' tő alapján alkották meg a nyelvújítás korában az ötvény és ötvöz szavakat. Ez utóbbi származéka, az ötvözet később kiszorította az ötvényt a használatból.

tiszta komponens és az abban gazdag elegy esetén is, azaz mindkét tiszta komponens elegybeli koncentrációjának csökkenésével a fagyáspont csökken.



7.23. ábra. A nagy koncentrációban előforduló komponens kémiai potenciálja a hőmérséklet függvényében a folyadékelegyenben, az abból kifagyó tiszta szilárd fázisban, valamint összehasonlításképpen a tiszta folyadékban. Az ábrán látszik, hogy a folyadékelegybéli kémiai potenciál alacsonyabb hőmérsékleten lesz kisebb a szilárd fázisbeli kémiai potenciálnál, mint a tiszta folyadékbeli kémiai potenciál. Ennek megfelelően alakulnak az olvadáspontok is.



7.24. ábra. Egymással szilárd fázisban nem, de folyadékfázisban korlátlanul elegyedő, eutektikumot képező kétkomponensű rendszer fázisdiagramja. Az adatok a bizmut (A) és a kadmium (B) termodinamikai tulajdonságait tükrözik vissza, ideális elegynek feltételezve a folyadékfázist. A valódi kadmium-bizmut fázisdiagram ettől csak igen kis mértékben tér el. A felső árnyalt terület a stabilis folyadékfázis tartománya, a fehér a fázismentes terület.

Az $x - T$ szilárd-folyadék fázisdiagram alakja ennek megfelelően visszatükrözi a tiszta anyagok felől az összetétellel a fázisdiagram belseje felé tartva a fagyáspont csökkenését. Azon a hőmérsékleten, ahol a két csökkenő görbe találkozik, a folyadékban mindkét komponens kémiai

potenciálja megegyezik a megfelelő tiszta komponens (tiszta) szilárd fázisbeli kémiai potenciáljával, ezért az összetétel tovább nem változik. Ennél az összetételnél és ezen a hőmérsékleten a maradék folyadékelegy megfagy, ezért abból egyszerre válnak ki mindkét komponens kristályai. A kivált szilárd fázis ilyenkor a két tiszta szilárd komponens mikrokristályainak elegye lesz. Ez a folyadékelegy van egyensúlyban a legkisebb hőmérsékleten a szilárd fázissal, így a megfelelő szilárd fázis olvadáspontja a legalacsonyabb. Emiatt az ilyen összetételű elegyet *eutektikus elegyek*¹, a megszilárdult fázist pedig *eutektikumnak* nevezzük.

Az egymással szilárd fázisban nem, de folyadékfázisban korlátlanul elegyedő, eutektikumot képező kétkomponensű rendszer fázisdiagramja a 7.24 ábrán látható. A diagramban három különböző fázist találhatunk. Ebből kettő a tiszta szilárd anyag, amelyik a diagram bal, illetve jobb szélén, az $x_B = 0$, illetve $x_B = 1$ összetételnél lévő függőleges vonal mentén található, a harmadik pedig a két likviduszgörbe (a fagyáspontgörbék) által határolt felső terület, amely a folyadékelegy stabilitási tartománya. A teljes diagramot megkonstruálhatjuk, ha ki tudjuk számítani a likviduszgörbéket leíró függvényt, amit az egyensúly eddig megismert feltételei alapján tehetünk meg. A likviduszgörbe annak a folyadéknak az összetételét mutatja, amely egyensúlyban van a megfelelő tiszta szilárd komponenssel, aminek a feltétele az, hogy a szilárd anyag kémiai potenciálja azonos ugyanezen komponens folyadékelegybeli kémiai potenciáljával. Írjuk fel ezt a feltételt a diagram bal oldalán szereplő A komponensre, ideális elegyet feltételezve:

$$\mu_{A,s}^*(T) = \mu_{A,l}(T, x_A) = \mu_{A,l}^*(T) + RT \ln x_A \quad (7.86)$$

Fejezzük ki ebből az x_A összetételi változó logaritmusát:

$$\ln x_A = \frac{\mu_{A,s}^*(T) - \mu_{A,l}^*(T)}{RT} = \frac{\Delta_{\text{olv}} g_A^*(T)}{RT} \quad (7.87)$$

A tiszta szilárd és tiszta folyadék kémiai potenciáljainak különbsége éppen az A anyag $\Delta_{\text{olv}} g_A^*(T)$ olvadási moláris szabadentalpiája az adott hőmérsékleten. Az összetétel hőmérsékletfüggéséhez így elegendő az olvadási szabadentalpia hőmérsékletfüggésének ismerete, amit célszerűen kifejezhetünk az ismert

$$\Delta_{\text{olv}} g_A^*(T) = \Delta_{\text{olv}} h_A^*(T) - T \Delta_{\text{olv}} s_A^*(T) \quad (7.88)$$

összefüggés segítségével. Használjuk fel, hogy a tiszta anyag olvadáspontján

$$\mu_{A,s}^*(T_{\text{olv},A}^*) - \mu_{A,l}^*(T_{\text{olv},A}^*) = \Delta_{\text{olv}} g_A^*(T_{\text{olv},A}^*) = 0 \quad , \quad (7.89)$$

¹ Az *eutektikus* szó görög eredetű; az *ev* = jól határozószóból és a *τηκω* = olvad igéből összerakott *ευτηκτος* [eutektosz] jelentése: jól olvadó.

mivel a szilárd anyagban és a folyadékban azonosak a kémiai potenciálok. Ennek alapján a $\Delta_{\text{olv}} s_A^*(T_{\text{olv},A}^*)$ olvadási entrópia kifejezhető a $\Delta_{\text{olv}} h_A^*(T_{\text{olv},A}^*)$ olvadási entalpiával:

$$\Delta_{\text{olv}} s_{A,s}^*(T_{\text{olv},A}^*) = \frac{\Delta_{\text{olv}} h_A^*(T_{\text{olv},A}^*)}{T_{\text{olv},A}^*} \quad (7.90)$$

Tegyük fel, hogy mind $\Delta_{\text{olv}} h_A^*$, mind $\Delta_{\text{olv}} s_A^*$ hőmérsékletfüggése elhanyagolhatóan kis mértékű $T_{\text{olv},A}^*$ és a folyadékelegy T hőmérséklete között. Ekkor $\Delta_{\text{olv}} g_A^*(T)$ helyébe beírhatjuk a

$$\Delta h_A^* - T \frac{\Delta_{\text{olv}} h_A^*}{T_{\text{olv},A}^*} = \Delta h_A^* \left(1 - \frac{T}{T_{\text{olv},A}^*} \right) \quad (7.91)$$

kifejezést. Helyettesítsük be ezt a (7.87) egyenletbe:

$$\ln x_A = \frac{1}{RT} \Delta h_A^* \left(1 - \frac{T}{T_{\text{olv},A}^*} \right) = - \frac{\Delta h_A^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{olv},A}^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (7.92)$$

Ebből már könnyen kifejezhetjük a tiszta szilárd A anyaggal egyensúlyban lévő elegy összetételét T hőmérsékleten:

$$x_A = e^{- \frac{\Delta h_A^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{olv},A}^*} - \frac{1}{T} \right)} \quad (7.93)$$

Mivel ennek származtatása során sehol nem használtuk ki, hogy az alkalmazott összefüggések csak az A komponensre vonatkoztak volna, ezért hasonlóképpen juthatunk a tiszta szilárd B anyaggal egyensúlyban lévő elegy összetételéhez is T hőmérsékleten:

$$x_B = e^{- \frac{\Delta h_B^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{olv},B}^*} - \frac{1}{T} \right)} \quad (7.94)$$

A 7.24 ábrán látható fázisdiagramot a fenti két összefüggés használatával számítottuk ki, a képletekbe a bizmut 271,4 °C olvadáspontján mért 11,30 kJ/mol olvadási entalpiát, illetve a kadmium 321,07 °C olvadáspontján mért 6,19 kJ/mol olvadási entalpiát behelyettesítve. Az így számított fázisdiagram csak elhanyagolható mértékben különbözik a valódi Cd-Bi fázisdiagramtól.

Érdeemes megjegyezni, hogy a hőmérséklettől függő oldhatóságra kapott fenti kifejezések *nem tartalmazzák* a másik komponens (az „oldószer”) semmilyen adatát sem. Ez azt jelenti, hogy ha valamely anyag ideális elegyet képez több különböző anyaggal is, akkor az oldhatóság azokban azonos hőmérsékleten azonos lesz. (Ez a molekuláris háttér ismeretében érthető is: ha az oldószer molekuláival az oldott molekuláknak ugyanolyan a kölcsönhatásuk, mint saját molekuláikkal – ekkor képződik ideális elegy –, akkor az elegytulajdonságok szempontjából mindegy, hogy mi az a másik molekula.)

A 7.24 ábrán látható fázisdiagram fázisairól a következőket mondhatjuk. A likviduszgörbék fölötti területen egyetlen fázis van, ennek megfelelően – állandó nyomáson – a maradék szabadsági fokok száma 2, azaz az összetételt és a hőmérsékletet függetlenül változtatva mozoghatunk az egyfázisú területen. A terület határán, a likviduszgörbéken két fázis van együtt, a kétkomponensű folyadékelegy és az egyik tiszta szilárd anyag, így a szabadsági fokok száma már csak 1, ennek megfelelően az egyensúlyi kétfázisú rendszerekben vagy csak az összetételt, vagy csak a hőmérsékletet választhatjuk meg szabadon. Ahol a két likviduszgörbe találkozik, ott egyszerre 3 fázis van jelen: a folyadékelegy, és mindkét tiszta szilárd anyag, amelyek egymással nem elegyednek, ezért külön szilárd fázist alkotnak. Ez tehát egy „hármaspont” jellegű, zérus szabadsági fokú hely a fázisdiagramban, így a három fázis együtt csak egyetlen összetételnél – az *eutektikus összetétel*nél, és egyetlen hőmérsékleten, az *eutektikus hőmérséklet*en fordulhat elő. A fázisdiagram többi helyén nem találunk stabilis fázisokat, ezért azok *fázismentes területek*. Ezek összefüggően kitöltik a likviduszgörbék alatti egész területet, beleértve annak az eutektikus hőmérséklet alatti részét is. Következésképpen az eutektikus hőmérsékleten behúzott vízszintes szaggatott vonal – az ún. *eutektikális vonal* – nem jelöl ki olyan helyet, ahol valamely fázis egyensúlyban lenne egy másikkal, csak összeköti a három egyensúlyi fázis összetételét. Ennek ellenére általában behúzzák ezt a vonalat is a fázisdiagramokban, mivel ún. *szöveteket* vagy *textúrákat* választ el egymástól. A fölötté lévő fázismentes területeken folyadék és tiszta szilárd anyag (csak egyféle kristály) található, míg az alatta lévő fázismentes területen ún. *keverékkristály*, amelyben a két komponens apró kristálykái (mikrokristályok) különíthetők el. Ha az eutektikális alatti területre úgy jutottunk el, hogy éppen az eutektikus összetételű folyadékot hűtöttük, akkor csak az A és B komponensek mikrokristályos keveréke fagy ki az eutektikus hőmérsékleten. Ha ettől különböző összetételű folyadékot hűtöttünk, akkor abból először – az összetételtől függően – vagy tiszta A, vagy tiszta B anyag vált ki, amíg az összetétel el nem érte az eutektikus összetételt. Ezt követően A és B vegyes mikrokristályai váltak ki. Az így keletkezett szilárd anyagban valamelyik komponens nagyobb méretű kristályai mellett fordul elő a két komponens mikrokristályainak keveréke. Az eredmény az eutektikális vonal alatt így mindenképpen az A komponens és a B komponens kristályainak elegye, míg az eutektikális vonal feletti hőmérsékleten a szilárd fázis vagy csak az A, vagy csak a B komponens kristályait tartalmazza.

Ha közelebbről megvizsgáljuk az eutektikus hőmérsékleten kiváló, eutektikus összetételű szilárd anyagot, azt tapasztaljuk, hogy abban az A és B komponens aránya meghatározott, az eutektikus összetételnek megfelelő. Ezt kifejezhetjük egy olyan „reakcióegyenlettel” is, amely az alábbi alakú:



Ebben a „reakcióegyenletben” a bal oldalon a meghatározott eutektikus összetételű folyadékelegy, a jobb oldalon pedig a két különböző szilárd fázis szerepel, amit egyszerűsített jelöléssel az alábbi alakban szokás írni:

$$\text{olvadék} = \text{szilárd}_1 + \text{szilárd}_2 \quad (7.96)$$

Ezt a reakciót nevezik *eutektikus reakciónak* a fázisdiagramok jellemzése során. Hasonló háromfázisú reakciókkal a későbbiekben még találkozunk.

Az eutektikus hőmérsékletet egyszerűen kiszámíthatjuk a két komponens olvadásának termodinamikai adataiból. Ehhez csak azt kell figyelembe venni, hogy ezen a hőmérsékleten a két likviduszgörbe éppen találkozik, azaz az A anyagban gazdagabb olvadék x_A és a B anyagban gazdagabb olvadék x_B móltörtjének összege éppen egyet ad. Ennek megfelelően a fenti eredményket felhasználva az eutektikus hőmérsékletet kiszámíthatjuk az

$$e^{-\frac{\Delta h_A^*}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right)} + e^{-\frac{\Delta h_B^*}{R} \left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T} \right)} = 1 \quad (7.97)$$

egyenlet megoldásával.

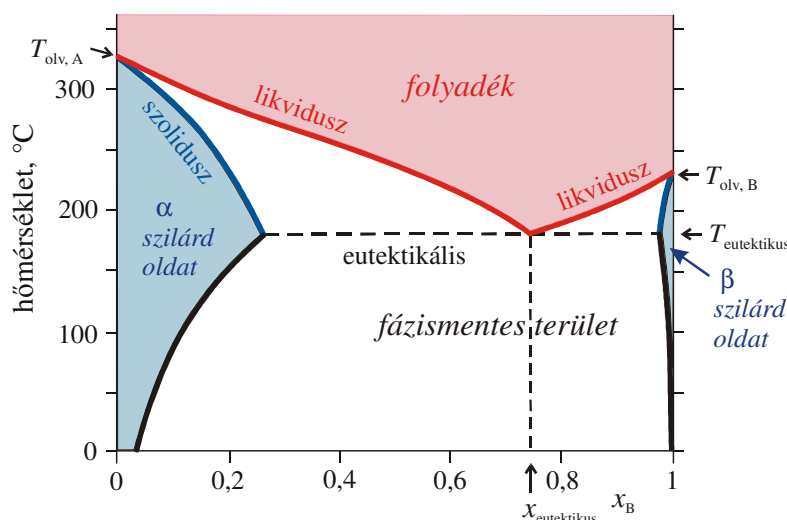
Emlékeztetünk itt arra, hogy számításaink során felhasználtunk két egyszerűsítő feltételt: a folyadékelegyeket ideálisnak tekintettük, az olvadási entalpiát pedig hőmérsékletfüggetlennek. A számítások reális elegyekre és az olvadási entalpia hőmérsékletfüggését figyelembe véve is elvégezhetők, ha a (7.87) egyenletet átírjuk

$$\ln f_A x_A = \frac{\Delta_{olv} g_A^*(T)}{RT} \quad (7.98)$$

alakba, és abba az összetételtől és hőmérséklettől függő f_A relatív aktivitási tényezőt, valamint a hőmérsékletfüggő $\Delta_{olv} g_A^*(T)$ olvadási entalpiát írjuk. Ezeket vagy részletes termodinamikai mérések eredményeiből, vagy az adott elegy fundamentális egyenletének ismeretében határozhatjuk meg.

Két korlátozottan elegyedő anyag szilárd fázisban kis mértékben elegyedhet is. A 7.24 ábrán látható fázisdiagramhoz képest ez abban nyilvánul meg, hogy a szoliduszgörbe nem pontosan az $x_B = 0$, illetve $x_B = 1$ összetételnél lévő függőleges vonal mentén található, hanem „beljebb” húzódik a fázisdiagram közepe felé, helyet hagyva mindkét oldalon a szilárd fázisú korlátozott elegyedés tartományának. A metallurgiában, ahol a két komponens fém, illetve a kőzetanban, ahol a két komponens valamely kőzetalkotó vegyület, az A-ban dús szilárd elegyet általában *α -kristálynak*, a B-ben dús szilárd elegyet *β -kristálynak* nevezik. Az α -kristály szerkezete megegyezik a tiszta A anyag kristályszerkezetével, a β -kristály szerkezete pedig a tiszta B anyag szerkezetével, a másik anyag részecskéi vagy a rácspontokba, vagy azok közé épülnek be kisebb-nagyobb

mértékben. Az ennek megfelelően viselkedő kétkomponensű elegy fázisdiagramját a 7.25. ábrán szemléltetjük.



7.25. ábra. Egymással folyadékfázisban korlátlanul, szilárd fázisban korlátozottan elegyedő, eutektikumot képező kétkomponensű rendszer fázisdiagramja. Az ábrán az ólom (A) és az ón (B) fázisdiagramja látható. Az árnyalt területek a stabilis fázisok (folyadék, ólomban gazdagabb α szilárd oldat és ónban gazdagabb β szilárd oldat) tartományát jelölik, a fehér a fázismentes területet. A diagramban nem jól látható, de fontos tulajdonság, hogy $13\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet alatt a β szilárd oldat már nem, csak a tiszta ón a stabilis.

Ebben a fázisdiagramban is három különböző fázist találhatunk: a folyadékelegyet, az α szilárd oldatot és a β szilárd oldatot. (Szokás ezeket röviden α fázisnak és β fázisnak is nevezni.) Itt már nemcsak a folyadék, hanem a szilárd fázisok összetétele is változhat a fázisdiagramban látható stabilitási tartományokon belül, ezért a likviduszgörbék alatti fázismentes terület kisebb kiterjedésű, mint a 7.24 ábrán. Az olvadékot a vele egyensúlyban lévő szilárd fázissal összekötő izotermák (a konódák) a hőmérséklet változásával változó összetételű szilárd oldatokat jelölnek ki. Itt is eutektikus hőmérsékletet találunk annál az összetételnél, ahol az α fázissal egyensúlyt tartó folyadék összetétele megegyezik a β fázissal egyensúlyt tartó folyadék összetételével. Az eutektikus összetételnél kifagyó szilárd fázisban ebben az esetben az eutektikus hőmérsékleten megszilárduló α szilárd oldat és β szilárd oldat mikrokristályos elegye található az eutektikus reakciónak megfelelő arányban.

A fentiek alapján az egyensúlyi hőmérséklet és koncentráció számításához nem elegendő az egyik tiszta anyag kémiai potenciáljának és ugyanezen komponens folyadékelegybéli kémiai potenciáljának figyelembe vétele, ehelyett az egymással egyensúlyt tartó folyékony és szilárd oldatban kell azonosnak lenni mindkét komponens kémiai potenciáljának. Korábbi ismereteink alapján (ld. 4.1. táblázat) tudjuk, hogy az egyensúly feltétele állandó nyomáson és hőmérsékleten a szabadentalpia minimuma, illetve intenzív állapotjellemzés esetében a moláris szabadentalpia

minimuma. Ezt a módszert teljesen általánosan használhatjuk a fázisok és a komponensek tetszőleges száma esetén. Könnyen beláthatjuk azt is, hogy ez a feltétel egyúttal a komponensek kémiai potenciáljainak azonosságát is eredményezi az egyensúlyban lévő fázisokban.

Tekintsük ehhez egy F fázisból és K komponensből álló rendszer $G(T, P, \mathbf{n}^{\varphi_1}, \mathbf{n}^{\varphi_2}, \dots, \mathbf{n}^{\varphi_K})$ szabadentalpiafüggvényét, ahol az \mathbf{n}^{φ_j} anyagmennyiség-vektorok a j -edik fázis összetételét adják meg. A G függvény minimumának feltétele teljes differenciáljának zérus értéke. Mivel állandó hőmérsékleten ($dT = 0$) és állandó nyomáson ($dP = 0$) vizsgáljuk az egyensúly feltételét, ezért a teljes differenciálban csak az összetételtől függő tagok maradnak meg:

$$dG = \sum_{\varphi_j=1}^F \sum_{i=1}^K \mu_i^{\varphi_j} dn_i^{\varphi_j} = 0 \quad (7.99)$$

Ez a többkomponensű, többfázisú izoterm-izobár egyensúlyok általános feltétele. Írjuk fel ezt a feltételi egyenletet kétkomponensű rendszerekre:

$$\mu_A^\alpha dn_A^\alpha + \mu_B^\alpha dn_B^\alpha + \mu_A^\beta dn_A^\beta + \mu_B^\beta dn_B^\beta = 0 \quad (7.100)$$

Használjuk fel, hogy a kétfázisú rendszer zárt, azaz

$$dn_A^\alpha = -dn_A^\beta \quad \text{és} \quad dn_B^\alpha = -dn_B^\beta \quad (7.101)$$

Ezt a feltételt az előző egyenletbe beírva a

$$(\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta) dn_A^\alpha + (\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B^\alpha = 0 \quad (7.102)$$

összefüggéshez jutunk. Mivel dn_A^α és dn_B^α egymástól független és egyik sem zérus, ezért a teljes rendszer szabadentalpiájának minimumánál fennáll a

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{és} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (7.103)$$

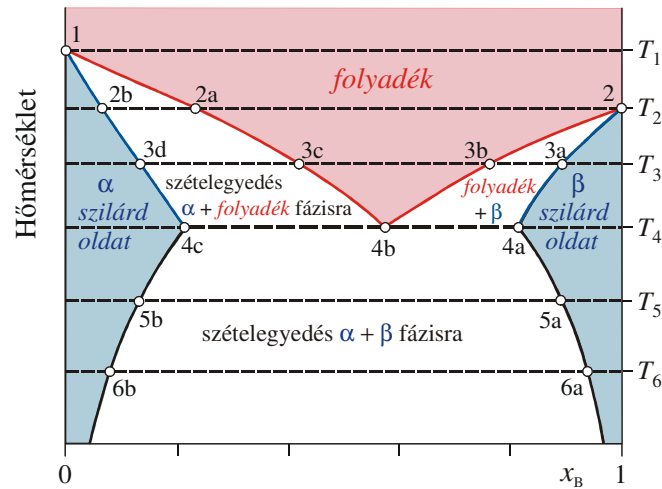
egyenlőség. Többkomponensű rendszerek fázisegyensúlyai esetén ezért alkalmazhatjuk a fázis-egyensúlyok kritériumaként a szabadentalpia függvény minimumát.

Intenzív állapotjellemzés esetén természetesen célszerű az egész rendszer összmólszámával elosztott moláris szabadentalpia használata. Ha az egyes fázisok moláris szabadentalpiáját a hőmérséklet függvényében akarjuk nyomunkövetni, akkor az ismert

$$\left(\frac{dg}{dT} \right)_{P,x} = -s \quad (7.104)$$

összefüggés alapján azt mondhatjuk, hogy a hőmérséklet csökkenésével a moláris szabadentalpia mindig növekszik. Mivel a folyadék entrópiája mindig nagyobb, mint azonos összetételű szilárd anyagé, ezért a hőmérséklet csökkenésével a folyadék szabadentalpiája nagyobb mértékben nő, mint a megfelelő szilárd anyagé, azaz a folyadék szabadentalpia – összetétel függvénye fölfele

tolódik el a szilárd anyagokéhoz képest. Vizsgáljuk meg ezt a változást a 7.25. ábrához hasonló vázlatos fázisdiagramon.



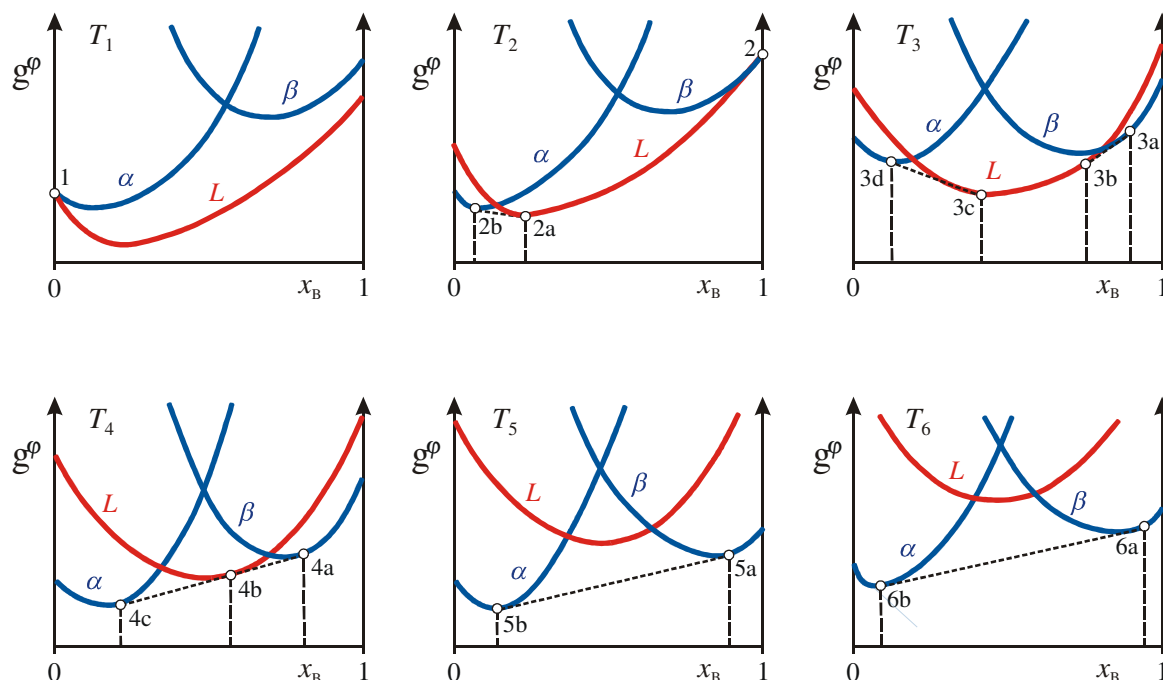
7.26. ábra. Egymással folyadékfázisban korlátlanul, szilárd fázisban korlátozottan elegyedő, eutektikumot képező kétkomponensű rendszer vázlatos fázisdiagramja. Ha az átlagos összetétel a középső fehér (nem árnyalt) területre esik, akkor a kétkomponensű rendszer szételegyedik a feltüntetett fázisokra. A diagramon bejelölt T_1 ... T_6 hőmérsékletekhez tartozó moláris szabadentalpia görbék a 7.27. ábrán láthatók.

A 7.26. ábrán hat különböző hőmérsékleten szaggatott vonallal kihúzva látható egy-egy izoterma, amelyeknek a fázismentes területen található szakaszai konódaaként összekötik az adott hőmérsékleten stabilis fázisok összetételének megfelelő „csomópontokat” (nóduszokat). A 7.27. ábra ugyanezen hőmérsékleteken a különböző fázisok moláris szabadentalpiáját mutatja az összetétel függvényében. Ez utóbbi ábráról a következőket állapíthatjuk meg.

T_1 hőmérsékleten megszilárdul az addig olvadékként stabilis A komponens (1), ami azért következhet be, mert a belőle kiváló kristály (α fázis) moláris szabadentalpiája azonos a folyadékfáziséval. Mivel ez az egyezés ezen a hőmérsékleten csak a tiszta A anyagra teljesül, ezért ezen a hőmérsékleten csak a tiszta A anyag fagyhat ki.

A T_1 -nél kisebb T_2 hőmérsékleten már a 2b pontnak megfelelő összetételű szilárd fázis az, ami egyensúlyban van a 2a pontnak megfelelő összetételű olvadékkal, mivel ezen a hőmérsékleten a 2a és 2b pontnak megfelelő összetételek között mind az α fázis, mind a folyadékelegy moláris szabadentalpiája nagyobb, mint a 2a és 2b pontnak megfelelő összetételű folyadék, illetve szilárd anyag moláris szabadentalpiáinak a megfelelő móltörtekkel súlyozott összege – azaz a két fázis „keverékének” moláris szabadentalpiája. (Vegyük észre, hogy a súlyozott összeg számítása éppen a korábban megismert emelőszabály egy újabb alkalmazása.) Mivel a T_2 hőmérséklet egyúttal a B komponens olvadáspontja is, ezért természetesen a tiszta B komponens is ezen a hőmérsékleten szilárdulhat meg. Ennek megfelelően a 7.27. ábrán azt láthatjuk, hogy a 2-vel jelölt pontban

megegyezik a folyadékfázis moláris szabadentalpiája a β fáziséval, ami ezúttal összetételét tekintve tisztán a B komponensből áll.



7.27. ábra. Egymással folyadékfázisban korlátlanul, szilárd fázisban korlátozottan elegyedő, eutektikumot képező kétkomponensű rendszer fázisainak g^ϕ moláris szabadentalpiája a 7.26. ábrán bejelölt T_1 ... T_6 hőmérsékleteken. A fázisok azonosítói (α , β és L = folyadék) a megfelelő görbékre írva láthatók.

A T_2 -nél kisebb T_3 hőmérsékleten mind az A-ban gazdagabb, mind a B-ben gazdagabb tartományban előfordul olyan összetétel-tartomány, amelyben sem az ilyen összetételű folyadék, sem az ilyen összetételű szilárd oldat nem stabilis. Ennek megfelelően a 3d és 3c pontok közötti összetételeknél csak a 3d összetételű α fázis és a 3c összetételű folyadékkelegy, a 3b és 3a pontok közötti összetételeknél pedig csak a 3a összetételű β fázis és a 3b összetételű folyadékkelegy stabilis, amelyeknek megfelelő mennyisége éppen kiadja a fázismentes tartományban található bruttó összetételt.

A T_4 hőmérsékleten mindhárom fázis moláris szabadentalpiájának közös érintője van. Ez azt jelenti, hogy a fázismentes terület 4b-től balra eső oldalán, a 4c és 4b bruttó összetétel között a 4c összetételű α fázisból és a 4b eutektikus összetételű fázisból állhat a kétkomponensű rendszer, míg a fázismentes terület 4b-től jobbra eső oldalán, a 4b és 4a bruttó összetétel között a 4a összetételű β fázisból és a 4b eutektikus összetételű fázisból. A 4b eutektikus összetételű fázis lehet akár folyadékkelegy, akár α és β fázisok mikrokristályait tartalmazó szilárd eutektikum, vagy mindkettő – azaz T_4 hőmérsékleten egyszerre három fázis lehet együtt. (Ez a pont a 7.26. ábrán látható fázisdiagram egyetlen „háromspontja”.)

A T_4 -nél kisebb T_5 hőmérsékleten a folyadékkelegy moláris szabadentalpiája már minden összetételnél nagyobb, mint a szilárd α és β fázisé, vagy közös érintőjük mentén a belőlük kialakuló keverékek moláris szabadentalpiája. Ennek következményeképpen folyadékfázis ezen a hőmérsékleten már nem fordulhat elő, az 5b-től balra eső területen csak az α fázis, az 5a-tól jobbra eső területen pedig csak a β fázis stabilis. Az 5b és 5a pontok közé – a fázismentes területre – eső bruttó összetétel esetén a kétkomponensű rendszer az α és β kristályok keveréke, ún. *keverékkristály*. A T_5 -nél kisebb T_6 hőmérsékleten a helyzet ettől csak annyiban különbözik, hogy az α és β szilárd oldatok stabilitási tartománya szűkül, amit abból láthatunk, hogy közös érintőjük nagyobb területre, a 6b és 6a pontok közé terjed ki, így ebben a tartományban található keverékkristályokat.

Ha adott kétkomponensű elegendően pontosan ismerjük a moláris szabadentalpia hőmérséklet-függését – amihez a (7.99) egyenlet szerint a komponensek kémiai potenciál-függvényeit kell ismernünk minden egyes fázisban – akkor a 7.27. ábrán láthatóhoz hasonló moláris szabadentalpiákat ki tudjuk számítani. Ezek alapján már csak a közös érintők érintési pontját kell megkeresnünk, amelyek az adott hőmérsékleten megadják a kétfázisú (esetleg háromfázisú) egyensúlyokhoz tartozó összetételeket. Ezeket a számításokat az eddig tárgyaltaknál bonyolultabb fázisdiagramok esetén is el tudjuk végezni. A termodinamikai számításokat a továbbiakban nem részletezzük, bonyolultabb fázisdiagramok közül csak bemutatunk itt néhány fontosabb típust.

A fázisdiagramokat természetesen a megfelelő kétkomponensű rendszerek egyensúlyi hőmérsékletének és összetételének kísérleti meghatározása alapján is megrajzolhatjuk. A gyakorlatban sokszor ez az egyszerűbb módszer, ezért legtöbb kétkomponensű fázisdiagram ilyen kísérletek alapján ismert. Több kísérleti lehetőség is kínálkozik a megfelelő mérések elvégzésére, amelyek közül az egyik legegyszerűbben kivitelezhető az ún. *lehülési görbék* megfigyelése. A módszer részleteiről a fejezet végén, a kidolgozott feladatok egyikében olvashatunk.

Érdemes megemlíteni még a 7.26. ábrán látható fázisdiagram szerint viselkedő elegyeknek egy érdekes tulajdonságát. Tegyük fel, hogy a 3b pontig hűtöttük le a megfelelő összetételű folyadék-elegyet. További hűtés során belőle először pontosan a 3a összetételnek megfelelő elegy fagy ki, miután az ennek következtében a B komponensben egyre szegényedő folyadékfázis összetétele fokozatosan eltolódik a 3b – 4b vonal mentén balra. Közben természetesen az abból kiváló szilárd β kristályok összetétele is balra tolódik a 3a – 4a vonal mentén. Állandó hűtés mellett végül a 4a pontban a teljes rendszer megszilárdul. A szilárd fázis megjelenésekor a 3b-nek megfelelő összetételű elegyből először a 3a-nak megfelelő összetételű kristályok válnak ki, amiknek felületére azután az A komponensben egyre gazdagabb rétegek rakódnak. Ezek a különböző összetételű szilárd rétegek – amint az a fázisdiagramról leolvasható – egészen a 4a pontig stabilisak lehetnek. Amint azonban a hűtés miatt a hőmérséklet lecsökken T_4 alá, az A-ban leggazdagabb rétegek (vagy

egész kristályzemcsék) fokozatosan elveszítik stabilitásukat, mert összetételük a hőmérséklet csökkenése miatt a fázismentes tartományba esik. T_6 hőmérsékleten pl. az A-ban gazdagabb stabilis β kristály összetétele már nem lehet a 6a ponttól balra. Ez azt is jelenti, hogy a stabilitás csak akkor marad fenn, ha a korábban kivált, A-ban gazdag β kristályok, vagy a nagyobb kristályok A-ban gazdag felületi rétegei részben átalakulnak a 6b pontnak megfelelő összetételű α kristályokká. Ehhez természetesen az összetételüknek is meg kell változni, ami anyagtranszportot, jelen esetben szilárd fázisú diffúziót igényel. Mivel a szilárd fázisú diffúzió általában több nagyságrenddel lassúbb folyamat, mint a folyadékbeli diffúzió, ezért ez az egyensúly csak igen lassan alakulhat ki. A szilárd fázis átkristályosodásával ilyen módon keletkező α kristályokat *másodlagos kristályoknak* is szokás nevezni. Ez az elnevezés azonban pusztán keletkezésük történetére utal, mivel sem termodinamikai, sem szerkezeti különbség nincs az *elsődleges* (a folyadékfázisból a T_4 hőmérséklet felett tisztán kivált), *eutektikus* (a folyadékfázisból T_4 hőmérsékleten keverékkristály formájában kivált) és *másodlagos* (a szilárd fázisból átkristályosodással keletkezett) szilárd oldatok között.

Az eddig tárgyalt eseteken túlmenően gyakran előfordul az is, hogy a két komponens mind az A-ban gazdag, mind a B-ben gazdag összetétel körül elég széles tartományban jó közelítéssel ideális elegyként viselkedik egészen addig, amíg egy vegyületet nem alkotnak. (A fázisdiagramnak ezek a részei emlékeztetnek az ideális elegy 7.18. ábrán látható szilárd-folyadék fázisdiagramjára.) Ez a vegyület szilárd fázisban már nem elegyedik az egyik komponenssel. A 7.28. a) ábrán példaképpen olyan vázlatos fázisdiagram látható, amelyen a T_P hőmérsékleten túlnyomórészt az A_2B_3 összetételű vegyületet tartalmazó szilárd oldat válik ki az L olvadék és az α szilárd oldat reakciójának eredményeként. Ezt *peritektikus reakciónak*¹ nevezzük, és a következő általános alakban írhatjuk fel:



Az ábrán a szilárd₁ az α fázis, a szilárd₂ pedig a β fázis. Ha a P-vel jelölt pontnál kisebb B tartalmú L folyadékot (az ábrán P-től balra) hűtünk, akkor abból a likvidusz (T_A -b- T_B vonal) elérésekor elkezd kiválni az izotermális konódával a szoliduszon (T_A -a vonal) kijelölt összetételű α fázis. Amint további hűtés hatására az L folyadék összetétele a kristályosodás során A-ban fokozatosan szegényedve eléri a b-vel jelölt pontot (a hőmérséklet pedig a T_P értéket), lezajlik a peritektikus reakció, és a korábban kivált α szilárd oldat is, valamint a folyadék is teljesen elfogy, és átalakul a P pontnak megfelelő összetételű β szilárd oldattá. Ha a P pont alatt a fázishatárt jelentő vonal függőleges lenne, vagy balra toldna a hőmérséklet csökkenésével, akkor további hűtésre az összetétel változatlan lenne. Az ábrán azonban úgy alakulnak az aktivitások az összetétel

¹ A peritektikus szó az eutektikus mintájára keletkezett. Előtagja a „körül” jelentésű görög *περι* [peri] prepozíció, utótagja pedig a *τηκω* = olvad igéből származik. A szó arra utal, hogy a két szilárd fázissal egyensúlyban lévő olvadék összetétele nem a szilárd fázisok összetétele között, hanem azokon kívül („körülöttük”) helyezkedik el.

változásával, hogy további hűtés hatására ismét kiválik valamennyi α fázis a β fázisból. Ha a P és a b pontoknak megfelelő összetételek közötti összetételű folyadék az, amit elkezdünk hűteni, akkor az összes különbség az, hogy a peritektikus reakció lejátszódása után még marad folyadék, aminek összetétele további hűtésekor a $b-T_B$ vonal mentén változik, miközben belőle a $P-T_B$ vonal mentén a megfelelő konóda által kitűzött összetételű β szilárd oldat válik ki. Ez utóbbi történik akkor is, ha a b-vel jelölt pontnál nagyobb B-tartalmú olvadékot hűtünk. A T_B hőmérsékleten behúzott a-P-b szakaszt (az ábrán szaggatott) *peritektikálisnak* nevezik. Ez a vonal szintén csak szövetelemeket és nem fázisokat választ el, hasonlóan az eutektikálishoz. Peritektikus reakció lép fel pl. az Al–Ti, az Fe–C ötvözetekben, továbbá víztartalmú sókristályokat képző só-víz elegyekben.

Kétkomponensű, korlátoltan elegyedő rendszerekben gyakori az az eset is, hogy a nem-ideális viselkedést eredményező A – B kölcsönhatás olyan mértékben meghaladja mind az A – A, mind a B – B kölcsönhatás mértékét, hogy a szilárd fázisban korlátozottan elegyedő két komponens egymással stabilis vegyületet képez, de ez a vegyület szilárd fázisban csak igen kis mértékben, vagy egyáltalán nem elegyedik egyik tiszta komponenssel sem. Ez a szokásos értelemben is kémiai reakció, mert a reakcióegyenletben szereplő sztöchiometriai együtthatók kis egész számok (pl. AB, AB₂, A₂B, A₃B₂, stb.), és a komponensek a folyadékból közvetlenül kristályosodhatnak a szilárd fázisba:



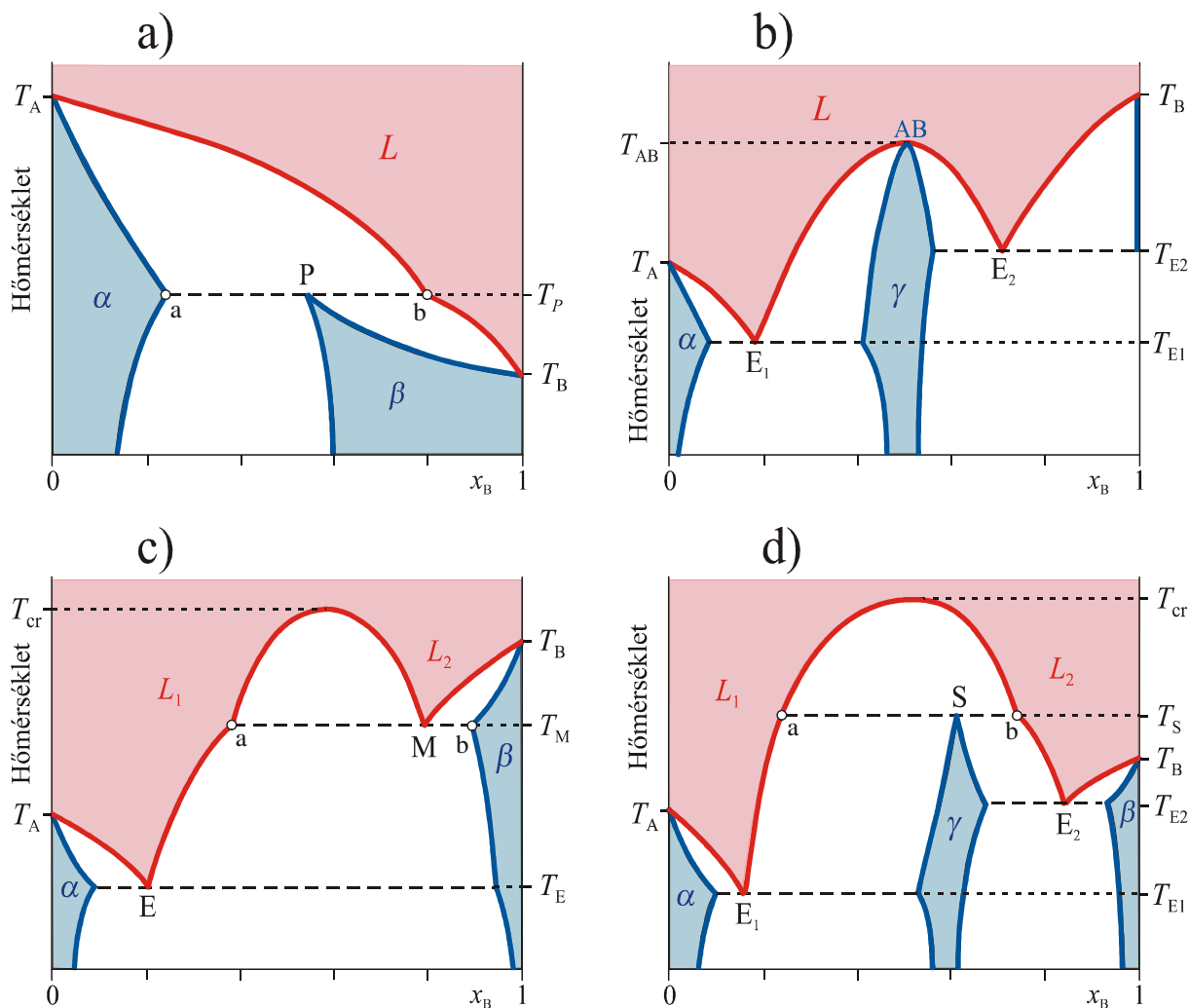
Ebben a „reakcióegyenletben” a bal oldalon a folyadékelegy, a jobb oldalon pedig a szilárd fázisú vegyület szerepel. Egyszerűsített jelöléssel szokás ezt is az alábbi alakban írni:



Ez az írásmód kifejezi azt, hogy az $n : m$ összetételaránynak megfelelő folyadék változatlan összetétellel fagy ki, illetve az ilyen összetételű szilárd fázis változatlan összetétellel olvad meg. Szokás ezt „kongruens kifagyásnak” is nevezni. Mivel ebben az esetben azonos a két fázis összetétele, miközben a vegyület összetételétől kissé különböző összetételeknél ez már nem áll fenn, belátható, hogy a likviduszgörbének is és a szoliduszgörbének is extrémumon kell áthaladni, azaz a vegyület összetételénél azok érintője mindig vízszintes. (Ld. a 7.4. alfejezetben leírt termodinamikai érveket.)

Vegyületképződést mutató fázisdiagramok között találhatunk olyanokat, amelyekben a vegyület (szilárd fázisban) egyáltalán nem elegyedik az azt alkotó komponensekkel (ilyenkor a vegyület összetételének megfelelő fázis egy függőleges vonal), de olyanokat is, ahol a szilárd vegyület képes oldani valamennyi A és B komponenset is (ilyenkor a vegyület összetételének megfelelő fázis stabilitási tartománya kiterjed a vegyület összetételétől jobbra, illetve balra is). A tiszta szilárd A és B komponens azonban általában nem képes a vegyület oldására, mivel az „nem fér be” azok kristályrácsába. Így ha a tiszta szilárd anyagokhoz közeli összetételeknél megjelenik

egy α , illetve β fázis, akkor az előbbiben az A anyag a B komponenst, utóbbiban pedig a B anyag az A komponenst oldja.



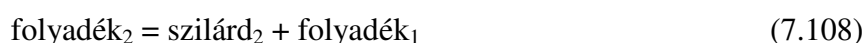
7.28. ábra. Szilárd fázisban korlátozottan elegyedő kétkomponensű rendszerek néhány további fázisdiagram típusa. Az árnyalt területek a stabilis fázisok tartományát jelölik, a fehér a fázismentes területet. a) A két komponens folyadékfázisban korlátlanul elegyednek, és a P-vel jelölt pontban peritektikus reakció játszódik le. b) A két komponens AB összetételű vegyületet alkot, amely szilárd fázisban a két komponenst korlátoltan oldja (γ). Az A komponens szilárd fázisban korlátoltan oldja a B-t (α), de a B nem oldja az A-t. Mind az α fázis a γ -val, mind a γ a tiszta B komponenssel eutektikumot alkot. c) A két komponens folyadékfázisban is korlátoltan elegyednek, és az M-mel jelölt pontban monotektikus reakció játszódik le, az E-vel jelölt pontban pedig eutektikum válik ki. d) A két komponens folyadékfázisban is korlátoltan elegyednek, és az S-sel jelölt pontban szintektikus reakció zajlik. Az E_1 és E_2 pontban eutektikum válik ki.

A 7.28. b) ábrán példaképpen olyan vázlatos fázisdiagram látható, amelyben az AB összetételű vegyület szilárd fázisban mind az A, mind a B anyagot oldja. Az A komponens képes véges kis mennyiségű B komponens oldására szilárd fázisban is, így az α fázis stabilitási tartománya

megjelenik a diagramban, a B komponens azonban nem elegendik az A-val, így β szilárd oldat nem jelenik meg, a szoliduszgörbe a jobb szélen függőleges egyenes.

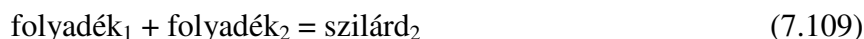
Az is előfordul, hogy a két komponens nemcsak szilárd, hanem folyadékfázisban sem elegendik korlátlanul. Ez az eset látható a 7.28. c) és d) ábrán, ahol a T_{cr} kritikus hőmérséklet alatt a folyadékfázis szételegyedik. A kettő között az a fő különbség, hogy amíg a c) diagramon csak α , illetve β szilárd oldatok válhatnak ki a folyadékfázisból, addig a d) diagramon ezek mellett létezik egy szilárd fázisú, A_2B_3 összetételű vegyület is, amely a tiszta komponensekkel alkotott γ szilárd oldat formájában válhat ki az egymással nem elegendő L_1 és L_2 folyadékokból.

A c) diagram M-mel jelölt pontjában *monotektikus reakció*¹ játszódik le, amelynek általános alakban írt reakcióegyenlete a következő:



Az ábrán a szilárd₂ a β fázis, a két folyadék pedig az L_1 és L_2 fázis. A monotektikus reakcióban az M pontnak megfelelő összetételű L_2 folyadékból hűtés hatására a b-vel jelölt összetételű β fázis és az a-vel jelölt összetételű L_1 folyadék keletkezik egészen addig, amíg az L_2 folyadék el nem fogy. További hűtés hatására a megmaradt L_1 folyadék eljut az E-vel jelölt eutektikus összetételhez, ahol a már ismert eutektikus reakció lejátszódásával szilárdul meg. A T_M hőmérsékleten behúzott a-M-b szakaszt (az ábrán szaggatott) *monotektikálisnak* nevezik.

A d) diagram S-sel jelölt pontja a *szintektikus reakció*² szilárd termékét mutatja. A szintektikus reakció általános alakban írt reakcióegyenlete a következő:



Az ábrán a szilárd₂ a γ fázis, a két folyadék pedig az L_1 és L_2 fázis. A szintektikus reakcióban hűtés hatására az a-vel jelölt összetételű L_1 folyadékból és a b-vel jelölt összetételű L_2 folyadékból állandó T_S hőmérsékleten addig válik ki az S összetételű γ fázis, amíg valamelyik folyadékfázis el nem fogy. A maradék folyadékból ekkor a hőmérséklet csökkenésével az összetételétől függően vagy α , vagy β fázis válik ki addig, amíg az összetétel eljut az E₁-gyel, illetve E₂-vel jelölt eutektikus összetételig, ahol a megfelelő eutektikus reakció lejátszódásával szilárdul meg a folyadék. A T_S hőmérsékleten behúzott a-S-b szakaszt (az ábrán szaggatott) *szintektikálisnak* nevezik.

A 7.28. b) diagramon látható AB vegyület képződése, illetve bomlása során két fázis – a folyadék és a szilárd vegyület – található a rendszerben. A kongruens olvadás ebben az esetben azért történik állandó hőmérsékleten, mert mind a likvidusz, mind a szoliduszgörbének maximuma van. Mind az a) diagram peritektikus, mind a c) diagram monotektikus, mind pedig a d) diagram

¹ A monotektikus szó is az eutektikus mintájára keletkezett. Előtagja az „egyetlen” jelentésű görög $\mu\upsilon\nu\omicron$ [mono] határozó, utótagja pedig a $\tau\eta\kappa\omega$ [tékó] = olvad igéből származik. A szó arra utal, hogy hűtéskor a reakció lejátszódása után csak egy folyadékfázis marad, a másik eltűnik.

² A szintektikus szó is az eutektikus mintájára keletkezett. Az „együtt” jelentésű görög $\sigma\nu\nu$ [szün] előtagból és a $\tau\eta\kappa\omega$ = olvad igéből származik. A szó arra utal, hogy hűtéskor a két folyadékfázis együtt szilárdul meg, egyetlen szilárd fázis keletkezése közben.

szintektikus reakciója három fázis együttes jelenlétében játszódik le, ami két komponens esetén állandó nyomáson a fázisszabály értelmében csak egyetlen összetétel-hőmérséklet pontban lehetséges, hasonlóan az eutektikus reakcióhoz. Megjegyezzük még, hogy három reakciótípusnak ezek közül létezik a csak szilárd fázisok között lejátszódó analógja is, ahol a folyadékfázis helyett a harmadik reakciópartner is szilárd oldat. A megfelelő folyadék-szilárd reakciók analógiájára ezeket eutektoidos, peritektoidos, illetve monotektoidos reakcióknak nevezik.

Bonyolultabb szerkezetű kétkomponensű fázisdiagramokban az eddig bemutatott típusok elemei fordulnak elő, de több szilárd fázis is megjelenhet. Bármilyen bonyolult is egy kétkomponensű folyadék-szilárd fázisdiagram, az eddig megismert szabályok szerint annak értelmezése viszonylag egyszerű. Az erre vonatkozó legfontosabb szabályokat a következőképpen foglalhatjuk össze:

- Ha a fázisdiagramban az egyik tiszta komponens felől haladunk a másik felé egy izoterma mentén, akkor először egy stabilis fázison haladunk át, amit egy fázismentes terület követ, majd ismét egy stabilis fázis, és így tovább. A fázisdiagram átellenes szélén végül ismét egy stabilis fázishoz kell érkeznünk. (Előfordulhat, hogy a stabilis fázis mindössze egyetlen vonal mentén jelenik meg.) Ez alól a szabály alól kivétel az, amikor egy háromfázisú reakció izotermája mentén haladunk a fázisdiagramban. Ilyenkor a fázismentes területen áthaladva találhatunk egy pontot, ahol megjelenik a harmadik stabilis fázis is.
- A fázisszabály értelmében a fázismentes területek bruttó összetételénél legfeljebb 3 fázis lehet egyszerre együtt. Adott bruttó összetételnél ezért a fázisok száma csak 1 és 3 között változhat. Ha bármilyen egyenes mentén (akár átlós irányban is) haladva átlépünk egy stabilitási területet határoló vonalat, az egyensúlyban lévő fázisok száma mindig eggyel változik. (Nőhet is, csökkenhet is.)
- Likvidusz-szolidusz görbepár (amelyek izotermák, mint konódák mentén közvetlenül csatlakoznak egymáshoz) annyi van, ahány különböző szilárd fázis válhat ki a folyadékelegyből.
- A likviduszgörbe felett mindig stabilis fázis, folyadékelegy következik.
- A szoliduszgörbe alatt mindig stabilis fázis, szilárd oldat következik.
- Az eutektikális vonal alatt mindig különböző szilárd fázisok keveréke következik.
- A monotektikális vonal felett mindig két folyadékfázis egyensúlya következik.
- A peritektikális vonal felett mindig egy folyadék és egy szilárd fázis egyensúlya következik.

7.6.3. Kolligatív tulajdonságok: kétkomponensű elegyek egyensúlya az egyik tiszta komponens tartalmazó fázissal

A fázisegyensúlyok között van egy megkülönböztetett jelentőségű csoport, a kétkomponensű elegyek egyik tiszta komponensével kialakított egyensúlya. Amennyiben ez az egyensúly jó

közelítéssel ideális elegy és annak egyik tiszta komponense között alakul ki, akkor egy sor különböző tulajdonság termodinamikai szempontból hasonlóképpen viselkedik. Ezek a tulajdonságok az anyagok (ideális) elegyekben fellépő termodinamikai viselkedése alapján a *kolligatív tulajdonságok*¹ elnevezést kapták. Mielőtt a megfelelő fázisegyensúlyok részletes termodinamikai értelmezését leírjuk, tekintsük át a lehetséges eseteket a 7.1. táblázatban. A táblázat első oszlopában az egyensúlyban lévő két fázist, a második oszlopban a fázisegyensúly eredményeként előálló változást tüntettük fel a megfelelő tiszta anyag sajátságaihoz viszonyítva.

7.1. táblázat. Egy kétkomponensű elegyfázis és egy tiszta fázis egyensúlyának különböző lehetőségei.

egyensúlyban lévő fázisok	az egyensúly következménye
folyékony elegy – tiszta gőz	forráspontemelkedés gőznyomáscsökkenés
szilárd elegy – tiszta gőz	szublimációs-pont-emelkedés gőznyomáscsökkenés
folyékony elegy – tiszta szilárd anyag	fagyáspontcsökkenés
folyékony elegy – tiszta folyadék (oldószer)	ozmózis
gőzelegy – tiszta gőz	pórusos diffúzió

A táblázatból azt olvashatjuk ki, hogy a tiszta folyadék forráspontjához képest a folyadékelegy forráspontja nagyobb abban az esetben, ha a tiszta folyadékban oldott anyag nem párolog, azaz nincs jelen a gőzfázisban. Ilyenkor egyúttal a folyadékelegy gőznyomása is csökken a tiszta folyadék gőznyomásához képest. Ha a tiszta folyadék fagyáspontjához viszonyítjuk a folyadékelegy fagyáspontját, akkor csökkenést tapasztalhatunk. Ugyanez igaz a gőzével egyensúlyt tartó szilárd fázis esetére is, amennyiben abból csak az egyik tiszta komponens szublimál. A táblázat utolsó két sora félig átteresztő falakon keresztül kialakuló egyensúlyra vonatkozik. Ha a fal két folyadék között biztosít részleges átjárhatóságot, akkor *ozmózisról* beszélünk, ha pedig két gáz között, akkor *pórusos diffúzióról*.

A táblázatban foglalt mindegyik esetben csak az egyik komponens két fázis közötti szabad átjárására van lehetőség, ezért a termodinamikai egyensúly feltétele megfogalmazható a 3.3. alfejezetben megismert eredmény alapján: a szabadon átjáró komponens kémiai potenciáljának azonosnak kell lennie mindkét fázisban. Mivel az egyik fázisban csak tiszta anyag (az egyik komponens, amit jelöljünk A-val) fordul elő, míg a másik fázis kétkomponensű, ezért a kolligatív tulajdonságokat leíró általános feltételi egyenlet az alábbi alakú:

¹ A kolligatív szó az „együtt” jelentésű latin *co-* előtag és a „köt” jelentésű *ligo* ige összetételéből származik, eredeti jelentése „összeköt”. Átvitt értelemben egy csoportba, osztályba tartozást is jelent. Termodinamikai alkalmazása arra utal, hogy a kolligatív tulajdonságok mindegyike az oldott anyagnak csak a moláris koncentrációjától függ, az anyagi természetétől nem.

$$\mu_{A,tiszta}^*(T, P) = \mu_{A,elegy}(T, P, x_A) \quad (7.110)$$

Emlékeztetünk arra, hogy a táblázatban előforduló esetek közül kettőt – a gőznyomás-csökkenést és a fagyáspontcsökkenést – a korábbiakban már részletesen tárgyaltunk. A gőznyomás-csökkenés leírásához a (7.51) egyenlet analógiájára a

$$\mu_{A,göz}^*(T, p^*) + RT \ln \frac{p_A}{p^*} = \mu_{A,folyadék}^*(T, p^*) + RT \ln x_A \quad (7.111)$$

feltételi egyenletből indulhatunk ki, amelyben p^* a tiszta folyadék egyensúlyi gőznyomása T hőmérsékleten. A tiszta folyadékhoz képest történt gőznyomásváltozás kifejezéséhez felírhatjuk a tiszta folyadék és tiszta gőzének egyensúlyi feltételét:

$$\mu_{A,göz}^*(T, p^*) = \mu_{A,folyadék}^*(T, p^*) \quad (7.112)$$

A két egyenlet összehasonlításából megkapjuk az x_A koncentrációjú elegyfázissal egyensúlyt tartó tiszta gőz nyomását:

$$p_A = x_A p^* \quad (7.113)$$

Az összefüggés nem véletlenül azonos a (7.54) Raoult-törvénnyel, hiszen ebben az esetben is arról van szó, hogy mekkora az x_A koncentrációjú folyadékkomponens parciális nyomása, csak éppen nem adódik ehhez hozzá a másik – esetünkben nem párolgó – komponens parciális nyomása, így az lesz az össznyomás is.

A fagyáspontcsökkenést is számíthatjuk a korábban megismert (7.86) egyenlet szerint. Az ebből kapott (7.92) egyenletet akkor az összetétel kiszámítására használtuk adott T egyensúlyi hőmérsékleten (az elegy fagyáspontján), most azonban az elegy fagyáspontját akarjuk belőle kiszámítani, ha ismerjük az összetételt. Ehhez a (7.92) egyenletet írjuk át

$$\frac{1}{T_{fagy,A}^*} - \frac{1}{T} = -\frac{R}{\Delta_{olv} h_A^*} \ln x_A \quad (7.114)$$

alakba. A (7.92) egyenlet feltételein (a tiszta A anyag $T_{fagy,A}^*$ és a folyadékelegy T fagyáspontja között $\Delta_{olv} h_A^*$ hőmérsékletfüggése elhanyagolhatóan kis mértékű) túlmenően tegyük fel azt is, hogy az x_A koncentráció elegendően nagy ahhoz, hogy a másik – B-vel jelölt – komponens koncentrációjával kifejezett $1 - x_B$ logaritmusának behelyettesítése után használhatjuk a logaritmusfüggvény sorfejtésének csak az elsőfokú tagját:

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) \cong -x_B \quad (7.115)$$

A hőmérsékletek reciprokának különbségét ugyanezen közelítés alapján számíthatjuk: ha az x_A koncentráció elegendően nagy (közel van egyhez), akkor $T_{\text{fagy,A}}^*$ és T reciprokának különbsége közel van zérushoz, így $T_{\text{fagy,A}}^*$ és T nem különböznek jelentősen egymástól. Emiatt írhatjuk az

$$\frac{1}{T_{\text{fagy,A}}^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T_{\text{fagy,A}}^*}{T T_{\text{fagy,A}}^*} \approx \frac{T - T_{\text{fagy,A}}^*}{(T_{\text{fagy,A}}^*)^2} \quad (7.116)$$

egyszerűsítést is a fagyáspontcsökkenés kifejezésébe. A fagyáspontcsökkenésre vezessük be a $\Delta_{\text{fagy}} T = T_{\text{fagy,A}}^* - T$ rövidítést. A fenti két egyszerűsítés kihasználásával a (7.114) egyenletet az alábbi alakba írhatjuk át:

$$\Delta_{\text{fagy}} T = \frac{R(T_{\text{fagy,A}}^*)^2}{\Delta_{\text{olv}} h_A^*} x_B \quad (7.117)$$

A fagyáspontcsökkenésnek ezt a kifejezését még a XX. század közepén is használták moláris tömeg meghatározására. Erre a célra kissé „felhasználóbarátabbá” alakíthatjuk a kapott összefüggést, ha az oldott anyag x_B móltörtje helyett abban a Raoult által bevezetett molalitást (vagy korábban gyakran használt nevén a Raoult koncentrációt) használjuk. Ehhez alkalmazunk még egy közelítést: feltételezzük, hogy a móltört számításakor a nevezőben az A komponens n_A anyagmennyisége mellett a B komponens n_B anyagmennyisége elhanyagolhatóan kicsi:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \quad (7.118)$$

A közelítésnek megfelelően azt mondhatjuk, hogy az A komponens egy móljában éppen x_B mól B komponens van oldva. Ez megfelel annak, hogy 1 kg A anyagban $m_B = x_B / M_A$ mól anyag van oldva, ha M_A az oldószer moláris tömege, m_B pedig éppen a B anyag molalitása. Írjuk be az x_B móltört helyébe az ebből kifejezhető $x_B = m_B M_A$ szorzatot, és vezessünk be egyszerűbb jelöléseket:

$$\Delta_{\text{fagy}} T = \frac{R(T_o^*)^2 M_o}{\Delta_{\text{olv}} h_o^*} m \quad (7.119)$$

A fenti egyszerűsített összefüggésben az o alsó indexek a (tiszt) oldószerre utalnak, a $\Delta_{\text{fagy}} T$ fagyáspontcsökkenés pedig arányos a (kismennyiségű) oldott anyag m molalitásával. A „felhasználóbarát” képlet szerint tehát 1 kg oldószerre számítva bemérünk valamekkora tömegű ismeretlen anyagot, és a fagyáspontcsökkenés alapján megkaphatjuk, hogy az 1 kg oldószerre számított mennyiség éppen m mol. Ennek alapján jó közelítéssel meg lehet határozni ismeretlen anyag moláris tömegét.

Észrevehetjük, hogy a fagyáspontcsökkenés a fenti kifejezésben az *oldott anyag* minőségétől nem, csak az anyagmennyiségétől függ. Azt is láthatjuk egyúttal, hogy az arányossági tényező

viszont az *oldószer* minőségétől, annak olvadáshőjétől, moláris tömegétől és olvadáspontjától függ. Összhangban van ez azzal a megállapítással, amit szilárd fázisban nem elegyedő komponensek fagyáspontcsökkenéséről tettünk a 7.6.2. alfejezet elején. Ha a képződött elegy ideális, akkor mindegy, milyen anyag az, amit az oldószerben oldunk, annak csak a mennyisége érdekes.

Amint a továbbiakban olvashatjuk, mindegyik kolligatív sajátságra igaz, hogy az csak az oldószer minőségétől függ, az oldott anyagétól nem. Azt is mondhatnánk, hogy az oldott anyagnak viszont a mennyiségétől függ – ez azonban csalóka, hiszen az oldott anyag „mennyiségének”, azaz koncentrációjának változásával az oldószer koncentrációja is megváltozik. Megfelelőbb ezért az a megfogalmazás, hogy *a kolligatív sajátságok csak az oldószer minőségétől és koncentrációjától függenek, az oldott anyag minőségétől függetlenül.*

Nézzük meg, hogyan írhatjuk le a kolligatív tulajdonságokat összefoglaló táblázatban legfelül szereplő forráspontemelkedést. Az egyensúly feltétele itt is hasonló, csak más a tiszta fázis, és más az elegyfázis, mint a fagyáspontcsökkenés esetében. Ennek megfelelően az egyensúly feltétele

$$\mu_{A,g}^*(T) = \mu_{A,l}(T, x_A) = \mu_{A,l}^*(T) + RT \ln x_A \quad (7.120)$$

A (7.87) egyenlethez hasonlóan ez is átírható az alábbiak szerint:

$$\ln x_A = \frac{\mu_{A,g}^*(T) - \mu_{A,l}^*(T)}{RT} = -\frac{\Delta_{\text{párol}} g_A^*(T)}{RT} \quad (7.121)$$

A (7.92) egyenlet analógiájára ezt a következő alakban írhatjuk fel:

$$\left(\frac{1}{T_{\text{forr}, A}^*} - \frac{1}{T} \right) = -\frac{R}{\Delta_{\text{párol}} h_A^*} \ln x_A \quad (7.122)$$

Alkalmazva a fagyáspontcsökkenés kiszámításánál fentebb alkalmazott közelítéseket (a tiszta A anyag $T_{\text{forr}, A}^*$ és a folyadékelegy T forráspontja között $\Delta_{\text{párol}} h_A^*$ hőmérsékletfüggése elhanyagolhatóan kis mértékű, az x_A koncentráció elegendően nagy ahhoz, hogy $1 - x_B$ logaritmus helyett a sorfejtésének csak az elsőfokú $-x_B$ tagját használjuk, $T_{\text{fagy}, A}^*$ és T hőmérsékleteket közelítőleg azonosnak tekintjük), a forráspontemelkedésre a

$$\Delta_{\text{forr}} T = \frac{R(T_{\text{forr}, A}^*)^2}{\Delta_{\text{párol}} h_A^*} x_B \quad (7.123)$$

kifejezést kapjuk. Ezt is átalakíthatjuk a fagyáspontcsökkenésnél megismert „felhasználóbarát” formába annak érdekében, hogy ismeretlen anyag moláris tömegét a forráspontemelkedés alapján egyszerűen kiszámíthassuk, ha kihasználjuk x_B -nek a már korábban is feltételezett kicsiségét a (7.118) szerint. Ekkor eredményül a

$$\Delta_{\text{forr}} T = \frac{R(T_o^*)^2 M_o}{\Delta_{\text{párol}} h_o^*} m \quad (7.124)$$

összefüggést kapjuk, amelyben az o index a tiszta oldószerre vonatkozik, T_o^* pedig annak forráspontja.

Az eredményt a (7.119) kifejezéssel összehasonlítva azt láthatjuk, hogy a fagyáspontcsökkenés és a forráspontemelkedés nemcsak termodinamikai leírásukban hasonlítanak, hanem az eredményül kapott összefüggések is nagyon hasonlóak. A két kifejezésben az m_B molalitás együtthatója csak az oldószer tulajdonságaitól függ, ezért a moláris tömeg meghatározásához szokásosan alkalmazott oldószerre ezeket megtaláljuk termodinamikai táblázatokban is. Az $\frac{R(T_o^*)^2 M_o}{\Delta_{\text{olv}} h_o^*}$ együtthatót

*krioszkópos állandónak*¹, a $\frac{R(T_o^*)^2 M_o}{\Delta_{\text{párol}} h_o^*}$ együtthatót pedig *ebullioszkópos állandónak*² nevezzük.

A szublimációs pont emelkedésére a forráspontemelkedéshez teljesen hasonló összefüggést kaphatunk, hiszen a két egyensúly között mindössze annyi a különbség, hogy a kétkomponensű elegyfázis nem folyadék, hanem szilárd anyag. Ennek megfelelően a leíráshoz használt összefüggésekben a párolgás helyett a szublimáció adatai szerepelnek. A szublimációs pont emelkedésének kisebb gyakorlati jelentősége van, mint a korábban tárgyalt egyensúlyoknak.

A fenti közelítések érvényességéhez az szükséges, hogy az oldat koncentrációja ne haladja meg a kb. 0,01 mol/dm³ koncentrációt. Ekkor nem okoz nagy hibát a logaritmus sorfejtésének és a móltört számításának egyszerűsítése, ugyanakkor az oldat viselkedése sem tér el jelentősen az ideálistól, és a hőmérsékletváltozás sem túl nagy ahhoz, hogy a tiszta anyag átalakulási hőmérséklete szerepeljen csak az eredményben, illetve elhanyagolhassuk az átalakulási entalpiák hőmérsékletfüggését. A számítások elhanyagolások nélkül is elvégezhetők, ha az x_A móltört helyett a megfelelő aktivitást írjuk be, a hőkapacitások ismeretében figyelembe vesszük az átalakulási entalpiák hőmérsékletfüggését, és nem alkalmazzuk a koncentráció és a logaritmus számításánál a közelítéseket.

A gyakorlati jelentőségről szólva a már említett moláris tömeg meghatározása mellett sok más, a mindennapi életben is használatos alkalmazást is említhetnénk. Az egyik legfontosabb pl. a főzés, amelynek során általában vizet forralunk, miközben az abba helyezett élelmiszer emészthetőbbé (egyúttal gasztronómiai szempontból élvezhetőbbé is) válik. A főzővíz sózása nem csak az ízeket

¹ A szó a görög *κρυος* [kriosz] = fagy főnév és a *σκοπεω* [szkópeó] = néz, vizsgál ige összetételéből keletkezett. A *krioszkóp* ennek megfelelően a fagyáspont mérésére alkalmas berendezés, a *krioszkópos állandó* pedig megadja a fagyáspont csökkenését egységnyi molalitású oldatra vonatkoztatva.

² A latin *bulla* = buborék főnévből kialakult *ebullire* = forr jelentésű igéből a *krioszkóp* mintájára keletkezett az *ebullioszkóp* szó, ami a forráspont mérésére alkalmas berendezés neve. Az *ebullioszkópos állandó* megadja a forráspont emelkedését egységnyi molalitású oldatra vonatkoztatva.

javítja, de a forráspontot is emeli a nyomás megváltoztatása nélkül, ezért az ételek hamarabb megfőnek. Az utak téli sózását a fagyáspont csökkentése indokolja. Azt is észre kell azonban vennünk, hogy a sózás nemcsak szennyezi a környezetet és korróziót okoz, hanem ugyanakkor az utak jégmentesítése ellen is dolgozik, mivel a gőznyomás csökkentése következtében nehezíti az olvadáskor visszamaradó víz párolgását. (Ezért hatékonyabb a hó eltakarítása.)

Az ozmózisnak¹ is sok gyakorlati vonatkozása van, de nézzük először a jelenség termodinamikai leírását. Ebben az esetben mindkét fázis folyadék, de a kétkomponensű elegyfázissal a félig áteresztő hártyán keresztül csak az egyik komponens – az oldószer – tart egyensúlyt, mivel a hártya csak annak molekuláit engedi át. Ha a hártya nem flexibilis, akkor a nagyobb kémiai potenciálú környezetből (a tiszta oldószerből) a molekulák addig vándorolnak át a kisebb kémiai potenciálú környezetbe (az oldatba), amíg ennek hatására ott a nyomás annyira meg nem növekszik, hogy a kémiai potenciál – nyomásfüggésének megfelelően – az oldatban is eléri ugyanazt az értéket, mint amekkora a tiszta oldószeré. (Flexibilis hártya esetén a hártya deformálódna, és az oldószer teljesen átáramolna a kétkomponensű elegybe.) A koncentráció és a nyomás függvényében (π -vel jelölve az ozmózis okozta túlnyomást) egyensúlyban ezért felírhatjuk, hogy az oldószer kémiai potenciálja mindkét fázisban azonos:

$$\mu_o^*(T, P) = \mu_o(T, P + \pi, x_o) = \mu_o^*(T, P + \pi) + RT \ln x_o \quad (7.125)$$

Írjuk be a jobb oldal első tagjába a tiszta anyag kémiai potenciáljának nyomásfüggését. Ezt a (6.13) egyenlet felhasználásával tehetjük meg, amely állandó T hőmérsékleten a tiszta oldószerre

$$d\mu_o^*(T) = V_o^* dP \quad (7.126)$$

alakra egyszerűsödik, így a nyomásfüggést a

$$\mu_o^*(T, P + \pi) = \mu_o^*(T, P) + \int_P^{P+\pi} V_o^* dp \quad (7.127)$$

integrál segítségével számíthatjuk ki. Ha feltételezzük, hogy a tiszta oldószer V_o^* moláris térfogata P és $P + \pi$ között nem függ a nyomástól, akkor az integrálás eredménye éppen πV_o^* , így a (7.125) egyenlet

$$-RT \ln x_o = \pi V_o^* \quad (7.128)$$

¹ A görög $\omega\sigma\mu\omicron\varsigma$ = lökés, tolás főnév a $\omega\theta\epsilon\omega$ = meglök igé származéka. A termodinamikában a folyadékelegy megnövekedett nyomása következtében eldeformálódó félig áteresztő hártyára utal, ami a hártyán át történő oldószerdiffúzió következménye. Az *-is* végződés a szó latinus átalakulását tükrözi.

alakban írható. Ebből már kifejezhetnénk a π ozmózisnyomást, de alkalmazhatjuk a korábbiakban is használt további közelítéseket. Egyrészt – feltételezve, hogy az oldott anyag x móltörtje elég kicsi, az $\ln x_0 = \ln(1 - x)$ helyett írhatjuk a logaritmus sorfejtésének csak az elsőfokú tagját, $-x$ -et:

$$\pi \cong \frac{RT}{V_0^*} x \quad (7.129)$$

A további egyszerűsítés érdekében az $x = n / (n + n_0)$ móltörtet közelíthetjük az n / n_0 hányadossal, a V_0^* moláris térfogat helyébe pedig behelyettesíthetjük a $V_0^* = V / n_0$ hányadost, ahol V az oldószer térfogata, ami jó közelítéssel megegyezik az oldat térfogatával:

$$\pi \cong \frac{n RT}{V} = c RT \quad (7.130)$$

Eredményünk alapján egyrészt azt mondhatjuk, hogy az ozmózisnyomás jó közelítéssel arányos a c molaritással. Másrészt a bal oldali egyenlőség alapján – amit szokás van't Hoff egyenletnek is nevezni – észrevehetjük, hogy a közelítő kifejezés szerint ideális oldatban az oldott anyag úgy viselkedik, mintha ideális gázként egymagában töltené ki az oldat térfogatát.

Érdemes felidézni, hogy a fenti közelítések akkor igazak, ha az oldat koncentrációja nem haladja meg a kb. $0,01 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációt. Ekkor egyrészt alkalmazható a logaritmus sorfejtésének és a móltört számításának egyszerűsítése, másrészt az oldat viselkedése sem tér el jelentősen az ideálistól, továbbá az ozmózisnyomás sem túl nagy ahhoz, hogy elhanyagolhassuk az oldószer moláris térfogatának nyomásfüggését az integrálás során. Természetesen nem okoz különösebb problémát az sem, ha figyelembe vesszük, hogy az oldat nem ideális: ilyenkor a (7.125) egyenletben x_0 helyébe a megfelelő aktivitást írjuk. Hasonlóképpen figyelembe vehetjük az integrálás során a moláris térfogat nyomásfüggését, ha ismerjük a kompresszibilitást. Az ily módon közelítés nélkül kapott összefüggés segítségével nagy koncentrációjú oldatok ozmózisnyomása is számítható. Ha viszont méréssel meghatározzuk nemideális oldat ozmózisnyomását, az eredményt összehasonlítva az ideális oldatra kapott számítás eredményével, meghatározhatjuk az idealitástól eltérés mértékét, ezen keresztül az aktivitási együtthatót is. Az erre a célra használatos berendezések az *ozmométerek*.

Fontos megjegyezni azt is, hogy az ideális oldat közelítéssel kapott eredményben nem feltétlenül szükséges, hogy egyetlen oldott komponens legyen, hiszen a kolligatív sajátságok fontos tulajdonsága, hogy azok nem függenek az oldott anyag minőségétől. Többkomponensű elegyekben így egyszerűen csak az oldott anyagok összes mennyiségét kell figyelembe venni az x_0 móltört kiszámításához, és megkapjuk az ideális közelítésnek megfelelő korrekt ozmózisnyomást. Ezt fontos tudni a gyakorlati alkalmazások során is. Az ozmózisnyomásnak pl. nagy szerepe van az élő sejtek működőképességében. Ha a sejteket olyan vizes közegbe tesszük, amelyben az oldott

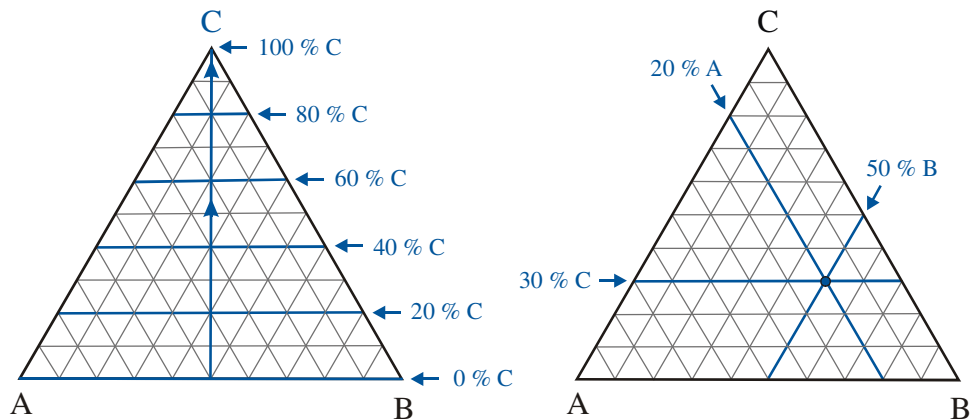
anyagok moláris koncentrációja kisebb a sejten belüli koncentrációnál, akkor az ozmózis hatására víz vándorol a sejtekbe, és azok hártyája a túlnyomás hatására megrepedhet. Ha az oldott anyagok moláris koncentrációja meghaladja a sejten belüli koncentrációt, akkor pedig a sejtekből vándorol ki a víz, így azok összehúzódnak. Ugyanez a jelenség figyelhető meg élő membránokon is. Ha gyümölcsöket konzerválás céljából tömény cukoroldatba helyezünk, azok összetöppednek, híg oldatban viszont – amellet, hogy az esetleg nem konzerválja őket – megduzzadnak és felrepedhet a héjuk. A nagy koncentrációjú oldattal konzerválás hátterében is az ozmózis van: a baktériumok és gombák sejtjei „kiszáradnak” a koncentrált oldatban, így azok elpusztulnak. Az élő sejtek membránjai nem csak vízre nézve félig áteresztők, hanem a sejtek fajtájától függően sok más anyagra nézve is. Ennek szabályozása az élő szervezetekben igen fontos az életműködések szempontjából. A főzésről emiatt azt is elmondhatjuk, hogy a főzővizet azért is érdemes sózni, hogy ne vándoroljanak ki pl. ásványi anyagok a főzött növényekből vagy húsból a főzővízbe, megőrizve így a természetesebb ízeket. (Nagyobb koncentrációjú sós léből a só be is vándorolhat a főzött ételbe, ha az abban lévő membránok ezt lehetővé teszik.)

Azt is könnyen kitalálhatjuk, hogy az ozmózis természetes iránya megfordítható: ha az egyensúlyi ozmózisnyomásnál nagyobb nyomást fejtünk ki az elegyre, akkor az oldószer kémiai potenciálja abban nagyobb lesz, mint a tiszta oldószerben, így az oldat töményedni fog, a tiszta oldószer mennyisége a félig áteresztő hártya másik oldalán pedig növekszik. A *fordított ozmózist* ezért pl. gyümölcslevek melegítés nélküli töményítésére, de tengervíz sótlanítására is lehet használni.

7.7. Többkomponensű elegyek fázisdiagramjai

Egykomponensű (tiszta) anyagok legtöbb információt hordozó fázisdiagramja a P – V – T felület, amely három dimenziós. A szokásos fázisdiagramok ennek a felületnek a vetületei, leggyakrabban a P – T síkban (ld. 7.4. és 7.6. ábra). Kétkomponensű rendszerek esetén már ez a redukált dimenziójú P – T felület sem elegendő a stabilis fázisok megjelenítésére, hiszen az összetétel is megjelenik új változóként. Ennek megfelelően a 7.3.–7.6. fejezetekben tárgyalt kétkomponensű fázisdiagramok vagy állandó hőmérsékleten készült x – P , vagy állandó nyomáson készült x – T metszetek. Három komponens esetén (*terner* elegyben) már az összetétel sem jeleníthető meg egyetlen tengelyen. Ilyenkor eljárhatunk úgy is, hogy az egyik komponens koncentrációját (pl. móltörtjét) állandóan tartjuk, így a maradék két komponens egyikének koncentrációját – ami egyben a harmadik koncentrációt is meghatározza – ábrázolhatjuk egy tengelyen. Ez a fázisdiagram így hasonlít az előbb említett kétkomponensű diagramokhoz. Gyakoribb azonban az az eljárás, hogy a három komponens koncentrációját egy síkon ábrázoljuk. Erre több lehetőség is adódik, amelyek közül a

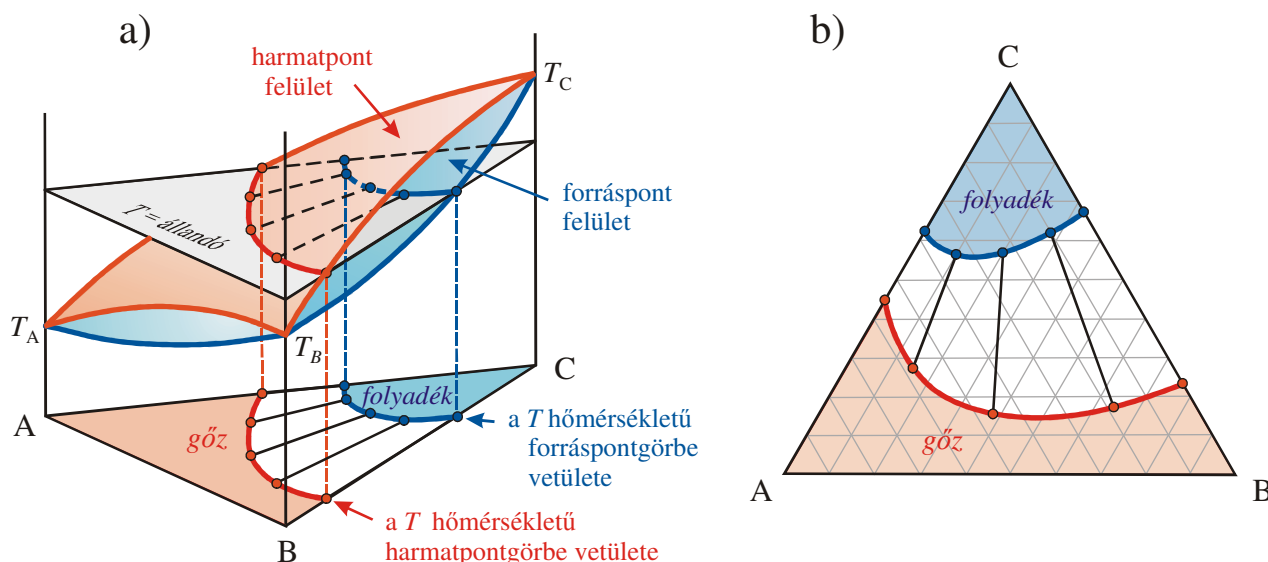
leggyakrabban alkalmazott az egyenlő oldalú háromszög. A 7.29. ábrán bemutatjuk a koncentráció ábrázolásának ezt a módját.



7.29. ábra. Háromkomponensű elegyek összetételének ábrázolása egyenlő oldalú háromszög-diagramban. A bal oldali ábrán a C komponens koncentrációs kálaja látható. A háromszög magasságvonalán a nyílhegyek a növekvő koncentráció irányát mutatják. A jobb oldali ábrán a 20 % A, 50 % B és 30 % C összetételű elegynek megfelelő pont látható.

Az ábra bal oldalán a C komponens koncentrációs káláját láthatjuk 20 %-onként. A háromszög C-vel jelölt csúcsa jelenti a 100 %-nyi C-t, amiben természetesen nem lehet semennyi A vagy B komponens sem, hiszen ez egykomponensű tiszta anyag. A C csúccsal szemközti oldalon az elegy 0 % C-t tartalmaz, azaz ezen vonal mentén helyezkednek el a csak A-t és B-t tartalmazó kétkomponensű elegyek. A C komponens koncentrációja lineárisan növekszik az AB oldalt a C csúccsal összekötő magasságvonal mentén (a növekedés irányát két nyílhegy is jelzi). Észrevehetjük azt is, hogy a C komponens koncentrációja nemcsak a magasságvonal mentén, hanem a háromszög AC, illetve BC oldala mentén is leolvasható ott, ahol az AB oldallal párhuzamos vonal metszi akár az AC, akár a BC oldalt. (A skála feliratozása az ábrán a BC oldal mentén található.) Hasonlóképpen értelmezhetjük a magasságvonal és az arra merőleges egyenes szakaszok elforgatásával a másik két komponens koncentrációját is. Éppen ez az egyenlő oldalú háromszög előnye: benne mindegyik komponens koncentrációja egyenértékű módon jeleníthető meg, ellentétben pl. egy egyenlő szárú derékszögű háromszöggel.

Az állandó nyomású x - T fázisdiagramokat az így kialakított egyenlő oldalú háromszög fölött elhelyezkedő háromszögletű hasábként lehet ábrázolni úgy, hogy a háromszög síkjára merőleges tengely a hőmérséklet. A 7.30. ábrán egy ilyen koordinátarendszerben láthatjuk egy háromkomponensű ideális elegy folyadék-gőz fázisdiagramját. Az ábra a) részén látható a teljes x - T fázisdiagram és annak egy állandó hőmérsékletű síkkal történő elmetészése, valamint a metszet vetítése a háromszögletű hasáb alapjára. A b) ábrán ezt az állandó hőmérsékletű metszetet láthatjuk szemből nézve.

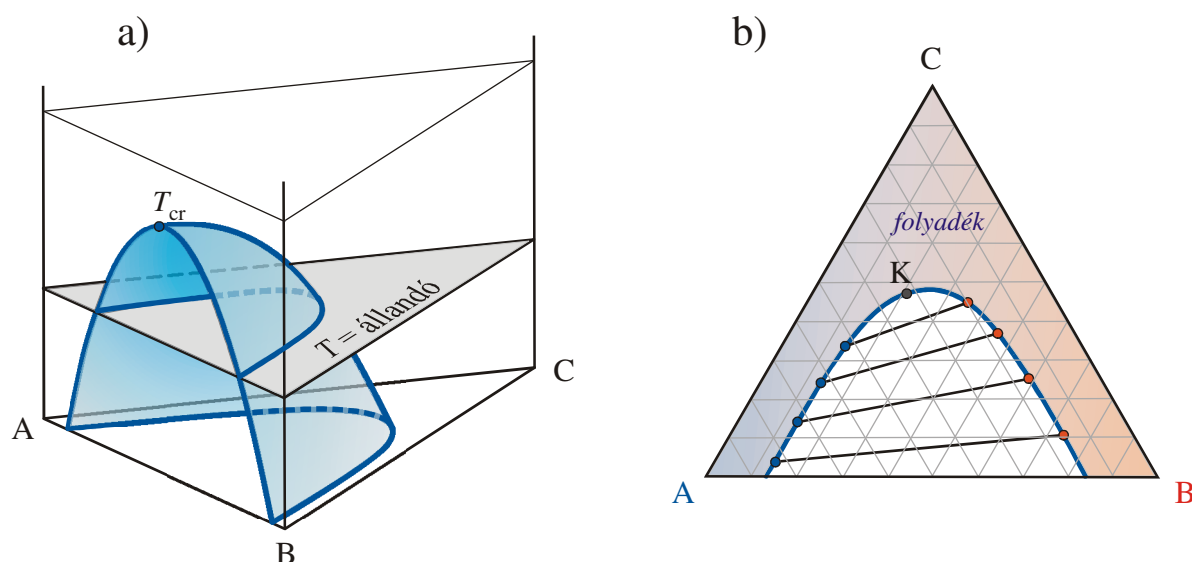


7.30. ábra. Az A, B és C komponensből álló háromkomponensű elegy folyadék-gőz egyensúlya. a) Az összetétel az egyenlő oldalú háromszög által meghatározott, a hőmérséklet a függőleges tengely mentén változik. A felső (konkáv) felület az egyensúlyi hőmérsékletet mutatja a gőzfázis összetételének függvényében, az alsó (konvex) felület pedig a folyadékfázis összetételének függvényében. Egy állandó hőmérsékletű sík által kijelölt metszet a diagram aljára vetítve is látható. b) Az állandó hőmérsékletű metszet ábrázolása egy háromszögdiagramban. Az alsó árnyalt területen a gőzfázis, a felső árnyalt területen a folyadékfázis stabilis. A fehér a fázismentes területet jelöli. Mind az a), mind a b) diagramon látható néhány, egymással egyensúlyban lévő folyadék-összetételt és gőzösszetételt összekötő konóda.

Az a) diagramban észrevehetjük, hogy mind az AB, mind a BC oldalak – a kétkomponensű elegyek összetétele – felett megtalálható a 7.13. ábrához hasonló folyadék-gőz egyensúlyra jellemző forráspontgörbe és harmatpontgörbe. (Ugyanez a helyzet az AC oldal felett is, csak az takarásban van.) A hasáb élein feltüntettük a három tiszta komponens forráspontját (T_A , T_B , T_C) is. Az oldalakon található kétkomponensű forráspontgörbéket összekötő, azok által kifeszített alsó (konvex) felület a *forráspontfelület*. Hasonlóképpen feszítik ki a felső (konkáv) *harmatpontfelületet* az oldalakon található kétkomponensű harmatpontgörbék. A két felület között helyezkedik el a fázismentes tartomány. A forráspontfelület alatt a folyadék, a harmatpontfelület felett pedig a gőz a stabilis fázis, bármely összetételnél. Ha állandó hőmérsékleten érvényes egyensúlyokat akarunk csak figyelembe venni, akkor természetesen a b) ábrán látható metszetet érdemes megszerkeszteni, ami könnyen lerajzolható 2 dimenzióban.

Egymással korlátoltan elegyedő háromkomponensű folyadékelegyek fázisdiagramja is hasonló elvek alapján ábrázolható. A 7.31. ábrán olyan háromkomponensű folyadékelegy fázisdiagramja látható, amelyben az A és B komponensek korlátozottan, az A és C, illetve B és C komponensek korlátlanul elegyednek egymással. Az a) diagramban látható konkáv felület az egyensúlyi hőmérsékletet mutatja az összetétel függvényében. A felületen kívül a homogén folyadékfázis található, azon belül pedig fázismentes terület. Az adott hőmérsékleten egymással egyensúlyban

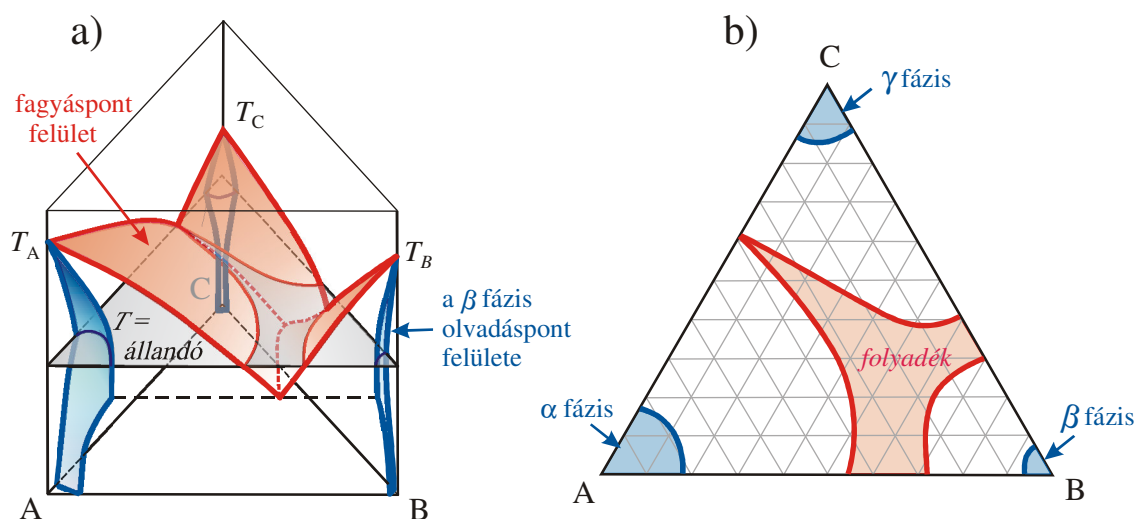
lévő A-ban, illetve B-ben gazdag folyadékelegyek összetételét a b) diagramban látható állandó hőmérsékletű metszeten kis körökkel tüntettük fel, és folytonos vonallal jelölt konódákkal kötöttük össze. A metszeten látható vastag folytonos görbe ezeket az egyensúlyi pontpárokat (két-két csomópontot) köti össze, ezért azt *binodális görbének* nevezzük. Ha a bruttó összetétel a binodális görbén belülre, a fázismentes tartományba esik, akkor a folyadék a megfelelő konóda által meghatározott A-ban gazdagabb és B-ben gazdagabb fázisokra elegyedik szét.



7.31. ábra. Háromkomponensű folyadékelegyek fázisdiagramja, amelyben az A és B komponensek korlátozottan, az A és C, illetve B és C komponensek korlátlanul elegyednek. a) Az összetétel az egyenlő oldalú háromszög által meghatározott, a hőmérséklet a függőleges tengely mentén változik. A konkáv felület az egyensúlyi hőmérsékletet mutatja az összetétel függvényében. A felületen kívül a homogén folyadékfázis található, azon belül pedig fázismentes terület. A T_{cr} kritikus elegyedési hőmérséklet felett a három komponens korlátlanul elegyednek. A diagramban látható egy állandó hőmérsékletű metszet is. b) Az állandó hőmérsékletű metszet ábrázolása egy háromszögdiagramban. A felső, árnyalt területen homogén háromkomponensű folyadékfázist találhatunk. A K pont a kritikus összetétel, amely fölött elegyedés, alatta fázisszétválás látható. A fehér a fázismentes területet jelöli. A b) diagramon látható néhány, egymással egyensúlyban lévő folyadék koncentrációját összekötő konóda. (A konódákat a jobb áttekinthetőség kedvéért az a) diagramban nem tüntettük fel.)

Háromkomponensű szilárd-folyadék $x-T$ fázisdiagram látható a 7.32. ábrán, amelyen az A, B és C komponensek páronként eutektikumot képező, szilárd fázisban egymásban korlátoltan oldódó elegyeket képeznek egymással. Az ábra velünk szemben lévő oldalán így az ón-ólom elegyhez hasonló kétkomponensű A–B fázisdiagramot ismerhetjük fel, és ehhez hasonló a hasáb A–C és B–C oldalán elhelyezkedő kép is. Ezeknek a kétkomponensű elegyeknek a likviduszgörbéi feszítik ki a háromkomponensű likviduszfelület (a fagyáspontfelület) három „lebenyét”. Mivel az ábrán mindhárom tiszta szilárd komponens oldja valamilyen mértékben a másik két komponens, ezért a hasáb sarkai mentén stabilis szilárd fázisokat találhatunk. Ezek határai alkotják a

szolidusfelületeket (az olvadáspontfelületeket) olyan hőmérsékleten, ahol a felület pontjainak megfelelő összetételű szilárd anyag folyadékkal tart egyensúlyt. Ennél alacsonyabb hőmérsékleten (a fagyáspont alatt) a szilárd fázisok egymással vannak egyensúlyban.

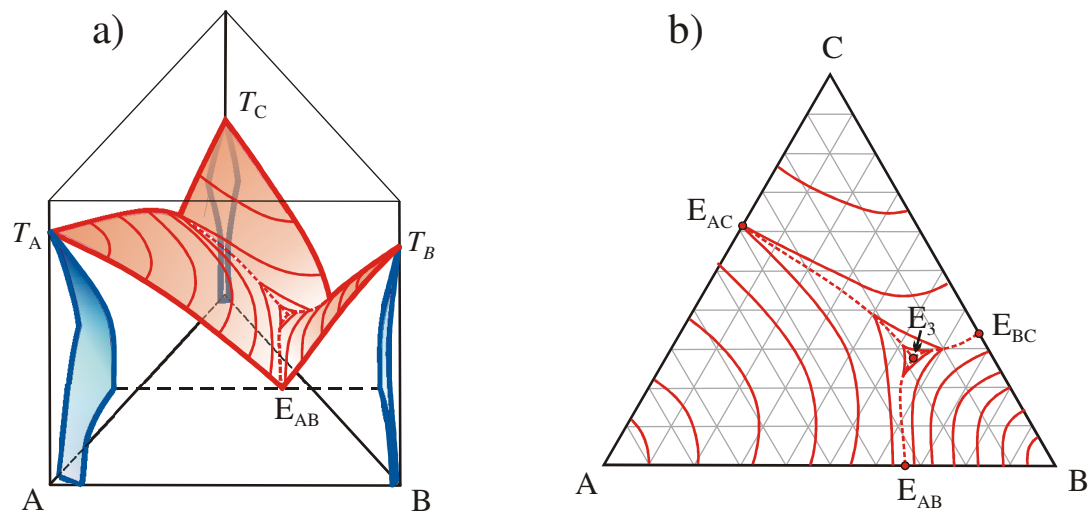


7.32. ábra. Egymással folyadékfázisban korlátlanul, szilárd fázisban korlátozottan elegyedő, eutektikumot képező háromkomponensű rendszer fázisdiagramja. a) Az összetétel az egyenlő oldalú háromszög által meghatározott, a hőmérséklet a függőleges tengely mentén változik. A felső, összefüggő felület a folyadékelegy fagyáspontja, azaz a szilárd-folyadék egyensúly hőmérséklete a folyadék összetételének függvényében. A háromszögletű hasáb sarkainál látható alsó felületek eutektikális feletti részei a megfelelő szilárd fázis olvadáspontját mutatják, azaz a szilárd-folyadék egyensúly hőmérsékletét a szilárd fázis összetételének függvényében. Az eutektikális alatt a szilárd fázisok stabilitási határai láthatók. Egy állandó T hőmérsékletű sík által kijelölt metszetet mutat a b) ábra. A sarkokban látható árnyalt területen a szilárd fázisok, a középső árnyalt területen a folyadékfázis stabilis. A fehér a fázismentes területet jelöli.

A hasáb oldalain látható három kétkomponensű eutektikus ponttól a hasáb belseje felé haladva a rendszer két szomszédos „fagyáspontlebens” találkozása mentén kétfázisú, de három komponensű eutektikus összetételeken halad végig egészen addig, amíg a három görbe a likvidusfelület középső részén egy pontban találkozik. Ezen a ponton négy fázis – a folyadék és az α , β , valamint γ szilárd fázisok – vannak egymással egyensúlyban. A fázisszabály értelmében így itt a szabadsági fokok száma állandó nyomáson zérus, összhangban azzal, hogy ez a pont csak egyetlen hőmérsékleten és meghatározott összetételnél fordul elő.

Az ábra b) részén a háromdimenziós felületeknek az a) diagramban feltüntetett állandó T hőmérsékletű metszete látható. Ezen jól ábrázolhatók az adott hőmérsékleten előforduló fázisok stabilitási tartományai. A szilárd fázisok stabilitási tartományát a szolidusgörbék, míg a folyadékfázis stabilitási tartományát a likvidusgörbék határolják. A kettő között fázismentes

területet találunk. Ezek a metszetek akkor hasznosak, ha a fázisviszonyokat állandó hőmérsékleten akarjuk áttekinteni.



7.33. ábra. a) Folyadékfázisban korlátlanul, szilárd fázisban korlátozottan elegyedő, eutektikumot képező háromkomponensű rendszer fázisdiagramja háromszögletű hasáiban ábrázolva. A felső, összefüggő felület a folyadékkelegy fagyáspontja, azaz a szilárd-folyadék egyensúly hőmérséklete a folyadék összetételének függvényében. A b) háromszögdiagramban ennek a felületnek a szintvonalas vetülete látható. Az azonos hőmérséklethez tartozó szintvonalakat a háromszögletű hasáb fagyáspontfelületén is feltüntettük. A háromszög oldalai mentén találjuk a megfelelő kétkomponensű elegyek E_{AB} , E_{AC} és E_{BC} eutektikus pontjait. A két fázisból álló eutektikumoknak megfelelő összetételeket szaggatott vonalak mutatják, amelyek a háromfázisú eutektikum E_3 -mal jelölt pontjában találkoznak.

Ha a fázisviszonyok a hőmérséklet változása során érdekesek, akkor metszetek helyett használhatunk különböző vetületi ábrákat is. A 7.33. ábrán példaképpen a 7.32. ábrán látható fázisdiagram likviduszfelületének vetületét mutatjuk be. Az a) ábrán itt is a három dimenziós fázisdiagram látható, benne hét különböző hőmérsékleten az állandó hőmérsékletet jelentő háromszögek által a felületen kijelölt metszésvonalak láthatók. Ezeket a hasáb alapját képező háromszögre vetítve kaphatjuk meg a b) ábrán látható szintvonalas vetületi képet. A szintvonalak a háromszög csúcsai felől befelé haladva csökkenő hőmérsékleteket jelentenek. Ezen a vetületen pl. jól nyomon követhetjük a kétfázisú eutektikus összetétel változását a hőmérséklettel (szaggatott vonal, nem állandó hőmérsékletű) az E_{AB} , E_{AC} és E_{BC} kétkomponensű eutektikumoktól az E_3 -mal jelzett pont felé, ahol a kétfázisú eutektikumot jelölő vonalak a háromfázisú eutektikum invariáns (zérus szabadsági fokú) pontjában találkoznak. Hasonló vetületeket rajzolhatunk a három szoliduszfelületről is, amelyen a szilárd fázisok hőmérsékletfüggő egyensúlyi viszonyait követjük nyomon.

Háromnál több komponens esetén a fázisdiagramok megjelenítése már sokkal bonyolultabb feladat. Ha csak az összetételt akarnánk ábrázolni egy négykomponensű elegyen, akkor – a három-

komponensű elegy egyenlőoldalú háromszögbeli megjelenítése mintájára – használhatnánk egy szabályos tetraédert, amelynek négy csúcsában a négy tiszta komponens helyezkedne el, a négy magasságvonal mentén pedig lineárisan változna azok koncentrációja. Sokat azonban ezzel sem nyernénk, mivel az egyensúlyi hőmérsékleteknek (vagy nyomásoknak) már csak a negyedik dimenzióban maradna hely, de a fázishatárok vetülete a tetraéder belsejében is nehezen megjeleníthető lenne. Szokás ezért háromnál több komponens esetében a kettő feletti komponensek koncentrációját állandóan tartva „kvázi kétkomponensű”, vagy a három feletti komponensek koncentrációját állandóan tartva „kvázi háromkomponensű” fázisdiagramokat rajzolni, amik valójában a többdimenziós fázisdiagramok metszetei. Ha a gyakorlati szempontoknak jobban megfelel, akkor a többdimenziós fázisdiagramokból is lehet leképezni különböző vetületeket. Ezeket különösen a fémkohászatban vagy az ásványtanban szokás használni.

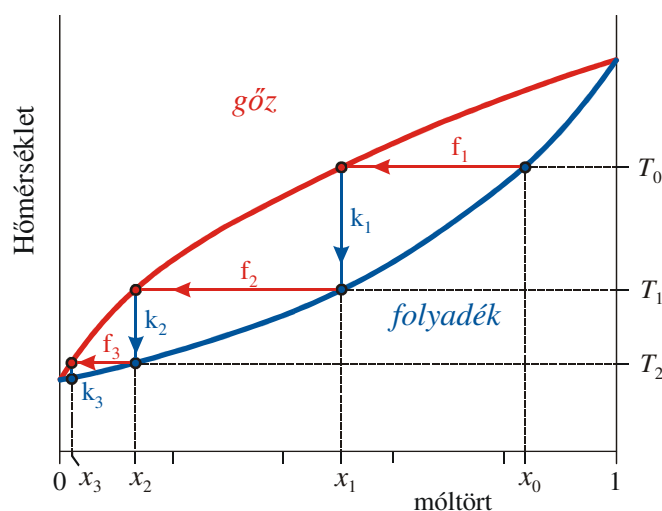
7.8. Komponensek elválasztása különböző fázisdiagramok esetén

A laboratóriumi és a vegyipari gyakorlatban sokszor felmerülő feladat elegyek elválasztása, azokból valamelyik tiszta komponens kinyerése. A fázisegyensúlyok kihasználásával ez a feladat gyakran jól megoldható. A következőkben áttekintünk néhány lehetőséget a különböző fázisdiagramok felhasználásával történő elválasztásra.

Gyakran alkalmazott elválasztási módszer a *desztilláció*¹. Ez a legjobban akkor működik, ha egy kétkomponensű elegy közel ideális, így gőz-folyadék fázisdiagramja a 7.13. ábrához hasonló. Ilyen elegy *frakcionált desztilláció* módszerével történő szétválasztását a 7.34. ábra alapján könnyen megérthetjük.

Az ábrán bejelölt x_0 összetételű folyadékelegyet a forráspontjára melegítve abból az f_1 konóda mentén forralással az x_1 összetételű gőzelegyet kapjuk. Ha ezt a gőzelegyet a folyadékról elvezetve kondenzáltatjuk, akkor a k_1 vonal mentén ugyancsak x_1 összetételű folyadékelegyet kapunk. Ezt forralva, az f_2 konóda mentén belőle az x_2 összetételű gőzelegyet, majd elvezetés és kondenzáltatás után a k_2 vonal mentén ugyancsak x_2 összetételű folyadékelegyet kapunk. Az ismételt forralást és kondenzációt az f_3 konóda és a k_3 (alig látható) vonal mentén elvégezve végül az x_3 összetételű folyadékelegyhez jutunk. Amint az ábráról leolvashatjuk, az illékonyabb komponens koncentrációja a desztilláció kezdetén az $1 - x_0$ összetételnek megfelelő kb. 16 %-ról az első forralás után kb. 50 %-ra, a második után kb. 86 %-ra, míg a harmadik után mintegy 98 %-ra növekedett. Ebből arra következtethetünk, hogy – az ábrán már nehezen lerajzolható – további néhány lépésben elegendően tisztán kapnánk meg az illékonyabb komponenst.

¹ A szó a latin *stilla* = csepp főnévből a *de-* előtaggal képezett ige származéka, jelentése: kicsepegés.



7.34. ábra. Kétkomponensű, közel ideális elegy desztillációjának ábrázolása $x - T$ fázisdiagramban.

Fontos észrevenni azonban, hogy a leírt és az ábrán berajzolt dústítási viszonyok csak akkor érvényesek, ha a folyadékból csak egészen kis mennyiséget forralunk el. Ezt meg lehetne valósítani ún. *szakaszos desztillációval*, amikor valóban befejeznék a desztillációt nagyon kevés anyag elforralása után, majd a kondenzátumot újra desztillálnánk. Van azonban ennél hatékonyabb módszer is, a *folyamatos desztilláció* vagy *rektifikáció*¹. Ennek kivitelezése egy desztilláló oszlopban, latin eredetű szóval *kolonnában* történik. Régebbi ipari berendezésekben az oszlopba ún. tányérrakat szereltek egymás fölé. Ebben a T_0 hőmérsékletű forralóból felfele tartó gőzök az első tányéron lévő, felülről buboréksapkával vagy buborékszeleppel zárt csövön keresztül jutnak fel az első tányér fölé, ahol kondenzálnak. A forralóból folyamatosan érkező gőzök a kondenzátumot mindig a harmatpont T_1 hőmérsékletén tartják, a kondenzáció során felszabaduló hő pedig azt folyamatosan el is forralja. Így egyrészt a keletkező gőzök feljutnak az eggyel feljebb elhelyezkedő tányérba, ahol T_2 hőmérsékleten kondenzálnak, másrészt a tányéron felgyülemlt folyadék egy része megfelelően kialakított (a forraló folyadékszintje alá lenyúló) túlfolyón át visszafolyik a forralóba. A második tányérban ugyanez történik: az ott T_2 hőmérsékleten elpárolgó gőz folyamatosan feljut a fölötte lévő tányérba (ahol T_3 hőmérsékleten kondenzál), a felgyülemlt folyadék egy része pedig folyamatosan visszafolyik az alatta lévő tányérba. A folyamat eredményeként a forralóban lévő x_0 összetételű folyadék állandóan T_0 hőmérsékleten forr, az első tányérban az összetétel x_1 , a hőmérséklet T_1 , a második tányérban az összetétel x_2 , a hőmérséklet T_2 , és így tovább. Megfelelően működtetett oszlop esetén a 7.34. ábra minden egyes elforralási-kondenzáltatási lépése az egymást követő tányérekben valósul meg, így folyamatos (lassú) betáplálás esetén a forralóban lévő x_0 összetételű elegy az egymás fölötti tányérek számától függő mértékben feldúsul az illékonyabb komponensre nézve. Ez éppen megfelel annak, mintha a

¹ A szó a latin *rectus* = egyenes, helyes, egyszerű melléknév származéka, az összetett elegyből az egyszerű (jó) anyag előállítására utal.

tányérok számának megfelelő számú szakaszos desztillációt végeznénk igen kis elforralással. Ennek megfelelően a rektifikáló oszlopok hatékonyságát a tányérok számával lehet jellemezni.

Ahhoz, hogy a rektifikáló oszlopból folyamatosan kivehessük a feldúsult elegyet, a dúsítatlan elegyet folyamatosan be kell táplálni. Eközben az oszlopon belüli anyagáramnak nagyobbnak kell lenni, mint amekkora a betáplálás és az elvétel, hogy mindig legyen lehetőség az egyes tányérok az egyensúlyi hőmérséklet és összetétel kialakulására. Ennek elősegítésére a legfelső tányérról távozó gőzt (ez a *fejtermék*) sem vezet ki teljesen, hanem egy részét visszafolyatják az oszlopba. Ezt a visszafolyó hányadot nevezik *refluxnak*. Folyamatos működés esetén természetesen a forralóban feldúsuló kevésbé illékony komponens miatt innen is el kell vezetni az elegyet (ez a *fenéktermék*, ami a kevésbé illékony komponensben dúsabb). Ha csak az illékonyabb komponens kinyerése a rektifikálás célja, akkor a betáplálás történhet a forralóhoz közeli egyik alsó tányérba. Ha a kevésbé illékony komponens is közel tiszta állapotban akarjuk kinyerni, akkor a betáplálást az oszlop középmagassága táján célszerű végezni. Ilyenkor az oszlopban a betáplálás helyétől lefelé elhelyezkedő tányérokban a fázisdiagram jobb felén, emelkedő hőmérsékletek irányában berajzolható merőleges vonalak mentén történik a tányérankénti egyensúly kialakulása, ami a kevésbé illékonyabb komponens lépésenkénti dúsulását eredményezi.

A szelepek és visszafolyók megépítése meglehetősen költséges, és méretük sem könnyen változtatható. Helyettük gyakran alkalmaznak ún. *töltetes oszlopokat*, amelyekbe valamely nagy felületű töltőanyagot tesznek. Ez a töltőanyag állhat kis csövecskékből, apró gömbökből, vagy más olyan idomokból, amik egyrészt nagy felületet biztosítanak a folyadék és a gőz érintkezésére, másrészt a felfelé haladó gőz és a lefelé haladó folyadék áramát kellően korlátozzák ahhoz, hogy a folyadék-gőz egyensúly kialakuljon, de a fejtermék és a fenéktermék elvételének megfelelő anyagáram rajtuk áthaladhasson. A töltetes oszlopok hatékonyságát a tányéras oszlopokéhoz hasonlítva *elméleti tányérszámban* szokás mérni, amely megadja az olyan tányéras oszlop tányérjainak számát, amelynek elválasztási hatékonysága megegyezik az adott töltetes oszlopéval. A töltetek hatékonyságát pedig az egy elméleti tányér megvalósításához szükséges kolonna-magassággal (angol nevén *Height Equivalent to one Theoretical Plate*, rövidítve HETP) mérik. (Természetesen a kisebb magasság hatékonyabb elválasztási képességet jelent.)

A 7.34. ábra és a desztillációs folyamat leírása alapján világos, hogy a gőzben csak az illékonyabb komponens dúsulása következhet be, ezért azeotrópos elegyek elválasztási lehetőségei korlátozottak. Míg az azeotrópos összetételtől eltérő koncentrációjú, maximális forrásponttal rendelkező azeotróp elegyek komponensei desztillációval elválaszthatók, addig a minimális forráspontú azeotrópos elegyekből csak a minimális forráspontú elegy nyerhető ki. Az azeotrópos koncentrációjú folyadékelegyek összetétele forraláskor nem változik, így azok komponensei egyik esetben sem szétválaszthatók. (Ilyen pl. a 96 térfogatszázalék etanoltartalomú etanol-víz elegy,

amelynek minimális a forráspontja.) Ezek az elegyek pl. úgy választhatók szét, ha olyan háromkomponensű azeotrop elegyet készítünk belőlük, amelyekben a dúsítandó komponens azeotrópos koncentrációja nagyobb, mint a kétkomponensű elegyben, és azt választjuk el rektifikálással. Az etanol-víz elegy helyett pl. benzol-etanol-víz elegyből majdnem teljesen tiszta etanol desztillálható. Mivel az azeotrópos összetétel nyomásfüggő, ezért az atmoszferikus rektifikáció eredményeként nyert azeotrópos összetételű elegy a légköritől különböző nyomáson is jelentősen tovább dúsítható lehet. Az etanol-víz elegy esetén pl. 11,5 kPa-nál kisebb nyomáson már egyáltalán nem jelenik meg azeotrópos összetétel.

A 7.34. ábrán vázolt desztillációhoz termodinamikai szempontból teljesen hasonló módon választható el két olyan komponens is, amelyek mind folyadék, mind szilárd fázisban közel ideális elegyet alkotnak, így sem fagyáspontgörbéjük, sem olvadáspontgörbéjük nem mutat szélsőértéket. A 7.18. ábrán látható fázisdiagram alapján könnyen belátható, hogy a megolvasztott elegyben az alacsonyabb olvadáspontú anyag $x_{1,l}$ koncentrációja nagyobb, mint a vele egyensúlyban lévő $x_{1,s}$ összetételű szilárd fázisban. Ha a folyadékelegynek egy kis részét fagyasztjuk meg, a kiváló kristályban a magasabb olvadáspontú anyag feldúsul. Ha ezt újra megolvasztjuk, majd kis részét hagyjuk megszilárdulni, akkor az tovább dúsul. Néhány átkristályosítás után eljuthatunk kis mennyiségű tiszta anyaghoz is.

A szakaszos kristályosításnak is létezik a gyakorlatban egy „folytonos” változata, a *zónaolvasztás*. Az eljárás során pl. egy vékony csőbe fémet öntenek, és hagyják megszilárdulni. A cső anyaga a fémmel (és annak szennyezéseivel) nem elegyedik, olvadáspontja pedig sokkal magasabb a fém olvadáspontjánál. A cső körül egy mozgatható fűtőberendezés helyezkedik el, amely először a cső végét melegíti fel, ahol a fém megolvad, és az alacsonyabb olvadáspontú szennyező az olvadékban feldúsul. A fűtőberendezést lassan tolják a cső másik vége felé, miközben ott, ahonnan az elkerül, a folyadékeleggyel egyensúlyban lévő szilárd fázis kifagy, ahová kerül, ott pedig a szilárd fém egésze megolvad. Ahogy az olvadt zóna a fűtőberendezéssel együtt lassan halad a cső másik vége felé, a megolvadt részekből mindig „begyűjti” a szennyezőket, amik a zóna megszilárduló részén csak kisebb mennyiségben fagynak ki. Amikor a fűtés végighaladt a csövön, a végén a szennyezőkben dús zónát a fémtől elválasztják. Az eljárás többször megismételhető, aminek eredményeképpen egyre tisztább lesz az így kezelt fém. Az ismétlés úgy is történhet, hogy egyszerre halad végig több egymás után elhelyezkedő fűtőberendezés a csövön, így hamarabb elvégezhető több kristályosítási eljárás is. Ez az eljárás nemcsak közel ideális elegyet képező komponensekre működik, hanem alkalmazható a 7.25. ábra eutektikus fázisdiagramja és 7.28. ábra fázisdiagram-típusai esetén is, hiszen azoknak a tiszta A komponenshez közeli összetételeinél is teljesül, hogy a „szennyező” B komponens a folyadékfázisban feldúsul.

Hatékony szétválasztás érhető el kristályosítással abban az esetben, ha a komponensek szilárd fázisban nem elegyednek egymással, mint pl. a 7.24. ábrán látható fázisdiagramban. Ebben az esetben a folyékony elegyből az összetételtől függően az egyik vagy a másik tiszta komponens válik ki szilárd fázisként – kivéve, ha éppen az eutektikus összetételű elegyet hűtjük. (Az ettől eltérő összetételű elegyek esetén is előbb-utóbb eléri a maradék folyadék összetétele az eutektikus összetételt, miközben belőle az egyik tiszta komponens válik ki.) Ilyen elegyek pl. sók vizes oldatai, amelyekből tiszta só kristályosodik.

Egymással nem elegyedő folyadékok is kedvező lehetőséget teremtenek az elválasztásra. Az egyik erre alapuló módszer a *vízgőzdesztilláció*. Ennek egyik leggyakoribb alkalmazása abból áll, hogy egy vízzel nem elegyedő – általában olajszerű – oldószerrel kioldanak valamilyen értékes anyagot (pl. illatszer, fűszer illóolaját) annak nyersanyagából, majd az olajat vízzel keverik és úgy desztillálják. Ezt részint azért teszik, mert az olaj forralásával megvalósítható desztillációhoz nagyon magas hőmérséklet kellene, amelyen az értékes anyag esetleg tönkremenne, részint azért is, mert az alacsonyabb hőmérsékleten végrehajtott desztilláció egyszerűbb és olcsóbb is. Vizsgáljuk meg termodinamikai ismereteink alapján, hogyan játszódik le a vízgőzdesztilláció. Az illóolajat tartalmazó olajos fázist (pl. vazelinben oldott illóolajat, ami a vazelinnel megkent üveglapokra rárakott virágokból oldódott ki) tekintsük kétkomponensűnek. A vazelin gőznyomása szoba-hőmérsékleten, de még a víz forráspontján is elhanyagolhatóan kicsi az illóolaj p_i és a víz $p_{\text{víz}}^*$ gőznyomásához képest, ezért a nem elegyedő víz és az olajos fázisban lévő illóolaj gőznyomásának összege adja ki a teljes gőznyomást:

$$P = p_{\text{víz}}^* + p_i \quad (7.131)$$

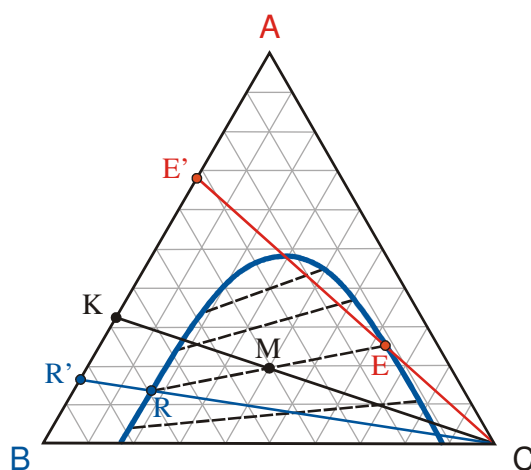
Fontos azt is tudni, hogy ez a gőznyomás független attól, milyen arányban van jelen a víz és az olajos fázis a keverékben. Ha gondoskodunk arról, hogy az olaj és a víz állandóan jól keveredjen és mindig elegendően nagy felületen párologhasson, akkor a gőztérben mindig ez lesz az egyensúlyi gőznyomás. Az egyenletből azt is láthatjuk, hogy a két fázis keverékének forráspontja alacsonyabb lesz a tiszta víz forráspontjánál is, mivel a tiszta víz gőztérbeli parciális nyomásának nem kell elérnie a P légköri nyomást a forrás elindulásához, csak az annál kisebb $P - p_i$ értéket. Ezért mind a forralás, mind a keverés megvalósítható úgy, hogy az olaj és a víz keverékébe egy csövön keresztül külső forralóból állandóan vízgőzt vezetünk be. A keverékből a forró gőz hatására távozó gőzelegyet egy hűtőben cseppfolyósíthatjuk, így a parciális nyomásoknak megfelelő mólarányban kapjuk meg a tiszta illóolajat és a tiszta vizet, amennyiben azok nem elegyednek. (Kismértékű elegyedés esetén az illóolajnak lesz egy kis víztartalma, és a víz is tartalmaz egy kevés illóolajat.) A kapott illóolaj mennyiségét az

$$n_i = n_{\text{víz}} \frac{p_i}{p_{\text{víz}}^*} \quad (7.132)$$

összefüggés alapján számíthatjuk ki. A vízgőzdesztilláció alkalmazható szerves vegyipari termékek tisztítására is. Ha az n_i és $n_{\text{víz}}$ anyagmennyiségek helyébe a megfelelő tömegek moláris tömeggel osztott értékét helyettesítjük be, akkor az eredmény

$$m_i = m_{\text{víz}} \frac{M_i}{M_{\text{víz}}} \frac{p_i}{p_{\text{víz}}^*} \quad (7.133)$$

alakban írható. Ebből azt láthatjuk, hogy a kis moláris tömegű víz kedvezően befolyásolja a desztillátumban a nagyobb moláris tömegű szerves anyag mennyiségét, és ellensúlyozhatja annak esetleg sokkal alacsonyabb parciális nyomását is.



7.35. ábra. Az A komponens extrakciója A–B elegyből C mosófolyadékkal. K: a kiindulási kétkomponensű elegy, M: az összetétel a C mosófolyadék hozzáadása után. Az M összetételű folyadékelegy szétválik az R és E összetételű két fázisra. Ezekből a C mosófolyadék elforralása után az E' összetételű extraktumot és az R' összetételű raffinátumot kapjuk.

Folyadékok korlátolt elegyedése folyadékfázisban is felhasználható a komponensek elválasztására. Példaképpen vizsgáljunk meg egymással korlátlanul elegyedő két komponensből álló elegyet, amelynek egyik komponense elegyedik egy harmadik anyaggal, a másik viszont nem. Ez teremt lehetőséget az elegy komponenseinek – legalább részleges – szétválasztására.

Az *extrakciónak*¹ nevezett elválasztás menete a 7.35. ábrán követhető nyomon. A K összetételű kétkomponensű kiindulási elegyhez C mosófolyadékot adunk, miután az így keletkező M összetételű háromkomponensű rendszer az M ponton áthaladó konódák által az egyensúlyi görbéből kimetszett E (extraktum) és R (raffinátum) összetételű folyadékfázisokra válik szét, amik egy *ülepítőben* sűrűségkülönbségük miatt szétválaszthatók. A szétválasztott folyadékokból a C

¹ A szó a latin *extraho* = kihúzó, kivezet, kiszabadít igéből származik. A művelettel kapcsolatos ige az *extrahál*.

mosófolyadékot elpárologtatva kapjuk a kétkomponensű R' raffinátumot és E' extraktumot. Az extraktum ezután desztillációval tovább dúsítható az A komponensre nézve. (Észrevehetjük, hogy az ábrán berajzolt, a C csúcson átmenő egyenesek mentén az A és B komponens aránya állandó.)

Ugyan az extrakció is megvalósítható többfokozatú extraktorban, ami növeli a dúsítás mértékét, de teljesen tiszta A komponens általában nem lehet ezzel a módszerrel előállítani, azt az extrakciót követő desztilláció eredményezi. Az extrakciót ezért pl. olyan esetben érdemes elvégezni, ha a kétkomponensű elegy azeotrópos, és a K összetételű elegy desztillációval nem tisztítható, de az E' extraktum már igen. Ha a desztilláció hőigénye jelentősen nagyobb, mint az extrakcióé, akkor is érdemes az extrakciós elődúsítást elvégezni.

Az extrakció hatékonyságát a *megoszlási hányadossal* szokás jellemezni. Ehhez a mennyiséghez a megoszlási egyensúly termodinamikai leírásának segítségével juthatunk. A 7.35. ábrán az R és az E összetételű – egymással egyensúlyban lévő – folyadékokban a kinyerendő A komponens kémiai potenciáljának is azonosnak kell lenni, amit a következőképpen írhatunk fel:

$$\mu_B^\ominus + RT \ln \gamma_{x,B} x_B = \mu_C^\ominus + RT \ln \gamma_{x,C} x_C \quad (7.134)$$

Az egyenletben a B index a B-ben gazdag fázist, a C index pedig a C-ben gazdag fázist jelöli. Az egyenlet átrendezésével megkapjuk az A aktivitásainak hányadosát a két fázisban:

$$\frac{a_C}{a_B} = \frac{\gamma_{x,C} x_C}{\gamma_{x,B} x_B} = e^{\frac{\mu_B^\ominus - \mu_C^\ominus}{RT}} \quad (7.135)$$

Mivel sem μ_B^\ominus , sem μ_C^\ominus nem függ a koncentrációtól, ezért az exponenciális kifejezés értéke egy koncentrációtól független állandó, következésképpen a

$$K = \frac{a_C}{a_B} = \frac{x_C \gamma_{x,C}}{x_B \gamma_{x,B}} \quad (7.136)$$

megoszlási hányados is független a koncentrációtól. Ha mind x_B , mind x_C elegendően kicsi ahhoz, hogy mindkét folyadék egyaránt jó közelítéssel ideális elegyként viselkedik az A komponensre nézve, akkor a $\gamma_{x,C}/\gamma_{x,B}$ hányados értéke egynek vehető, és a K megoszlási hányados a koncentrációk arányát adja meg. (Természetesen eközben a B–C elegy biztosan nem ideális, hiszen e két komponens egymással nem elegyedik.)

Vannak olyan extrahálószerke is, amelyek észrevehető mértékben nem elegyednek a dúsítandó komponens oldószerével, viszont azokban a dúsítandó anyag nagyon jól oldódik. Ez a helyzet pl. jódnak kloroform és víz közötti megoszlása esetén: a jód jól oldódik az igen kis mértékben poláros kloroformban és rosszul az erősen poláros vízben. A jód megoszlási hányadosa a kloroform és a víz között kb. 130, így kloroformmal jó hatásfokkal „kirázható” a jód annak vizes oldatából. (A rázás – amit laboratóriumban rázótolcsérben végzünk – a jó keveredést biztosítja a nem elegyedő

oldószerek között, ami előfeltétele az egyensúly gyors kialakulásának.) Nagyon sok kromatográfiás módszer is a nem elegyedő folyadékfázisok közti megoszlás elvén alapul.

8. Kémiai reakciók egyensúlya

Ebben a fejezetben feloldjuk az egyszerű rendszerektől megkövetelt egyik további megkötést, és megengedjük, hogy a rendszerben kémiai reakció is lejátszódjon. Ezzel elérkezünk a kémiai termodinamika vegyészek számára legfontosabb alkalmazásához. A könyvben korábban is előfordult már „kémiai változás”, de az minden esetben a kémiai komponensek helyváltoztatásával járt: vagy a rendszerből ki, illetve oda bejuthattak (nyitott rendszerek), vagy átmehettek egyik fázisból a másikba (fázisegyensúlyok). Amivel ez a fejezet közelebbről foglalkozik, az a *kémiai reakciók* lehetősége, ami azt jelenti, hogy helyváltoztatás nélkül is megváltozhat a rendszerben egy komponens mennyisége. Ez nem zárja ki azt, hogy a reakciópartnerek akár külön fázisban legyenek, viszont lehetővé teszi a kémiai reakciót azonos fázison belül is.

Kémiai reakciókat *sztoichiometriai egyenletek* alakjában írunk le. A termodinamikai leírás során célszerűségi okokból a sztoichiometriai egyenleteket speciális, *zérusra rendezett* alakban írjuk, aminek az az előnye, hogy reaktánsok és termékek (a szokásos egyenletek bal és jobb oldalán szereplő anyagok) egységesen kezelhetők, ami nagyban egyszerűsíti a matematikai formalizmust. Ennek megfelelően egy sztoichiometriai egyenletet általános alakban a következőképpen írunk fel:

$$\sum_{i=1}^R v_i A_i = 0 \quad (8.1)$$

Az egyenletben A_i a reakcióban résztvevő i -edik anyag kémiai képlete, v_i pedig annak sztoichiometriai együtthatója. Az i index végigfut az összes *reakcióban részt vevő* anyagfajtán, amiből összesen R van. (A reakcióban részt nem vevő komponensek – pl. az oldószer – sztoichiometriai együtthatója zérus lenne, ezért felesleges őket szerepeltetni.) Példaképpen írjuk fel az ammóniaképződés egyik lehetséges egyenletét a fenti módon:



Nyilvánvalóan ebben az egyenletben $A_1 = \text{NH}_3$, $A_2 = \text{H}_2$, $A_3 = \text{N}_2$, $v_1 = 1$, $v_2 = -1\frac{1}{2}$ és $v_3 = -\frac{1}{2}$. Mivel a reakcióegyenleteket mégsem ebben a formában szoktuk írni, ezért magát az egyenletet a szokásos



alakban hagyjuk, de a kiindulási anyagok (reaktánsok) v_i sztoichiometriai együtthatóját a (8.1) egyenlet alkalmazása során *negatívnak*, a termékekét pedig *pozitívnak* tekintjük. A továbbiakban a reakcióegyenleteket mindig ennek megfelelően „értelmezzük” az általános leírás során.

8.1. A kémiai egyensúly feltétele állandó nyomáson és hőmérsékleten

Tekintsünk egy reagáló termodinamikai rendszert állandó nyomáson és hőmérsékleten. Ekkor az egyensúly feltételét a 4.1. táblázat alapján a $G(T, P, \mathbf{n})$ szabadentalpia-függvény minimuma jellemzi. A minimum feltételére felírhatjuk, hogy a függvény első differenciálja zérus legyen:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0 \quad (8.4)$$

Mivel a T hőmérséklet, a P nyomás, valamint a reakcióban részt nem vevő $K - R$ számú komponens n_i anyagmennyisége állandó, ezért a kémiai reakció egyensúlyának feltételi egyenlete

$$\sum_{i=1}^R \mu_i dn_i = 0 \quad (8.5)$$

alakban írható. Vizsgáljuk meg ezt a feltételt az általános

$$\sum_{i=1}^R \nu_i A_i = 0 \quad (8.6)$$

kémiai reakció esetén. Az egyes A_i komponensek kémiai potenciálját a

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (8.7)$$

általános alakban írhatjuk. Helyettesítsük ezt be a (8.5) egyenletbe:

$$\sum_{i=1}^R (\mu_i^\ominus + RT \ln a_i) dn_i = 0 \quad (8.8)$$

Az így kapott összefüggésben látszólag R különböző anyagmennyiség dn_i növekménye szerepel, de tudjuk, hogy ezek nem függetlenek egymástól, összeköti őket a sztöchiometriai egyenlet, annak alapján elegendő egyetlen változó, az egyenlet szerint lejátszódó átalakulás mértékének ismerete. Ezt a következőképpen fogalmazhatjuk meg. Legyen az i -edik komponens kiindulási koncentrációja a reakció elindulásakor n_{i0} , reakció közbeni értékét pedig fejezzük ki a reakció előrehaladásától függő, ξ -vel (kis görög „kszi”) jelölt változóval:

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \quad (8.9)$$

A ξ változót a *reakció mértékének*, vagy *reakciókoordinátának* nevezzük¹. A fenti definícióból látható, hogy ξ extenzív mennyiség, mértékegysége pedig mol, azaz azt fejezi ki, hogy hány mól reakcióegyenlet játszódott le. Az egyensúly feltételének megfogalmazásához a dn_i mennyiségre van szükségünk, ami a (8.9) egyenlet differenciálásával

¹ Az IUPAC ajánlásainak a Magyar Szabvány céljára történt fordítása a *reakciókoordináta* kifejezést javasolja. Ez a szó azonban egészen más (molekuláris) értelmezésben használatos a reakciókinetikában, valamint nem fejezi ki elég jól azt, hogy itt a *reakció előrehaladásának mértékéről* van szó, ezért a továbbiakban a *reakció mértéke* kifejezést használjuk. (Az IUPAC eredeti angol nyelvű javaslata az *extent of reaction*.)

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (8.10)$$

alakban írható. Helyettesítsük ezt be a (8.8) egyenletbe:

$$\sum_{i=1}^R (\mu_i^\ominus + RT \ln a_i) \nu_i d\xi = 0 \quad (8.11)$$

Mivel az egyenletben az i indextől nem függő $d\xi$ növekmény tetszőleges lehet, ezért a szorzat másik tényezőjének, az összegnek kell zérusnak lenni a feltétel teljesüléséhez. A kémiai reakció egyensúlyának feltétele tehát az alábbi általános alakra egyszerűsödik:

$$\sum_{i=1}^R \nu_i (\mu_i^\ominus + RT \ln a_i) = 0 \quad (8.12)$$

Érdemes a fenti egyenletben a zárójeles kifejezés helyére visszahelyettesíteni a (8.7) egyenlet szerint a μ_i kémiai potenciált:

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i = 0 \quad (8.13)$$

Ennek az alaknak az az érdekessége, hogy a kémiai egyensúly feltételét a (8.6) sztöchiometriai egyenlettel pontosan megegyező alakban fejezi ki, csak az adott komponens A_i képlete helyén a megfelelő μ_i kémiai potenciál szerepel.

Az (8.12) egyenlet már alkalmazható lenne az egyensúlyi termodinamikai mennyiségek meghatározására, mégsem ezt az alakot szokás erre a célra használni. Írjuk át az egyenletet és vezessünk be néhány jelölést. Az átírást kezdjük a

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i^\ominus = -\sum_{i=1}^R \nu_i RT \ln a_i \quad (8.14)$$

átrendezéssel. Vegyük észre, hogy a baloldali összegben a μ_i^\ominus standard kémiai potenciálok azonosak a megfelelő standard állapotokhoz rendelhető G_i^\ominus parciális moláris szabadentalpiával.

Ennek megfelelően a

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i^\ominus = \sum_{i=1}^R \nu_i G_i^\ominus = \Delta_r G^\ominus \quad (8.15)$$

egyenlettel definiálható $\Delta_r G^\ominus$ mennyiséget a *reakció standard szabadentalpiájának* nevezzük. (Az összegzés eredményét azért jelöljük a különbséget jelentő Δ görög betűvel, mert a reakcióban szükségképpen van negatív ν_i sztöchiometriai együttható is, így az a termékek és a kiindulási anyagok standard szabadentalpiáinak különbsége.) A (8.14) egyenlet jobb oldalán az RT szorzó kiemelhető az összegzés elé, a logaritmusok ν_i szorzótényezője pedig bevihető a logaritmusfüggvénybe az argumentum hatványkitevőjeként, majd az így kapott logaritmusok összege helyett

írhatjuk az argumentumok szorzatainak logaritmusát, alkalmazva a szorzatot jelentő, általánosan használatos Π (nagy görög „pí”) jelölést:

$$\sum_{i=1}^R \nu_i RT \ln a_i = RT \sum_{i=1}^R \ln(a_i)^{\nu_i} = RT \ln \prod_{i=1}^R (a_i)^{\nu_i} \quad (8.16)$$

Az átalakítások elvégzése és a fenti jelölések alkalmazása után a (8.14) egyenlet az alábbi alakban írható:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln \prod_{i=1}^R (a_i)^{\nu_i} \quad (8.17)$$

Mivel a bal oldalon álló $\Delta_r G^\ominus$ standard reakció-szabadentalpia nem függ az összetételtől, ezért a jobb oldalon álló szorzat sem. A kémiai egyensúly feltétele így kifejezhető azzal is, hogy az *egyensúlyi* a_i aktivitásokból képezett

$$K_a = \prod_{i=1}^R (a_i)^{\nu_i} \quad (8.18)$$

egyensúlyi állandó az adott nyomáson és hőmérsékleten *független az összetételtől*. A fenti eredményeket a gyakran használt

$$-\Delta_r G^\ominus = RT \ln K_a \quad (8.19)$$

összefüggésben foglalhatjuk össze, bár az egyensúlyi állandó kiszámítására az ezzel egyenértékű

$$K_a = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}} \quad (8.20)$$

összefüggés a legalkalmasabb.

A (8.19) és (8.20) egyenleteknek igen széleskörű az alkalmazási lehetősége. Ha ismerjük a K_a egyensúlyi állandót és a reaktív komponensek aktivitásának összetételfüggését, akkor bármely kiindulási összetételből indított reakció esetén kiszámíthatjuk az egyensúlyi reakcióelegy összetételét. Az egyensúlyi állandót a (8.18) egyenlet alapján meghatározhatjuk az egyensúlyi reakcióelegy összetételének mérésével (ha ismerjük az aktivitási tényezőket), de kiszámíthatjuk termodinamikai adatokból is, amihez a (8.15) és a (8.20) egyenletek alapján elegendő ismerni a reagáló komponensek standard kémiai potenciálját. Ezek kiszámításával a 8.3. alfejezetben foglalkozunk részletesebben.

8.1.1. Az egyensúlyi állandó kapcsolata a reakcióegyenlettel

Fontos tudatában lenni annak, hogy az egyensúlyi állandó alkalmazásának vannak bizonyos korlátai. Ezek közül az egyik legfontosabb, hogy az *nem egy adott reakcióra*, hanem egy konkrét *reakcióegyenletre* vonatkozik. Ennek kifejtése során egyúttal bemutatjuk az egyensúlyi feltétel alkalmazását is konkrét reakció, illetve reakcióegyenlet esetén. Tekintsük a fejezet bevezetőjében

példaként már említett ammóniaképződési reakciót. Írjuk fel azt a (8.3) sztöchiometriai egyenlet formájában:



Írjuk fel erre a reakcióra az egyensúlyi állandót és a reakció standard szabadentalpiáját:

$$K_{a,1} = \frac{a_{\text{NH}_3}}{(a_{\text{H}_2})^{3/2} (a_{\text{N}_2})^{1/2}} \quad \Delta_{r,1} G^\ominus = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus - \frac{3}{2} \mu_{\text{H}_2}^\ominus - \frac{1}{2} \mu_{\text{N}_2}^\ominus \quad (8.22)$$

Tekintsünk most egy másik sztöchiometriai egyenletet, amely ugyancsak az ammónia képződését írja le, de nem szerepelnek benne tört sztöchiometriai együtthatók, csak egészek:



Írjuk fel most erre a reakcióra az egyensúlyi állandót és a reakció standard szabadentalpiáját:

$$K_{a,2} = \frac{(a_{\text{NH}_3})^2}{(a_{\text{H}_2})^3 a_{\text{N}_2}} \quad \Delta_{r,2} G^\ominus = 2\mu_{\text{NH}_3}^\ominus - 3\mu_{\text{H}_2}^\ominus - \mu_{\text{N}_2}^\ominus \quad (8.24)$$

Az összehasonlításból látható, hogy a (8.23) reakcióegyenlethez tartozó $\Delta_{r,2} G^\ominus$ éppen kétszerese a (8.21) reakcióegyenlethez tartozó $\Delta_{r,1} G^\ominus$ értékének – amint azt várjuk. Ugyanakkor a két egyensúlyi állandó sem azonos; $K_{a,2}$ éppen a négyzete $K_{a,1}$ -nek.

A példa alapján levonhatjuk azt a következtetést, amit már előrebocsátottunk: az egyensúlyi állandó soha *nem a reakcióra*, mindig az adott *reakcióegyenletre* vonatkozik. Azt is láttuk, hogy amíg a reakció standard szabadentalpiája a reakcióegyenletben szereplő sztöchiometriai együtthatókkal *arányos*, addig az egyensúlyi állandó azokkal *exponenciálisan változik*.

Vegyük észre azt is, hogy a felírt reakció *irányának* is következménye van az egyensúlyi állandó értékére nézve. Világos, hogy ha bármelyik reakciót fordítva (az ammónia elemeire történő bomlására) íránk fel, akkor a standard reakció-szabadentalpiák előjelet váltanának, az egyensúlyi állandók pedig éppen az eredeti reakcióegyenletekre vonatkozó reciprok értékei lennének.

A reakcióelegyekben, beleértve az élő szervezeteket is, általában igen sok reakció együttes (latin eredetű szóval *szimultán*) lejátszódásával kell számolni, ezért fontos feladat a szimultán reakciók egyensúlyának termodinamikai leírása. Elvileg ez nem bonyolultabb, mint egyetlen reakció esetén: minden egyes reakcióra érvényes az arra jellemző egyensúlyi állandóval kifejezhető feltétel, a reakciókban közös komponenseknek ugyanabban a fázisban természetesen azonos a koncentrációja, továbbá érvényes a sztöchiometriai reakciók írása során megszokott feltétel, az atomszám (vagy elemszám) megmaradása is. Könnyen kitalálhatjuk azonban, hogy a feltételek megfogalmazásakor elegendő csak a *független reakciók* egyensúlyi állandóinak figyelembevétele.

Függetlennek akkor nevezünk egy reakciót, ha a már felírt reakcióegyenletekből összeadás vagy kivonás (azaz lineáris kombinációk) segítségével nem állítható elő. Ha ugyanis összeadással vagy kivonással egy reakció előállítható már figyelembe vett reakciókból, akkor a (8.19) egyenlet

értelmében annak $\Delta_r G^\ominus$ standard reakció-szabadentalpiája ugyanígy összeadással vagy kivonással, K_a egyensúlyi állandója pedig szorzással vagy osztással előállítható azok megfelelő adataiból, így nem jelent újabb feltételt az egyensúlyra nézve. A független reakciók számának megállapítása egyszerűbb esetekben a lehetséges reakcióegyenletek vizsgálatával is lehetséges. Bonyolultabb esetben – ha sok reakció játszódhat le a rendszerben – ez a módszer meglehetősen nehézkesé válik. Ilyenkor azt lehet kihasználni, hogy a független reakciók *lineárisan függetlenek* egymástól, és lineáris algebrai módszerekkel meg lehet állapítani azok számát. Ezt az ún. *sztoichiometriai mátrix* rangjának meghatározásával lehet elvégezni. (A sztoichiometriai mátrix oszlopai a reakciókat jelenítik meg, a mátrix sorai pedig a komponenseket. A mátrix soraiban az egyes komponenseknek az oszlopnak megfelelő reakcióban lévő sztoichiometriai együtthatója szerepel.) Az egyensúlyi feltételek meghatározásánál figyelembe vett reakciók többféleképpen kiválaszthatók a lehetséges reakciók közül, mindössze arra kell ügyelni, hogy a kiválasztott reakciók függetlenek legyenek egymástól.

8.1.2. Kémiai reakciók hajtóereje: az affinitás

A reakció szabadentalpiája nemcsak az egyensúlyban, hanem a változásokban is szerepet játszik. Ennek bemutatásához térjünk vissza a szabadentalpia (8.4) differenciáljához, amiben a dn_i helyére írjuk be a (8.10) egyenlet szerinti kifejezést:

$$dG = -SdT + VdP + \left(\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i \right) d\xi + \sum_{i=R+1}^K \mu_i dn_i = 0 \quad (8.25)$$

A dG teljes differenciáljában különválasztottuk a reakcióval együttjáró anyagmennyiség-változását leíró összeget a nem reagáló $K - R$ komponens anyagmennyiség-változását leíró összeget. Tudjuk, hogy a teljes differenciálban a változók növekményeinek együtthatói az adott változó szerinti parciális deriváltak. Ebből az következik, hogy a G függvény ξ reakcióérték szerinti parciális deriváltja éppen a $d\xi$ előtti összeg, azaz

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P,n_j>R} = \sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^R \nu_i G_i = \Delta_r G \quad (8.26)$$

A fenti kifejezést összehasonlítva a (8.5) egyenlettel azt mondhatjuk, hogy kémiai reakciók egyensúlyának feltételét a

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P,n_j>R} = 0 \quad (8.27)$$

alakban is megfogalmazhatjuk. Ez is pontosan azt fejezi ki, hogy a reakció lejátszódása során a termodinamikai rendszernek olyan állapotba kell eljutni, amelyben a szabadentalpia-függvénynek szélsőértéke van. Stabilis egyensúlyban ennek minimumnak kell lenni, így azt várjuk el, hogy a

szabadentalpia-függvény a reakció mértékének függvényében *konvex* legyen, tehát a spontán reakció során a szabadentalpia csökkenjen. Ez azt is jelenti, hogy az egyensúlytól távol a

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P,n_j>R}$ derivált értéke az egyensúlyi ξ -nél kisebb reakciómértékeknél negatív, az annál

nagyobbaknál pozitív, az egyensúly felé közeledve pedig abszolút értéke egyre csökken, míg egyensúlyban el nem éri a zérust. (Megjegyezzük, hogy a pozitív derivált az ellenkező irányú reakcióra nézve – ami ebben a tartományban valóban lejátszódik az egyensúly felé közeledve –

ugyancsak negatív.) A $-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P,n_j>R}$ mennyiség ennek megfelelően a kémiai egyensúlytól való

távolság szabadentalpiában mérhető mértéke lehet, ami megmutatja, mennyire spontán játszódik le az adott reakció az aktuális állapotból. A kémia korai szakaszában – az alkímia időszakában – az anyagok hajlamát a kémiai reakcióra a latin eredetű *affinitás*, azaz (vegy)rokonság szóval fejezték

ki. Ezért nevezte el de Donder¹ a $-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P,n_j>R}$ mennyiséget affinitásnak. Ennek értéke az adott

elegyben a spontán reakcióra való „hajlam”, így az affinitás a kémiai reakció hajtóerejét jelenti. Amint láthatjuk, a kémiai termodinamika segítségével ezt a régóta használatos kifejezést sikerült pontosítani és mennyiségileg is meghatározni. A szabadentalpia függvény vizsgálata segítségével könnyen megérthetjük a kémiai egyensúly kialakulásának termodinamikai hátterét.

Ennek illusztrálására tekintsük a 8.1. ábrát. Az ábrán egy olyan gázelegy szabadentalpiáját ábrázoljuk a ξ reakciómérték függvényében, amelynek kiindulási összetétele ($\xi = 0$ értéknél) $n_{\text{H}_2} = 1,5$ mol, $n_{\text{N}_2} = 0,5$ mol és $n_{\text{NH}_3} = 0$ mol, következésképpen teljes átalakulás ($\xi = 1$) esetén csak 1 mol ammónia van az elegyben, a hidrogén és a nitrogén teljes mennyisége elfogy. A (8.9) összefüggés alapján felírhatjuk a gázelegy összetételét a ξ reakciómérték függvényében:

$$n_{\text{H}_2} = 1,5 - 1,5\xi \quad n_{\text{N}_2} = 0,5 - 0,5\xi \quad n_{\text{NH}_3} = \xi \quad (8.28)$$

Az elegy összmólszámát a három komponens anyagmennyiségének összege adja meg, ami a fentiek alapján $2 - \xi$ mol, így a komponensek móltörtje

$$x_{\text{H}_2} = \frac{1,5 - 1,5\xi}{2 - \xi} \quad x_{\text{N}_2} = \frac{0,5 - 0,5\xi}{2 - \xi} \quad x_{\text{NH}_3} = \frac{\xi}{2 - \xi} \quad (8.29)$$

alakban írható. Tegyük fel, hogy a gázelegy ideális elegyként viselkedik, és alkalmazzuk a

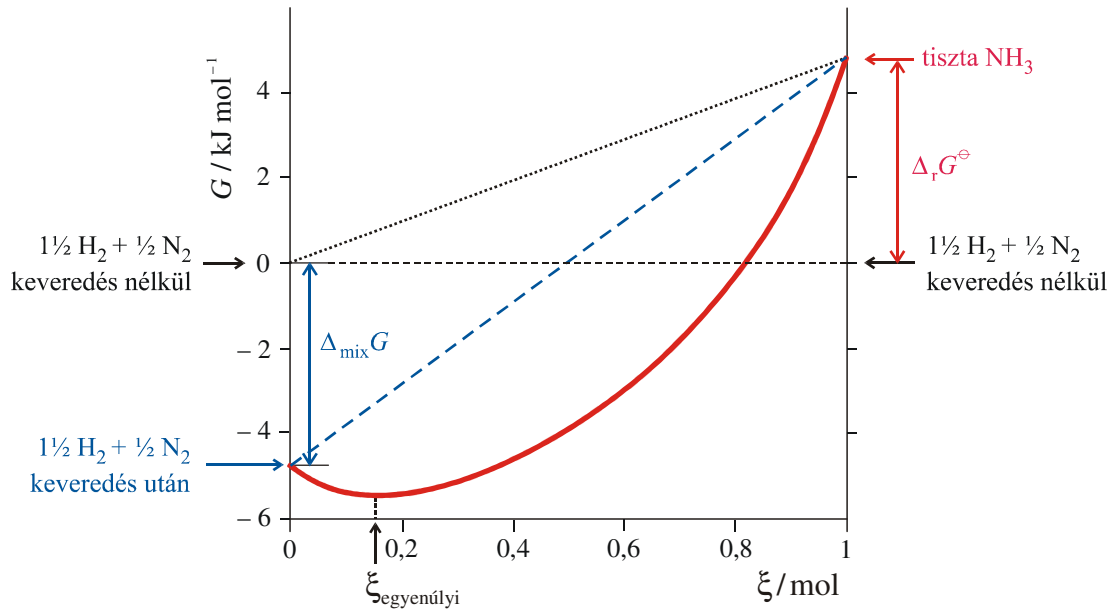
$$G = \sum_{i=1}^R n_i \mu_i = \sum_{i=1}^R n_i (\mu_i^\ominus + RT \ln x_i) \quad (8.30)$$

¹ Théophile Ernest de Donder (1872–1957) termodinamikával foglalkozó belga fizikus és matematikus 1936-ban megjelent könyvében részletesen tárgyalta kémiai reakciók egyensúlyát.

összegzést a konkrét elegyre:

$$G = n_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} + n_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2}^{\ominus} + n_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3}^{\ominus} + RT(n_{\text{H}_2} \ln x_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3} \ln x_{\text{NH}_3}) \quad (8.31)$$

A 8.1. ábrán a fenti egyenlet alapján számított adatok láthatók 500 K (226,84 °C) hőmérsékleten és 1 bar (10^5 Pa) nyomáson. A tiszta nitrogén és hidrogén standard kémiai potenciálja zérus, a tiszta ammóniáé pedig 4,800 kJ/mol, RT értéke 4,157 kJ/mol. Ezen a hőmérsékleten az egyensúly eltolódik a kiindulási anyagok irányába.

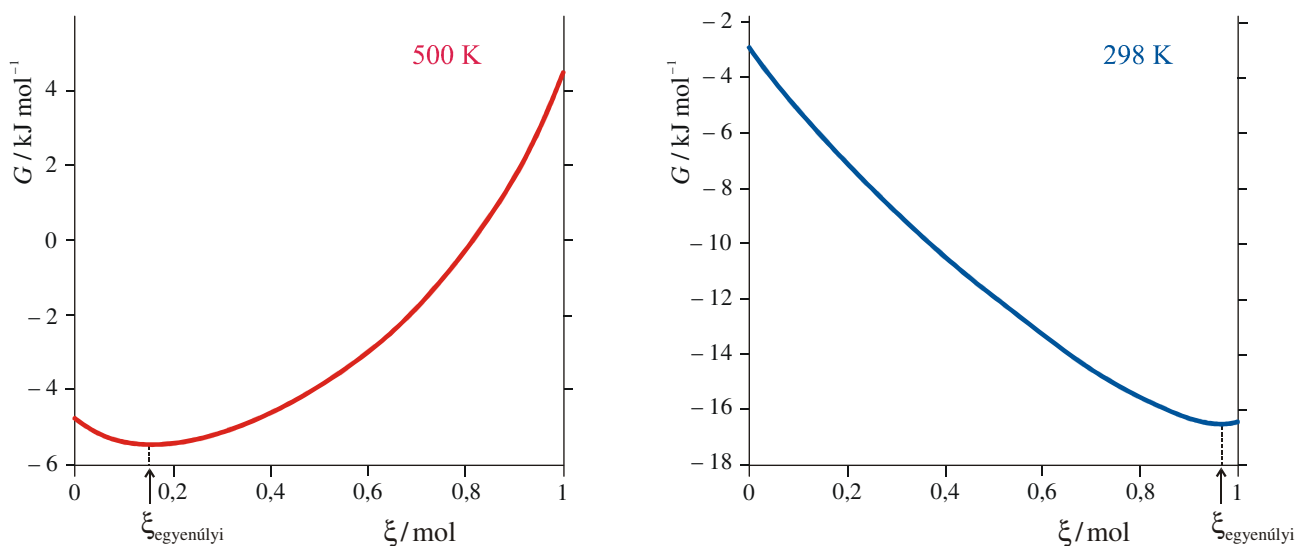


8.1. ábra. A szabadentalpia változása az $1/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{N}_2 = \text{NH}_3$ reakció ξ mértékének függvényében 500 K (226,84 °C) hőmérsékleten olyan elegyben, amelyben a reakció kiindulási állapotában $1/2$ mol H_2 és $1/2$ mol N_2 van jelen, NH_3 nélkül.

Az ábra vizsgálatával betekintést nyerhetünk annak termodinamikai hátterébe, hogy miért nem játszódik le sok reakció teljes mértékben. Ennek alapvető oka az, hogy a szabadentalpia a komponensek keveredésének következményeként csökkenhet, minél több komponens van az elegyben, annál nagyobb mértékben. Ez már a reaktánsok (az 1,5 mol hidrogén és a 0,5 mol nitrogén) keveredésekor is bekövetkezik, ezért az elegy szabadentalpiája nem a standard szabadentalpiák összegétől (ez esetünkben zérus) indul, hanem a (8.31) egyenlet értelmében számítható $-4,675$ kJ/mol keveredési szabadentalpiától. Ha nem lenne keveredés sem a reakció előtt, sem közben (a reaktáns hidrogén és nitrogén egymástól is és a keletkező ammóniától is elkülönülő fázisban lenne), akkor a reakció során a háromfázisú rendszer szabadentalpiája az ábrán látható pontozott egyenes mentén változna. Ha a reaktánsokat engednék keveredni, de az ammónia elkülönülten, másik fázisban keletkezne, akkor a szabadentalpia a szaggatott egyenes mentén változna. Amint láthatjuk, egyfázisú (homogén) elegy esetében a keveredési szabadentalpia még a

reakció lejátszódása előtt megjelenik a rendszerben, és ehhez adódik a keletkező reakciótermék elkeveredéséből származó járulékok. Ezt tükrözi vissza a vastag folytonos vonal, amely a homogén fázisú reakció szabadentalpiáját mutatja a reakció mértékének függvényében. A diagram jobb oldalán külön feltüntettük, mekkora járulékokat képvisel ebben a $\Delta_r G^\ominus$ standard reakció-szabadentalpia, a fennmaradó hányad a keveredés következménye.

A fentiekből azt is kitalálhatjuk, hogy akkor lehet az egyensúlyi összetétel a kiindulási anyagok és a termékek között, mindegyik végponttól viszonylag távol, ha a keveredési szabadentalpia összemérhető a reakció szabadentalpiájával. Az ábrán látható példában (500 K hőmérsékleten) $\Delta_r G^\ominus$ értéke 4,80 kJ/mol, míg RT értéke 4,157 kJ/mol. A két mennyiség közelsége eredményezi azt, hogy a keveredés hatása „versenyezhet” a kémiai reakció hatásával. A 8.2. ábrán még egyszer bemutatjuk a reakcióelegy szabadentalpiáját 500 K hőmérsékleten, valamint összehasonlításképpen 298,15 K hőmérsékleten is, mindkét esetben 1 bar nyomáson, a (8.31) egyenletnek megfelelő ideális elegy közelítésben számítva. Az alacsonyabb 298,15 K hőmérsékleten $\Delta_r G^\ominus$ értéke –16,367 kJ/mol, RT értéke pedig csak 2,478 kJ/mol. Amint az ábrán látható, ekkora eltérés a két mennyiség között elegendő ahhoz, hogy az ammóniaképződés egyensúlyát majdnem teljesen a termék irányába tolja el. Észrevehetjük azt is, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten a kiindulási anyagok keveredési szabadentalpiájának mértéke is csökkent: –4,675 kJ/mol-hoz képest csak –2,776 kJ/mol.



8.2. ábra. A szabadentalpia változása az $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{NH}_3$ reakció ξ mértékének függvényében 500 K (226,84 °C) és 298,15 K (25 °C) hőmérsékleten, 1 bar nyomáson olyan elegyben, amelyben a reakció kiindulási állapotában $\frac{1}{2}$ mol H_2 és $\frac{1}{2}$ mol N_2 van jelen, NH_3 nélkül. 500 K hőmérsékleten az egyensúly a kiindulási anyagok irányába, 298,15 K hőmérsékleten a termék irányába tolódik el.

Ha növekvő hőmérsékleten vizsgáljuk a reakciót, akkor a szabadentalpia minimuma egyre kisebb átalakulásnál jelentkezik. 1000 K hőmérsékleten pl. $\Delta_r G^\ominus = 61,91 \text{ kJ/mol}$, RT értéke pedig 8,135 kJ/mol-ra emelkedik. Ekkor az egyensúlyi összetétel $\zeta = 0,003$ -ra tolódik el, ami az ábra felbontása mellett már zérusnak látszana. (Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggésével részletesebben a 8.4. alfejezetben foglalkozunk.) Ennek alapján azt is megállapíthatjuk, hogy szobahőmérséklettől nem nagy mértékben (legfeljebb néhány 100 K-nel) eltérő hőmérsékleten kb. 100 kJ/mol vagy annál nagyobb standard reakció-szabadentalpia esetén a kiindulási anyagok gyakorlatilag nem alakulnak át (az átalakulás mértéke 10^{-10} -nél kisebb), -100 kJ/mol vagy annál kisebb standard reakció-szabadentalpia esetén pedig a reakció gyakorlatilag teljesen lejártsódik (az átalakulás mértéke 10^{-10} -nél is közelebb van 1-hez).

Érdemes megjegyezni, hogy a nagy affinitás nem mindig jelenti azt, hogy a reakciópartnerek között ténylegesen le is játszódik a reakció. Ennek az oka az ún. *kinetikai gát*, ami azt jelenti, hogy a reakció csak olyan molekuláris változás útján tudna megvalósulni, amelyhez adott körülmények között a molekuláknak nincs elegendő energiája. Így pl. oxigén jelenlétében a legtöbb szerves anyag nincs egyensúlyban, de az oxigénnel egyesülés szobahőmérsékleten az említett molekuláris energetikai okokból nem tud megvalósulni. (Ehhez pl. nagyon meg kell növelni a hőmérsékletet, és olyan viszonyokat biztosítani, amelyek során az exoterm égési reakciók folyamatosan fenn tudják tartani az égéshez szükséges magas hőmérsékletet.) Hasonlóképpen az ábrákon bemutatott ammóniaképződési folyamat sem játszódik le szobahőmérsékleten, noha a termodinamikai egyensúly nagy mértékben a termék ammónia irányába lenne eltolva. Ha az N_2 és a H_2 elgyébe hatékony katalizátort helyezünk el, akkor képződhet az egyensúlyi koncentrációnak megfelelő mértékben ammónia.

8.2. Az egyensúlyi állandó kifejezése különböző aktivitásokkal

Az előző alfejezetben megállapítottuk, hogy az egyensúlyi állandó csak adott reakcióegyenlet esetén egyértelmű. Vizsgáljuk most meg, mennyire függ annak értéke az aktivitás viszonyítási alapjának – a standard állapotnak – megválasztásától. Az elegytulajdonságok tárgyalásához hasonlóan ebben az esetben is kiindulhatunk abból, hogy az elegykomponensek kémiai potenciálja egyértelműen meghatározott, így a

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^R \nu_i (\mu_i^\ominus + RT \ln a_i) = 0 \quad (8.32)$$

feltétel mindig teljesül. Amint azt a 6.3.4. fejezetben láttuk, a μ_i kémiai potenciál felbontása a koncentrációfüggetlen μ_i^\ominus standard potenciálra és az $RT \ln a_i$ koncentrációfüggő tagra nagy-mértékben függ a vonatkoztatási alaptól. Ennek megválasztása a reakciók leírása esetén is

gyakorlati szempontok alapján történik. Gázreakciók esetében célszerűen a tiszta anyag a vonatkoztatási alap, így a móltörttel kifejezett relatív aktivitás kerül a koncentrációfüggő tagba, illetve az azzal egyenértékű össznyomással elosztott fugacitás. Folyadékfázisú reakciók esetében, ha azoknak nem minden tiszta komponense folyadék az adott körülmények között, vagy oldhatóságuk korlátozott a reakcióelegyben, célszerűbb az ideálisan híg oldatra vonatkoztatni, ennek megfelelően a móltörttel kifejezett racionális aktivitást, vagy a molalitással, illetve moláris koncentrációval kifejezett aktivitást alkalmazni. Vizsgáljuk meg, milyen következménye van az említett különböző aktivitások szerepeltetésének az egyensúlyi állandó kifejezésében. A fent leírtak értelmében induljunk ki a (8.18) egyenletből, és írjuk be abba az aktivitások kifejezését a megfelelő koncentrációval (illetve a parciális nyomással):

$$K_a = \prod_{i=1}^R (f_i x_i)^{v_i} = \prod_{i=1}^R (x_i)^{v_i} \prod_{i=1}^R (f_i)^{v_i} = K_x K_f \quad (8.33)$$

$$K_a = \prod_{i=1}^R (\gamma_{x,i} x_i)^{v_i} = \prod_{i=1}^R (x_i)^{v_i} \prod_{i=1}^R (\gamma_{x,i})^{v_i} = K_x K_{\gamma_x} \quad (8.34)$$

$$K_a = \prod_{i=1}^R \left(\gamma_{c,i} \frac{c_i}{c^\ominus} \right)^{v_i} = \prod_{i=1}^R \left(\frac{c_i}{c^\ominus} \right)^{v_i} \prod_{i=1}^R (\gamma_{c,i})^{v_i} = K_c K_{\gamma_c} \quad (8.35)$$

$$K_a = \prod_{i=1}^R \left(\gamma_{m,i} \frac{m_i}{m^\ominus} \right)^{v_i} = \prod_{i=1}^R \left(\frac{m_i}{m^\ominus} \right)^{v_i} \prod_{i=1}^R (\gamma_{c,i})^{v_i} = K_m K_{\gamma_m} \quad (8.36)$$

$$K_a = \prod_{i=1}^R \left(\varphi_i \frac{p_i}{P^\ominus} \right)^{v_i} = \prod_{i=1}^R \left(\frac{p_i}{P^\ominus} \right)^{v_i} \prod_{i=1}^R (\varphi_i)^{v_i} = \prod_{i=1}^R (p_i)^{v_i} \prod_{i=1}^R \left(\frac{1}{P^\ominus} \right)^{v_i} \prod_{i=1}^R (\varphi_i)^{v_i} = \frac{K_p K_\varphi}{(P^\ominus)^{\sum v_i}} \quad (8.37)$$

Az egyenletekből azt olvashatjuk ki, hogy az egyensúlyi állandó kifejezésében az aktivitások helyett a megfelelő koncentrációkat (illetve a parciális nyomásokat) szerepeltetve számítható K_x , K_c , K_m valamint K_p mennyiségeket még meg kell szorozni a megfelelő aktivitási tényezőkből képezett $K_f, K_{\gamma_x}, K_{\gamma_c}, K_{\gamma_m}$ valamint $K_\varphi (P^\ominus)^{\sum v_i}$ mennyiségekkel, hogy a koncentrációfüggetlen K_a egyensúlyi állandót kapjuk. A $K_\varphi (P^\ominus)^{\sum v_i}$ kifejezésben P^\ominus a vonatkoztatási (standard) nyomást jelenti, $\sum v_i$ pedig a reakcióegyenletben szereplő sztöchiometriai együtthatók összege, ami éppen az egy mól reakcióegyenletre vonatkozó mólszámváltozás.

Ez azt jelenti, hogy ha a reakcióelegyet ideális elegynek tekintjük, akkor az x_i móltörtek vagy a c_i , illetve m_i koncentrációk használata esetén a K_x , K_c és K_m ún. *látszólagos egyensúlyi állandókat* állandónak tekinthetjük. A K_p nyomásokkal kifejezett *látszólagos egyensúlyi állandó* azonban ideális elegyek esetében is csak akkor tekinthető állandónak, ha a reakció $\sum v_i$ mólszámváltozása zérus, azaz a termékek összes mólszáma nem különbözik a kiindulási anyagok összes mólszámától. Ettől különböző esetben – azaz mólszámváltozással járó gázreakciók esetén – ideális elegyekben is csak

a

$$K = \frac{K_p}{(P^\ominus)^{\sum \nu_i}} \quad (8.38)$$

közelítő egyensúlyi állandó tekinthető koncentrációfüggetlennek. Természetesen a $(P^\ominus)^{\sum \nu_i}$ értéke abban az esetben, ha a P^\ominus standard nyomás éppen egységnyi, azonosan egynek adódik. (Ez a helyzet akkor, ha a vonatkoztatási nyomás pl. 1 bar, és a parciális nyomásokat is bar egységben helyettesítjük be. Mivel a c^\ominus , illetve m^\ominus standard koncentrációk esetén ez általában így van – azaz $c^\ominus = 1 \text{ mol/dm}^3$, illetve $m^\ominus = 1 \text{ mol/kg}$ –, ezért K_c és K_m nem szorulnak ilyen korrekcióra.)

A fentiekből világosan látszik, hogy ideális elegy közelítésben K_x , K_c , K_m valamint K_p szükségképpen különböznek egymástól. Ugyanez a helyzet azonban akkor is, ha nem alkalmazzuk az ideális elegy közelítést, hiszen a (8.33) – (8.37) egyenletekben az aktivitások különböző standard állapotokra vonatkoznak. Ennek megfelelően azok a (8.17) egyenletnek megfelelő alakba a következőképpen írhatók:

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i^* = -RT \ln \prod_{i=1}^R (f_i x_i)^{\nu_i} \quad (8.39)$$

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_{x,i}^\ominus = -RT \ln \prod_{i=1}^R (\gamma_{x,i} x_i)^{\nu_i} \quad (8.40)$$

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_{c,i}^\ominus = -RT \ln \prod_{i=1}^R \left(\gamma_{c,i} \frac{c_i}{c^\ominus} \right)^{\nu_i} \quad (8.41)$$

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_{m,i}^\ominus = -RT \ln \prod_{i=1}^R \left(\gamma_{m,i} \frac{c_i}{m^\ominus} \right)^{\nu_i} \quad (8.42)$$

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i^*(P^\ominus) = -RT \ln \prod_{i=1}^R \left(\varphi_i \frac{p_i}{P^\ominus} \right)^{\nu_i} \quad (8.43)$$

A fenti egyenletek bal oldala mindegyik esetben nevezhető a reakció $\Delta_r G^\ominus$ standard szabadentalpiájának, azonban mindegyik esetben más és más jelentése, következésképpen más és más értéke is van. Az $f_i x_i$ relatív aktivitás alkalmazása az egyensúlyi állandóban egyúttal azt is jelenti, hogy a (8.39) egyenletben a $\Delta_r G^\ominus = \sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i^*$ standard reakció-szabadentalpia számításához a tiszta anyagok μ_i^* kémiai potenciáljait használjuk a megfelelő fázisban, a megfelelő hőmérsékleten és nyomáson. Hasonlóképpen a (8.40) egyenletben a reakció standard szabadentalpiáját a végtelen híg oldatra vonatkozó $\mu_{x,i}^\ominus$ kémiai potenciálokból, a (8.41) egyenletben a végtelen híg oldatra vonatkozó $\mu_{c,i}^\ominus$ kémiai potenciálokból (a hipotetikus, ideális oldatban $c^\ominus = 1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációnál), a (8.42) egyenletben a végtelen híg oldatra vonatkozó $\mu_{m,i}^\ominus$ kémiai potenciálokból (a hipotetikus, ideális oldatban $m^\ominus = 1 \text{ mol/kg}$ koncentrációnál), a (8.43) egyenletben pedig az i -

edik komponensre nézve ideálisnak tekintett gázelegyenletben a tiszta anyagok P^\ominus standard nyomásra vonatkoztatott $\mu_i^*(P^\ominus)$ kémiai potenciáljaiból számítjuk.

A fentiek alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy a K_a egyensúlyi állandó értéke nemcsak a felírt reakcióegyenlettelől, hanem a kémiai potenciál vonatkoztatási alapjától, az alkalmazott standard kémiai potenciáltól is függ. A helyzet azonban még ennél is bonyolultabb lehet, ha a reakció nem egyetlen (homogén) fázisban játszódik le, hanem legalább két fázisban. Ilyen esetben ugyanis azt is el kell döntenünk, hogy melyik fázisra nézve írjuk fel a kémiai egyensúly feltételét. Sőt, még az is előfordulhat, hogy az egyensúlyi feltétel – egyúttal az egyensúlyi állandó és a reakció szabadentalpiája – megfogalmazásakor nemcsak egyetlen fázisra vonatkoztatjuk a kémiai potenciálokat, vagy az azonos fázisban lévők mindegyikét sem ugyanarra a standard koncentrációra.

Példaként írjuk fel a szénsav képződését vízből és széndioxidból:



A reakcióban résztvevő anyagok mindegyike jelen van a folyadékfázisban, ezért lehet a vonatkoztatási alap a folyadékfázis. A CO_2 és a H_2CO_3 aktivitását célszerűen a végtelen híg oldatra vonatkoztatjuk, de a H_2O aktivitását nyilván érdemes a tiszta folyékony vízre vonatkoztatni. Eszerint az egyensúlyi állandót a (8.18) egyenletnek, a reakció szabadentalpiáját pedig a (8.15) megfelelően az alábbiak szerint írhatjuk:

$$K_a = \frac{\gamma_{x, \text{H}_2\text{CO}_3} x_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{f_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{x, \text{CO}_2} x_{\text{CO}_2}} \quad \Delta_r G^\ominus = \mu_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\ominus - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^* - \mu_{\text{CO}_2}^\ominus \quad (8.45)$$

Az egyensúlyi állandóban a megfelelő komponensek folyadékbeli móltörtje szerepel ugyan, de az aktivitási tényező a víz esetében tiszta vízre, a CO_2 és a H_2CO_3 esetében azonban a végtelen híg oldatbeli viselkedésnek megfelelő „tiszta” széndioxidra és szénsavra vonatkozik. Ha tehát értelmezni akarjuk a reakció $\Delta_r G^\ominus$ standard szabadentalpiáját, akkor legfeljebb azt mondhatjuk, hogy az éppen az a szabadentalpia-változás, ami az 1 mol végtelen híg oldatbeli CO_2 -vel megegyező állapotú „tiszta széndioxidból” és 1 mol tiszta vízből 1 mol végtelen híg oldatbeli H_2CO_3 -mal megegyező állapotú „tiszta szénsav” keletkezésével jár. Ilyen reakció természetesen nem létezik, hiszen mind a CO_2 , mind a H_2CO_3 korlátozottan oldódik csak vízben, ezért vizes oldatukban koncentrációjuk nem érheti el a 100 %-ot. (Persze, ha elérhetné, akkor sem lenne annak állapota az ideálisan híg oldatbelinek megfelelő.) A reakció $\Delta_r G^\ominus$ standard szabadentalpiáját ezért célszerű az adott reakcióegyenletre és az adott standard állapotokra vonatkozó *állandónak* értelmezni, anélkül, hogy valamely konkrétan elvégezhető reakciót kísérő szabadentalpia-változásként értelmeznénk.

A szénsavképződési reakció leírásának azonban nem a (8.44) egyenlet az egyetlen lehetséges módja. Gyakorlati szempontból egyszerűbben kezelhető a



reakcióegyenlet, különösen ha a széndioxid koncentrációját annak parciális nyomása formájában írjuk bele az egyensúlyi állandóba, a víz és a szénsav oldatbeli koncentrációját pedig molaritásban. Ennek megfelelően az egyensúlyi állandó és a reakció standard szabadentalpiája a következőképpen írható fel:

$$K_a = \frac{\gamma_{\text{c,H}_2\text{CO}_3} [\text{H}_2\text{CO}_3]}{\gamma_{\text{c,H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] \varphi_{\text{CO}_2} (p_{\text{CO}_2} / P^\ominus)} \quad \Delta_r G^\ominus = \mu_{\text{c,H}_2\text{CO}_3}^\ominus - \mu_{\text{c,H}_2\text{O}}^\ominus - \mu_{\text{CO}_2}^\ominus \quad (8.47)$$

Az egyensúlyi állandóban a szögletes zárójelbe tett képletek a megfelelő komponens koncentrációjának *mérőszámai* mol / dm³ egységben kifejezve, p_{CO_2} pedig a széndioxid gázfázisbeli *parciális nyomása*. Ezzel összhangban a $\Delta_r G^\ominus$ standard szabadentalpiában mind a szénsav, mind a víz esetében a $\mu_{\text{c},i}^\ominus$ standard kémiai potenciálok olyan elegyre vonatkoznak, amelyben a megfelelő komponens koncentrációja éppen 1 mol / dm³, de a végtelen híg oldatnak megfelelő (feltételezett) állapotban, míg $\mu_{\text{CO}_2}^\ominus$ a tiszta *széndioxidgáz* kémiai potenciálja P^\ominus standard nyomáson, feltételezve, hogy ezen a nyomáson a széndioxid ideális gázként viselkedik. (Ha az ideális gáz közelítést alkalmazzuk a széndioxidra, akkor az egyensúlyi állandó kifejezésében a φ_{CO_2} értéke éppen egységnyi – így a szorzatból akár el is hagyható –, a standard szabadentalpiában pedig $\mu_{\text{CO}_2}^*$, a P^\ominus nyomású tiszta gáz kémiai potenciálja írható.)

Az egyensúlyi feltételeknek a (8.46) egyenletnek megfelelő leírásban azért használhattuk a gázfázisú széndioxid kémiai potenciálját, mert az *azonos a folyadékfázisbeli kémiai potenciállal*, hiszen a két fázis között egyensúly van, a széndioxid pedig szabadon átjárhat a fázisok között. Hasonlóan járhatunk el minden *heterogén reakció* esetén, ha a reakcióban résztvevő komponensek egymással elegyednek. Amint láttuk, ilyenkor mindig fontos tisztázni, hogy a komponenseknek melyik fázisban milyen koncentrációját tartjuk számon, mert a $\Delta_r G^\ominus$ -ben az ahhoz illeszkedő standard kémiai potenciálokot kell szerepeltetni.

8.2.1. Heterogén reakciók egyensúlya nem elegyedő komponensek esetén

Amint arról a 8.1.2. alfejezet végén részletesen olvashatunk, a kémiai egyensúly kialakulásában a reakció standard szabadentalpiája mellett a reaktánsok és a termékek *keveredésének* van szerepe. Ha ez a keveredés nem következik be minden komponensre nézve, akkor a nem keveredő komponensek keveredésének következményeit nem is szükséges beírni az egyensúlyi feltételei közé.

Tudjuk, hogy gázfázisban mindig lehetséges a korlátlan elegyedés, ezért nem elegyedő reaktív komponensek csak kondenzált fázisokban fordulnak elő. A reakció egyensúlyát kifejező általános

$$\sum_{i=1}^R v_i \mu_i = 0 \quad (8.48)$$

feltételi egyenletben válasszuk külön a gázfázisban jelen lévő r komponens és a kondenzált fázisban jelen lévő, egymással nem elegyedő $R - r$ komponens:

$$\sum_{i=1}^r v_i \mu_i + \sum_{i=r+1}^R v_i \mu_i = 0 \quad (8.49)$$

Ha a második összegben szereplő $R - r$ komponens a gáztérben nincs jelen¹, a kondenzált (általában szilárd) anyagok pedig nem elegyednek egymással, azok kémiai potenciáljai függetlenek az összetételtől. A gázfázisban lévő r komponens kémiai potenciálját a szokásos módon a fugacitásokkal felírva a feltételt átírhatjuk a

$$\sum_{i=1}^r v_i \mu_i^\ominus + RT \sum_{i=1}^r v_i \ln \varphi_i \left(\frac{P_i}{P^\ominus} \right) + \sum_{i=r+1}^R v_i \mu_i = 0 \quad (8.50)$$

alakba. A fenti egyenlet második tagjának helyébe írjuk be az

$$RT \sum_{i=1}^r v_i \ln \varphi_i \left(\frac{P_i}{P^\ominus} \right) = RT \ln \prod_{i=1}^r \left(\frac{\varphi_i P_i}{P^\ominus} \right) = RT \ln K' \quad (8.51)$$

kifejezést, és rendezzük át az egyenletet:

$$-\sum_{i=1}^r v_i \mu_i^\ominus - \sum_{i=r+1}^R v_i \mu_i = RT \ln K' \quad (8.52)$$

Az így kapott összefüggés nagyon hasonlít a kémiai egyensúly általános feltételét kifejező egyenlethez, kivéve, hogy a kondenzált fázisban lévő, nem elegyedő komponenseknek *nem* a vonatkoztatási P^\ominus standard nyomáson érvényes standard kémiai potenciálja, hanem a reakcióelegy aktuális nyomásán érvényes kémiai potenciálja szerepel benne.

Vizsgáljuk meg, hogyan számítható ez a P^\ominus standard nyomáson érvényes kémiai potenciálból. A (6.30) egyenlet szerint állandó hőmérsékleten és állandó összetétel mellett (esetünkben tiszta állapotban) a kémiai potenciál a

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + \int_{P^\ominus}^P v_i dP = \mu_i^\ominus + v_i (P - P^\ominus) \quad (8.53)$$

¹ Szigorúan véve a „nem párologó” szilárd vagy folyékony anyagok is mindig jelen vannak a gázfázisban, még ha mérhetetlenül kis mennyiségben is. Ennek a nagyon kis mennyiségnek a szerepe a keveredésben azonban elhanyagolható, így nem is vesszük figyelembe. A reakció egyensúlyának kialakításában pedig nyilvánvalóan nem játszanak szerepet, hiszen a reakció sokkal gyorsabban megy végbe, mint amilyen sebességgel a kondenzált anyag párologni képes lenne.

összefüggés alapján számítható. (Az integrálás eredményében feltételeztük, hogy a v_i moláris térfogat nem függ a hőmérséklettől – ami szilárd anyagokban igen nagy nyomástartományban jó közelítéssel igaz.) Eszerint a nem elegyedő komponensek $v_i \mu_i$ szorzatainak összege a

$$\sum_{i=r+1}^R v_i \mu_i = \sum_{i=r+1}^R v_i \mu_i^\ominus + (p - P^\ominus) \sum_{i=r+1}^R v_i v_i \cong \sum_{i=r+1}^R v_i \mu_i^\ominus \quad (8.54)$$

alapján – P^\ominus -hoz képest nem túl nagy nyomásokon – igen jó közelítéssel megegyezik a $v_i \mu_i^\ominus$ szorzatok összegével, aminek oka az, hogy kondenzált fázisok v_i moláris térfogata már elhanyagolhatóan kicsi ahhoz, hogy a $v_i (p - P^\ominus)$ szorzat is elhanyagolható lehessen a μ_i^\ominus standard kémiai potenciálhoz képest. Mivel szilárd fázisban a termékek és a reaktánsok moláris térfogatainak $\sum_{i=r+1}^R v_i v_i$ különbsége még kevésbé jelentős mennyiség a standard kémiai potenciálok különbségéhez képest, ezért a közelítő összefüggés alkalmazásával nem túl nagy nyomások esetén érvényesnek tekinthetjük a

$$-\Delta_r G^\ominus = \sum_{i=r+1}^R v_i \mu_i^\ominus = RT \ln K' \quad (8.55)$$

egyenletet. Ez azt jelenti, hogy a K' redukált egyensúlyi állandó az általánosan érvényes összefüggés alapján kifejezhető a teljes reakció standard szabadentalpiájával.

Szemléltessük a fentieket egy konkrét reakció, a mészégetés példáján. A reakció a



reakcióegyenlettel írható le. Gázfázisban a reaktánsok közül csak a CO_2 , míg szilárd fázisban a CaCO_3 és a CaO vannak jelen, de az utóbbiak egymással nem elegyednek. A fent leírtaknak megfelelően a redukált egyensúlyi állandót és a reakció standard szabadentalpiáját a következőképpen írhatjuk:

$$K' = \varphi_{\text{CO}_2} (p_{\text{CO}_2} / P^\ominus) \quad \Delta_r G^\ominus = \mu_{\text{CaCO}_3}^*(s) - \mu_{\text{CaO}}^*(s) - \mu_{\text{CO}_2}^\ominus(P^\ominus) \quad (8.57)$$

A fenti kifejezések csak a szilárd anyagokra vonatkozó, közepesen kis nyomásokon érvényes közelítést tartalmaznak, a széndioxidra nézve a reális gáz tulajdonságai egyrészt a fugacitási tényezőben, másrészt a hipotetikus ideális viselkedést visszatükröző standard kémiai potenciálban fejeződnek ki. Fontos megjegyezni azt is, hogy érvényességük nem függ attól, mennyi szilárd komponens van jelen a reakciólegyenletben, mindössze az a fontos, hogy legyen valamennyi, ami az egyensúly kialakításában részt vehet.

A nyomás hatásának elhanyagolása mellett szokás még a gázfázisú komponenst is ideális gáznak tekinteni, továbbá elhagyni a redukált egyensúlyi állandóban a nyomás P^\ominus -al történő

elosztását. Így fordulhat elő az alábbi alakú egyensúlyi állandó és reakció-szabamentalpia szerepeltetése tankönyvekben és kézikönyvekben is:

$$K' = p_{\text{CO}_2} \quad \Delta_r G^\ominus = \mu_{\text{CaCO}_3}^*(s) - \mu_{\text{CaO}}^*(s) - \mu_{\text{CO}_2}^*(g) \quad (8.58)$$

A fenti típusú képletekben fontos, hogy a parciális nyomás helyébe abban az egységben mért nyomás mérőszámát írjuk, ami a tiszta gázfázisú anyag kémiai potenciáljának meghatározásakor rögzített nyomás (általában 101 325 Pa, vagy 1 bar = 10⁵ Pa). Az alkalmazott közelítés mellett a kémiai egyensúlyra érvényes (8.20) egyenlet alapján kiszámított K' egyensúlyi állandó megadja azt a széndioxid parciális nyomást, amely mellett éppen egyensúlyban van a reakcióelegy. Ha a CO₂ nyomása ennél a reakció során mindig kisebb, akkor a reakcióban a CaCO₃ *teljesen elbomlik*. Ez a helyzet pl. a mészégetés során, ahol az égést tápláló friss levegő mindig elviszi a keletkező széndioxidot, így a CaCO₃ bomlása teljes mértékben lejátszódhat. Ha a CO₂ nyomása ennél nagyobb, akkor a reakció visszafelé folyik: CaCO₃ keletkezik a kalcium-oxidból és a széndioxidból. Amennyiben a CO₂ nyomása állandóan meghaladja az egyensúlyi nyomást, úgy a reakció visszafelé is teljes mértékben lejátszódhat. (Homogén fázisú reakcióknál a keveredés hatása miatt a reakció általában nem játszódhat le teljes mértékben egyik irányban sem.)

A fenti eredmények természetesen akkor is alkalmazhatók, ha a gázfázisban egynél több reaktív komponens van jelen. Példaképpen írjuk fel a



reakciót, amelyben a szén csak szilárd fázisban van jelen, és nem oldja a gázfázisban jelen lévő CO-t és CO₂-t sem. A reakció redukált egyensúlyi állandóját és standard szabadentalpiáját – alkalmazva a gázelegyre az ideális elegy közelítést és nem jelölve a P^\ominus -al történő osztást – a következőképpen írhatjuk:

$$K' = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad \Delta_r G^\ominus = 2\mu_{\text{CO}}^*(g) - \mu_{\text{C}}^*(s) - \mu_{\text{CO}_2}^*(g) \quad (8.60)$$

Ebben a reakcióban bármilyen arányú CO–CO₂ elegyet engedünk érintkezni szilárd szénrel (kellően magas hőmérsékleten, hogy az egyensúly elegendően gyorsan beálljon), a CO és a CO₂ parciális nyomásainak aránya mindig beáll az egyensúlyi állandó által megszabott értékre. Ennek természetesen az a feltétele, hogy ha ehhez a szénnek kell oxidálódni, akkor abból elegendő mennyiségnek kell jelen lenni a szilárd fázisban, illetve ha a szén-monoxidnak kell diszproporcionálódni, akkor abból is elegendő mennyiségnek kell jelen lenni a gázfázisban. A CO₂ folyamatos áramoltatásával a szén felett elérhető annak teljes mértékű átalakulása szén-monoxiddá.

Fontos még megjegyezni, hogy pl. kőzetek heterogén reakciók lejátszódásával történő kialakulásakor nagy mélységekben olyan nagy nyomások is előfordulhatnak, hogy a tiszta szilárd komponensek kémiai potenciáljainak nyomásfüggését már nem lehet elhanyagolni. A reakció-

termékek összetételének meghatározásával ezért sok esetben lehet következtetni arra is, mekkora lehetett a nyomás az adott közet keletkezésekor. A nyomás ennek alapján meghatározható a feltételezett egyensúly létrejöttékor. Ezeket az egyensúlyi közeteket ezért szokás *geobarometereknek* nevezni.

8.3. Az egyensúlyi állandó meghatározása termodinamikai adatokból

Amint korábban említettük, az egyensúlyi állandó meghatározható a reakcióelegy komponenseinek koncentrációit megmérve, azoknak az egyensúlyi állandóba helyettesítésével is. Ehhez azonban elő kell állítani a reakcióelegyet, azt egyensúlyban tartva meg kell mérni minden komponens koncentrációját. Ha a reakcióban résztvevő anyagokra léteznek termodinamikai adatok, akkor a (8.20) egyenlet alapján sokkal egyszerűbben is eljárhatunk: kiszámíthatjuk az egyensúlyi állandót a reakció standard szabadentalpiájából.

Ebben az alfejezetben megvizsgáljuk, hogyan lehet mérhető mennyiségek alapján kiszámítani a reakció standard szabadentalpiáját, amihez a (8.15) egyenlet szerint mindössze a komponensek megfelelő standard kémiai potenciáljaira van szükség.

A komponensek μ_i^\ominus standard kémiai potenciáljára is érvényes a (6.9) egyenlet:

$$\mu_i^\ominus = H_i^\ominus - TS_i^\ominus \quad (8.61)$$

Az egyenletben H_i^\ominus az adott komponens parciális moláris entalpiája, S_i^\ominus pedig annak parciális moláris entrópiája P^\ominus nyomáson, a standardnek megfelelő (tiszta, vagy egységnyi koncentrációjú) állapotban.

A H_i^\ominus standard parciális moláris entalpia tehát vagy a tiszta anyag moláris entalpiája, vagy a standardnek megfelelő elegyben az elegyedés során kialakuló érték. Ha az elegyek termodinamikai tulajdonságait ismerjük, akkor a (6.125) összefüggés alapján kiszámíthatjuk az elegyedési entalpiát, aminek ismeretében H_i^\ominus értékét az elegyben is kiszámíthatjuk. Az egyik feladat tehát tiszta anyagok standard entalpiáinak meghatározása adott T hőmérsékleten. Először belátjuk, hogy ehhez elegendő a standard entalpia ismerete tetszőleges hőmérsékleten, valamint a c_P állandó nyomáson mérhető hőkapacitás ismerete P^\ominus nyomáson. Ekkor ugyanis a (4.26) egyenlet alapján azt bármely más hőmérsékleten is kiszámíthatjuk:

$$H_i^\ominus(T_2) = H_i^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_{P,i}^\ominus dT \quad (8.62)$$

Elegendő ezért kalorimetriai mérésekkel egyetlen hőmérsékleten meghatározni a moláris entalpiát. Termodinamikai táblázatokban ennek megfelelően a fenti összefüggés alkalmazásával általában 25 °C-ra, azaz 298.15 K hőmérsékletre átszámítva találhatóak a *standard képződéshőnek* nevezett H_i^\ominus

moláris entalpiák. Az elnevezés háttere az, hogy a moláris entalpia az anyagok elemeiből történő képződését leíró reakciónak az entalpiája, az elemek adott hőmérsékleten stabilis alakjának képződési entalpiája pedig az entalpiaskála lerögzítése során mindig a zérus értéket kapja. A táblázatokban a standard képződéshő használatos jelölése általában $\Delta_f H_i^\ominus$, utalva arra, hogy ez a képződést (latin *formatio*, ill. majdnem azonos alakú francia és angol *formation*) leíró reakció entalpiája. Emlékeztetünk itt arra, hogy a belső energia, így a belőle származtatható energia jellegű mennyiségek skálája nem egyértelműen meghatározott; egy additív állandó azokban megállapodás kérdése. Ennek megfelelően a 2.1.1. alfejezet végén említett additív állandó a belső energia skáláján éppen ezzel a megállapodással kerül rögzítésre. Hogy nem a belső energia, hanem az entalpia skáláját rögzítjük, annak gyakorlati okai vannak. Egyrészt a (8.61) alapján a standard entalpia meghatározó jelentőségű a kémiai egyensúlyi állandónak a standard kémiai potenciálokból történő számításában, másrészt állandó nyomáson általában egyszerűbb a reakciókat kísérő hőeffektus mérése, mint állandó térfogaton.

A H_i^\ominus standard parciális moláris entalpiák meghatározása után nézzük meg az S_i^\ominus standard parciális moláris entrópiák meghatározásának lehetőségét. Felidézve azt, hogy az entrópia skálája – az energiáéval ellentétben – egyértelműen meghatározható, annak hőmérsékletfüggésére a (4.41) egyenlet alapján felírható az

$$S_i^\ominus(T) = S_0(T_0 = 0) + \int_0^T \frac{c_{P,i}^\ominus}{T} dT \quad (8.63)$$

összefüggés. Mivel a termodinamika negyedik axiómája értelmében $S_0(T_0 = 0)$ értéke zérus, ezért az S_i^\ominus standard parciális moláris entrópia a c_P állandó nyomáson mérhető hőkapacitás ismeretében mindig kiszámítható. Fontos itt megjegyezni, hogy amennyiben az integrálás hőmérséklet-tartományában az adott komponensnek fázisátalakulása van, akkor az integrálást a fázisátalakulás hőmérsékletén meg kell szakítani, az addigi integrálhoz a fázisátalakulás entrópiáját hozzá kell adni, majd az integrálást az új fázis c_P hőkapacitását alkalmazva kell tovább folytatni.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a reakció $\Delta_r G^\ominus$ standard szabadentalpiájának kiszámításához a reakcióban résztvevő komponensek H_i^\ominus standard (képződési) entalpiájára, valamint azok $c_{P,i}^\ominus$ állandó nyomáson mérhető hőkapacitás-függvényére van szükség. A hőkapacitás-függvénynek alkalmazhatónak kell lennie 0 K körüli hőmérsékletektől egészen az egyensúlyi állandó (azaz $\Delta_r G^\ominus$) alkalmazásának hőmérsékletéig. Az összefoglalást tömör matematikai képlet alakjában is leírhatjuk, ha a $\Delta_r G^\ominus$ mintájára bevezetjük az alábbi jelöléseket:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{i=1}^R \nu_i H_i^\ominus \quad \Delta_r C_P^\ominus = \sum_{i=1}^R \nu_i c_{P,i}^\ominus \quad \Delta_r S^\ominus = \sum_{i=1}^R \nu_i S_i^\ominus \quad (8.64)$$

A számítás elve a

$$\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T) + \int_{298,15\text{K}}^T \Delta_r C_p^\ominus dt - T \int_{0\text{K}}^T \frac{\Delta_r C_p^\ominus}{T} dt \quad (8.65)$$

összefüggés, ahol a második integrálás magában foglalja az esetleges fázisátalakulások során fellépő entrópiaváltozást is. Az összefüggésben T az a hőmérséklet, amelyikre a reakció $\Delta_r G^\ominus$ standard szabadentalpiát kiszámítjuk, t pedig a hőmérsékletet jelentő integrációs változó.

A (8.65) egyenlet azt fejezi ki, hogy kémiai reakciók egyensúlyi állandója egyértelműen meghatározott, kiszámításukhoz pedig elegendő a reakcióhők és a hőkapacitás-függvények ismerete. Gyakorlati célokra nem ezt az összefüggést alkalmazzuk, mivel a különböző reakciók $\Delta_r H^\ominus$ értékeinek a (8.64) alapján történő számításához szükséges H_i^\ominus standard képződési entalpiákat általában 298,15 K hőmérsékleten tartalmazó táblázatokban megtalálható az S_i^\ominus standard entrópia értéke is ugyanezen a hőmérsékleten, amit a (8.63) egyenlet alapján már kiszámítottak. Ezeknek az adatoknak a felhasználásával a gyakorlati számításokat a

$$\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(298,15\text{K}) + \int_{298,15\text{K}}^T \Delta_r C_p^\ominus dt - T\Delta_r S^\ominus(298,15\text{K}) - T \int_{298,15\text{K}}^T \frac{\Delta_r C_p^\ominus}{T} dt \quad (8.66)$$

összefüggés alapján végezhetjük. Ha olyan táblázatos adatok is rendelkezésre állnak, amelyekben H_i^\ominus és S_i^\ominus értékei a kívánt T hőmérsékleten megtalálhatók, akkor az integrálást sem nekünk kell elvégeznünk.

A (8.61) egyenlettel egyenértékű, a (8.65) egyenlet felírásakor már alkalmazott

$$\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T) - T\Delta_r S^\ominus(T) \quad (8.67)$$

összefüggés a reakció standard szabadentalpiájának fontos tulajdonságára világít rá. Láthatjuk, hogy zérustól nem nagyon távoli hőmérsékleteken a reakció egyensúlyát alapvetően meghatározó mennyiség a $\Delta_r H^\ominus$ reakcióhő, mivel ilyen hőmérsékleteken a $T\Delta_r S^\ominus$ szorzat még kicsi a reakcióhőhöz képest. Ahogy a hőmérséklet emelkedik, a $T\Delta_r S^\ominus$ szorzat hozzájárulása a reakció standard szabadentalpiájához egyre nagyobb lesz. Ha feltételezzük, hogy $\Delta_r H^\ominus$ és $\Delta_r S^\ominus$ nem változnak jelentős mértékben a hőmérséklettel (ami igen gyakran jó közelítés akár néhány száz K hőmérséklettartományban is), akkor azt mondhatjuk, hogy a $T\Delta_r S^\ominus$ szorzat a hőmérséklettel közelítőleg arányosan növekszik. Ez a helyzet pl. a 8.1.2. alfejezetben már tárgyalt ammónia-képződési reakcióban is, amelynek a (8.21) egyenletre vonatkozó $\Delta_r G^\ominus$ értéke 298,15 K hőmérsékleten $-16,367$ kJ/mol, míg 500 K hőmérsékleten már $4,80$ kJ/mol. Eközben $\Delta_r H^\ominus$ értéke $-45,90$ kJ/mol-ról mindössze $-49,86$ kJ/mol-ra, $\Delta_r S^\ominus$ értéke pedig $-99,05$ kJ/(mol K)-ről $-109,32$ kJ/(mol K)-re változik.

Érdemes még felhívni a figyelmet arra is, hogy az entrópia skáláját rögzítő negyedik axiómának a kémiai reakciók termodinamikai leírásában milyen óriási jelentősége van. Mivel az egyes komponensek moláris entrópiájának meghatározására nem állna módunkban önkényes additív állandók bevezetése, továbbá a különböző komponensek közötti entrópiakülönbségek meghatározása sem olyan egyszerű, mint az energia (vagy az entalpia) esetén, ezért az entrópiaskála ismerete (azaz a negyedik axióma) nélkül nem lehetne termodinamikai adatokból egyértelműen meghatározni a reakciók egyensúlyi állandóját.

8.4. Az egyensúlyi állandó függése a hőmérséklettől és nyomástól

Az előző alfejezet alapján ugyan ismerjük az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggését, de arra célszerű egyszerűbb, közvetlenebben alkalmazható formalizmus használata. Mind a hőmérsékletfüggés, mind a nyomásfüggés származtatása során a (8.19) egyenletből indulhatunk ki, amelyet célszerűen az

$$\ln K_a = -\frac{1}{R} \frac{\Delta_r G^\ominus}{T} \quad (8.68)$$

alakba írunk át, és ennek alapján $\ln K_a$ hőmérsékletfüggését $\Delta_r G^\ominus$ ismert hőmérsékletfüggéséből származtatjuk. $\Delta_r G^\ominus$ teljes differenciálja a (4.22) egyenlet alapján

$$d \Delta_r G^\ominus = -\Delta_r S^\ominus dT + \Delta_r V^\ominus dP \quad (8.69)$$

alakban írható. (Az összetételtől a reakció standard szabadentalpiája nem függ, ezért szerepel az egyenletben csak a két első tag.) Az egyenletből látható, hogy a hőmérséklet és a nyomás szerinti deriváltak a következők:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial T} \right)_P = -\Delta_r S^\ominus \quad \left(\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial P} \right)_T = \Delta_r V^\ominus \quad (8.70)$$

A hőmérséklet szerinti deriváltra azonban olyan kifejezést keresünk, amiből könnyen megkaphatjuk $\ln K_a$ hőmérséklet szerinti deriváltját:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\ominus}{T} \right)_P \quad (8.71)$$

A jobb oldalon álló deriváltra is alkalmazható az (F2.23) *Gibbs-Helmholtz* egyenlet:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad (8.72)$$

Ennek alkalmazásával a (8.71) egyenlet

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \quad (8.73)$$

alakban írható. Mivel a fenti parciális deriváltban még szerepel a hőmérséklet, ezért azt a

$$\frac{d(1/T)}{dT} = -\frac{1}{T^2} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{T^2} dT = -d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (8.74)$$

helyettesítéssel érdemes a

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial (1/T)}\right)_p = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \quad (8.75)$$

alakba átírni. Mind a (8.73), mind a (8.75) egyenletet szokás *van't Hoff egyenlet* néven emlegetni. Az utóbbiból az látszik, hogy exoterm reakciók (amelyekre $\Delta_r H^\ominus$ negatív) egyensúlyi állandója a hőmérséklet emelkedésével (azaz $1/T$ csökkenésével) csökken, endoterm reakciók egyensúlyi állandója (amelyekre $\Delta_r H^\ominus$ pozitív) viszont a hőmérséklet emelkedésével növekszik. A (8.75) egyenlet alapján szokás a különböző hőmérsékleteken az összetétel mérésével meghatározott K_a egyensúlyi állandók logaritmusát a hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolni. Ha feltételezzük, hogy $\Delta_r H^\ominus$ nem függ a hőmérséklettől, akkor az egyenlet értelmében a kísérleti adatoknak egy egyenesre kell esni, amelynek meredeksége a kifejezés alapján éppen $-\Delta_r H^\ominus / R$. A kísérleti adatokból természetesen meg lehet határozni $\Delta_r H^\ominus$ értékét is, ezt azonban nem tanácsos az ábrázoláshoz alkalmazott linearizált $\ln K_a - 1/T$ függvény meredekségének becslésével végezni, mert az erősen torzított eredményre vezethet. Érdemesebb ehhez a $K_a - T$ függvény adataiból becsülni a függvényben szereplő $\Delta_r H^\ominus$ paramétert, és a becslés során lehetőleg figyelembe venni K_a kísérleti hibáit is, így torzítatlan becsléshez juthatunk. A paraméterbecslésre alkalmas alakot a változók szeparálása után határozatlan integrálással kaphatjuk meg:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \frac{1}{T} + \ln A, \quad (8.76)$$

ahol az integrációs állandót $\ln A$ -nak választottuk. Ebből egyszerű átalakítással kifejezhető a $K_a - T$ függvény:

$$K_a = A e^{-\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT}} \quad (8.77)$$

Ebben a függvényben az egyik becsülendő paraméter $\Delta_r H^\ominus$ az exponenciális függvény kitevőjében, a másik paraméter pedig az exponenciális konstans szorzója, A . Érdemes megjegyezni, hogy ez az eljárás éppen a fordítottja annak, amikor kalorimetrikus adatokból számítjuk az egyensúlyi állandót; ebben az esetben egyensúlyi koncentrációmérések adataiból számítjuk a reakcióhőt.

A (8.75) egyenlet határozott integrálása az

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8.78)$$

eredményre vezet. Ez könnyen átalakítható a számításokra használatos

$$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8.79)$$

alakba, amelynek segítségével kiszámíthatjuk K értékét T_2 hőmérsékleten, ha ismerjük azt a T_1 hőmérsékleten. (Az érvényesség feltétele természetesen ebben az esetben is az, hogy a T_1 és T_2 közötti hőmérséklet-intervallumban $\Delta_r H^\ominus$ hőmérsékletfüggése elhanyagolható legyen.)

Az egyensúlyi állandó nyomásfüggésének számításához közvetlenül a (8.70) egyenletben szereplő parciális derivált felhasználásával juthatunk:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta_r V^\ominus}{RT} \quad (8.80)$$

Eszerint az egyensúlyi állandó a nyomás növekedésével nő akkor, ha a $\Delta_r V^\ominus = \sum_{i=1}^R \nu_i V_i^\ominus$ standard reakciótérfogat negatív (azaz ha a reakció lejátszódása térfogatcsökkenéssel jár), és csökken akkor, ha $\Delta_r V^\ominus$ pozitív. Gázreakciókban, ha a reakció során mólszámváltozás következik be, ez jelentős nyomásfüggéshez vezet. Ha a gázreakcióban nincs mólszámváltozás, akkor – ideális elegy közelítésben – a térfogat sem változik, így az egyensúlyi állandó ilyen reakcióra az ideális közelítés pontosságán belül nyomásfüggetlen. Kondenzált fázisokban a térfogatváltozás jóval kisebb, mint gázreakciók során, így a nyomásfüggés sem nagyon jelentős.

Ha feltételezzük, hogy $\Delta_r V^\ominus$ nyomásfüggése a tanulmányozott nyomástartományban elhanyagolható, akkor az $\ln K_a - P$ függvénynek állandó hőmérsékleten egyenesnek kell lenni, aminek meredeksége éppen $-\Delta_r V^\ominus$ -lal arányos. Ennek kihasználásával megbecsülhető a $\Delta_r V^\ominus$ standard reakciótérfogat különböző nyomásokon megmért egyensúlyi összetételekből számított egyensúlyi állandók alapján. Mivel kondenzált fázisban a reakciótérfogat meglehetősen kicsi, ezért megbízható eredményeket csak igen nagy nyomástartományból származó kísérletek alapján kaphatunk. Erre a célra speciális eszközt, általában gyémánt felhasználásával készített prést – az ún. *gyémántüllőt* – használják, mivel a gyémánt igen nagy nyomások hatására sem deformálódik észrevehető mértékben. A név alapja a berendezésben lévő két üllőalakú gyémántkristály, amelyek közé szilárd minták közvetlenül betehetők, folyadékmintákat pedig az oldalnyomásnak ellenálló, de függőleges irányban rugalmasan deformálódó kis tömítőgyűrűbe helyeznek. A gyémántüllő segítségével az egyensúly akár az atmoszférikus nyomásnak több tízmilliószorosán, azaz több GPa nyomáson tanulmányozható. Alkalmazásával így betekintés nyerhető pl. a Föld nagy mélységeiben lejátszódó reakciók egyensúlyaiba is.

8.4.1. A Le Châtelier-Braun elv

Alkalmazzuk a (8.25) egyenletet kémiai reakció esetére, kihagyva belőle a nemreaktív anyagok mennyiségének változását:

$$dG = -SdT + VdP + \left(\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i \right) d\xi = 0 \quad (8.81)$$

Ez az egyenlet fejezi ki azt, hogy egyensúlyban a szabadentalpiának szélsőértéke van. A (8.26) és (8.27) egyenletek alapján ezt átírhatjuk a

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = 0 \quad (8.82)$$

alakba. Deriváljuk az egyenlet mindkét oldalát a ξ reakciómérték szerint:

$$d \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} dP + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} d\xi = 0 \quad (8.83)$$

Ebből állandó nyomáson ($dP = 0$) a

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_P = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P}} \quad (8.84)$$

összefüggést kapjuk, amibe a (4.7) egyenlet alapján állandó hőmérsékleten és nyomáson ∂S helyébe írhatunk $\partial H/T$ -t:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P}} \quad (8.85)$$

Állandó hőmérsékleten ($dT = 0$) pedig a

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P}} \quad (8.86)$$

összefüggéshez juthatunk.

Tudjuk, hogy a szélsőértéknek minimumnak kell lennie, ami azt jelenti, hogy az egyensúly *stabilitása* (v.ö. 7.1. alfejezet) megköveteli a

$$d^2G > 0 \quad (8.87)$$

egyenlőtlenség teljesülését, aminek egyik feltétele az, hogy $(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T,P}$ pozitív legyen. Ez utóbbi feltétel miatt

$$\text{ha } \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} > 0, \quad \text{akkor } \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_P > 0. \quad (8.88)$$

Eszerint ha a reakció endoterm, akkor a hőmérséklet növelésének hatására a reakció egyensúlya balról jobbra tolódik el, ha pedig exoterm, akkor éppen fordítva. Hasonlóképpen

$$\text{ha } \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} > 0, \quad \text{akkor } \left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T < 0. \quad (8.89)$$

Ennek pedig az a következménye, hogy ha a reakció (balról jobbra) lejátszódása során a térfogat növekszik, akkor a nyomás növelésének hatására a reakció egyensúlya jobbról balra tolódik el. Ha viszont a reakció közben csökken a térfogat, akkor a nyomás növelése az egyensúlyt balról jobbra tolja el. Ezek az eredmények természetesen összhangban vannak az egyensúlyi állandó hőmérséklet- és nyomásfüggéséről a 8.4. alfejezetben tett megállapításokkal.

A fenti elvek teljes általánosságban is igazolhatók termodinamikai egyensúlyok stabilitásának alapján. Az elvet egymástól függetlenül Le Châtelier és Braun¹ írták le éppen kémiai reakciók vonatkozásában, ezért azt *Le Châtelier-Braun elvnek* nevezzük. Általános megfogalmazásuk a következő: Ha az egyensúlyt valamely külső hatással megzavarjuk, akkor a rendszer arra olyan változással válaszol, amely csökkenteni igyekszik a külső hatás következményeit.

Kémiai reakciókra vonatkoztatva ez azt jelenti, hogy ha növeljük a hőmérsékletet, akkor az ennek hatására elinduló endoterm reakció hőfelvétele ellensúlyozza azt. Ha a nyomást növeljük, akkor a reakció a térfogat csökkenése irányába indul el, ellensúlyozva a nyomásnövekedést. Hasonlóképpen tolódik el a reakció egyensúlyi összetétele valamely komponens koncentrációjának megnövelésekor is: az ilyenkor elinduló reakció csökkenti a hozzáadott komponens koncentrációját.

¹ Henri Louis Le Châtelier francia kémikus (1850-1936) 1885-ben mutatta be kémiai reakciók egyensúlyára vonatkozó eredményeit a Francia Akadémián, és 1888-ban közölte őket írásban. Tőle függetlenül Karl Ferdinand Braun (1850-1918) német fizikus is közölt hasonló eredményeket 1877-ben. (Braun 1909-ben Marconival megosztva fizikai Nobel-díjat kapott hozzájárulásáért a „drót nélküli távíró” (rádió) kifejlesztéséhez.) Érdekes megjegyezni, hogy Le Châtelier idézte van't Hoff 1884-ben megjelent *Études de dynamique chimique* könyvének azt az eredményét, amely endoterm és exoterm reakciók egyensúlyi állandójának megváltozását a hőmérséklet függvényében már helyesen írja le. (Jellemző van't Hoff megértő és szerény egyéniségére, hogy mindezek ellenére később ő is Le Châtelier-elvként hivatkozott az általa felfedezett jelenségre.)

9. A termodinamikai leírás kiterjesztése további kölcsönhatásokra

Az előző fejezetekben az egyszerű rendszeren túlmenően olyan termodinamikai rendszereket is vizsgáltunk, amelyekben nemcsak egyetlen fázis van jelen, illetve kémiai reakció is lejátszódhat. Eközben azonban továbbra is megőriztük azt a megszorítást, hogy a rendszer és környezete között csak mechanikai, termikus és kémiai kölcsönhatások lehetnek, valamint a rendszert alkotó részecskéket elektromosan semlegesnek és nem mágnesezhetőnek feltételeztük, erőterek hatását a rendszerre kizártuk, magát a rendszert izotrópként és elhanyagolhatóan kis felületüként kezeltük. Ebben a fejezetben bemutatjuk további kölcsönhatások figyelembevételének és a korábbi korlátozások feloldásának lehetőségét, majd néhány, a kémikusi gyakorlatban fontosabb kölcsönhatás konkrét kezelését, jobbra csak vázlatosan.

A termodinamika első axiómája szerint egyszerű rendszerek állapotát egyértelműen meghatározza $K + 2$ extenzív változó, amely az energia reprezentációjú fundamentális egyenlet esetében az S entrópia, a V térfogat és a K komponens n_1, n_2, \dots, n_K anyagmennyisége. A 2.2.2. részben tárgyalt energiatfüggvény teljes differenciáljában a (2.22) egyenlet szerint olyan energiadimenziójú mennyiségek összege szerepel, amelyek az említett extenzív változók növekményeinek és azon intenzív változóknak – az energiatfüggvény adott extenzív változók szerinti parciális differenciálhányadosainak – szorzatait tartalmazzák, amely szorzatok *munka* formájában hozzájárulnak az energianövekményhez – kivéve a TdS tagot, amely nem munkát, hanem a hőt jelenti. Így a $-PdV$ tag a térfogati munka, a $\mu_i dn_i$ tagok pedig a kémiai munka hozzájárulásai az energia megváltozásához. Az előbbi megfelel a térfogatváltozással járó mechanikai kölcsönhatás, az utóbbiak pedig az anyagmennyiségek megváltozásával járó kémiai kölcsönhatás következtében fellépő energiaváltozásnak.

További kölcsönhatásokat megengedve azok leírásához az energiatfüggvény extenzív változóinak számát kell növelni, annak differenciáljához pedig további, hasonló szerkezetű tagokat kell hozzáadni, amelyek az újonnan megengedett kölcsönhatásokkal kapcsolatos munkát írják le. A további munka-kifejezések szerkezete is azonos; az új intenzív változót kell megszorozni a megfelelő extenzív változó növekményével. A fundamentális egyenlet ilyen bővítése során természetesen figyelembe kell venni az adott kölcsönhatással kapcsolatos fizikai ismereteket. Amíg az egyszerű rendszerek kapcsán pl. csak skaláris mennyiségek fordultak elő az energia változóiként, következésképpen az energiatfüggvény ezen változó szerinti deriváltjaiként is, addig pl. mágneses kölcsönhatások esetén mind az azt leíró extenzív, mind az intenzív változó vektormennyiség. Ennek

megfelelő leírása a termodinamikában nem okoz problémát; alkalmazni kell a magnetosztatikából ismert összefüggéseket, amiknek alapján kiszámítható a mágneses kölcsönhatások megváltozásával kapcsolatos munka. Tekintsük át a legfontosabb kölcsönhatásokkal kapcsolatos jellemző extenzív változókat, valamint a hozzájuk tartozó intenzív változókat, amelyek növekménye alapján kiszámítható az energia megváltozása, az adott kölcsönhatásra jellemző munka.

Kezdjük a mechanikai kölcsönhatás izotrópiájának feloldásával, a deformációs erővel szemben mutatott irányfüggés megengedésével. Homogén, izotróp rendszerekben (pl. folyadékokban) érvényes Pascal törvénye, amely szerint a deformációval – a térfogat megváltoztatására irányuló erőhatással – szemben minden irányban azonos az ellenállás (amit a P nyomással fejezhetünk ki). Szilárd testek viselkedése ennél jóval bonyolultabb lehet; az összenyomáson túl húzásnak, hajlításnak, csavarásnak, nyírásnak is ki tudjuk tenni azokat. A különböző irányú erőkre a szilárd testek sokféle alakváltozással, deformációval válaszolhatnak. Az alak különösen anizotróp anyagok, azaz kristályok esetén torzulhat bonyolultan, mivel ezek minden kristálytani irányban más és más választ adhatnak az erőhatásra. Ennek megfelelően az erőt is, a deformációt is vektorként kell kezelniük. Viszonylag kis erők esetén érvényes Hooke törvénye, amely szerint erő és deformáció arányosak egymással. Ez az arányosság a vektorok komponenseire vonatkozik: az erő (vektor) minden komponense hatással van a deformáció (vektor) minden komponensére. A vektoralgebra nyelvén ez úgy fogalmazható meg, hogy a κ kompresszibilitási tényező helyét egy sokelemű *tenzor* foglalja el, amelynek segítségével az erőből kiszámíthatjuk az irányfüggő deformációt. Érdemes még megjegyezni, hogy a szilárd testek mechanikájában a felületegységre ható erő neve *feszültség*, iránya pedig a felülettől kifelé mutat (ellentétes irányú, mint a nyomás.) A (2.22) differenciális fundamentális egyenletbe tehát szilárd testek esetén a $-PdV$ tag helyett¹ az erő és a deformáció szorzatát kell beírni. Kristályok deformációja a kémiai gyakorlatban ritkán fordul elő, ezért ezzel a továbbiakban nem foglalkozunk.

A mágneses kölcsönhatás leírása is meglehetősen bonyolult. A legegyszerűbben az az eset írható le, amikor homogén mágneses térben (ahol mindenütt azonos a mágneses térerősség) csak paramágneses vagy diamágneses kölcsönhatás lép fel. Ha a termodinamikai rendszer mágneses momentumának (vektor) iránya egyúttal azonos a külső tér (vektor) irányával, a rendszer alakja pedig olyan ellipszoid, amelynek valamely főtengelye párhuzamos a külső térrel, akkor az \mathbf{M} mágneses momentum² (extenzív változó) egyetlen adattal jellemezhető, hasonlóképpen a rendszer által „érezett” \mathbf{B} mágneses indukció is. A mágnesezhető rendszer fundamentális egyenlete ekkor $U = U(S, V, \mathbf{M}, \mathbf{n})$, a differenciális fundamentális egyenlet pedig

¹ Mivel a feszültség a nyomással éppen ellentétes előjelű, ezért a segítségével számított mechanikai munka tag előjele pozitív.

² Az \mathbf{M} mágneses momentum vagy mágnesezettség gyakran térfogategységre vonatkoztatott mennyiség, amit ebben az esetben meg kell szorozni a térfogattal a mágneses munka számításához. Itt a térfogattal „már megszorzott” extenzív mennyiséget értjük alatta.

$$dU = TdS - PdV + \mathbf{B}d\mathbf{M} + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (9.1)$$

alakú. Ha a helyzet nem ennyire egyszerű, akkor a (9.1) egyenlet $\mathbf{B}d\mathbf{M}$ tagjában szereplő \mathbf{M} mágneses momentumot a helyfüggő intenzív $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ mágneses indukciónak az egész rendszerre történő integrálásával kapjuk. Mágnesesen anizotróp kristályokban a helyzet annyiban bonyolultabb, hogy a mágnesezettség – az anizotróp deformációs tenzorhoz hasonlóan – tenzor-mennyiség. A mágneses munka (9.1) egyenletben szereplő kifejezése ezzel még bonyolultabbá válik, de a dU differenciál ennek figyelembevételével kiszámítható és kezelhető. Mágneses kölcsönhatások esetén van még egy érdekes tulajdonság; nem létezik olyan „fal”, amely korlátozná a mágneses momentumot. Ez a tulajdonság azonban nem jelent problémát a rendszer egyensúlyának leírása során.

Hasonlóképpen kell eljárni akkor is, ha homogén elektromos térben dipólusmomentummal rendelkező termodinamikai rendszert akarunk jellemezni. Ha a termodinamikai rendszer elektromos dipólusmomentumának (vektor) iránya egyúttal azonos a külső elektromos tér (vektor) irányával, a rendszer alakja pedig olyan ellipszoid, amelynek valamely főtengelye párhuzamos a külső térrel, akkor a \mathbf{P} elektromos dipólusmomentum (extenzív változó) egyetlen adattal jellemezhető, hasonlóképpen a rendszer által érzett \mathbf{E} elektromos térerősség (intenzív változó) is. Az elektromosan polarizálható rendszer fundamentális egyenlete ekkor $U = U(S, V, \mathbf{P}, \mathbf{n})$, a differenciális fundamentális egyenlet pedig

$$dU = TdS - PdV + \mathbf{E}d\mathbf{P} + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (9.2)$$

Bonyolultabb esetben itt is a mágneses tulajdonságoknál leírtakhoz hasonlóan kell eljárni.

Elektromos tulajdonságként létezik az „elektromos monopólus”, a skaláris töltés is, ami lehet negatív vagy pozitív, és ami a mágneses vagy elektromos dipólusokkal ellentétben – amik függenek a mágneses, illetve elektromos térerősségtől – független a külső elektromos tér erősségétől. Elektromosan töltött rendszerek leírása ezért némileg egyszerűbb a mágneses vagy elektromos dipólusok leírásánál. Homogén elektromos térben az E elektromos potenciál és a q töltés kölcsönhatását az elektromos potenciál (intenzív) és a töltés (extenzív) dq növekményének szorzataként számítható $E dq$ energianövekménnyel vehetjük figyelembe. Az elektromosan töltött rendszer fundamentális egyenlete ekkor $U = U(S, V, q, \mathbf{n})$, a differenciális fundamentális egyenlet pedig

$$dU = TdS - PdV + Edq + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (9.3)$$

alakban írható le. Kémiai szempontból fontos rendszerekben gyakori a töltött részecskék – ionok – jelenléte, így ezeknek a rendszereknek a termodinamikai leírása is a kémiai termodinamika

kikerülhetetlen része. Ennek megfelelően külön alfejezetet szentelünk töltött részecskéket tartalmazó rendszerek termodinamikájának.

Gravitációs tér hatása hasonlóképpen írható le, mint az elektromosan töltött részecskéket tartalmazó rendszer és az elektromos tér kölcsönhatása. A gravitációs tér is a tértől független tömeggel hat kölcsön, ami a gravitációs kölcsönhatásra jellemző extenzív mennyiség. A kölcsönhatásra jellemző intenzív mennyiség a gravitációs potenciál, amely a tömeggel megszorozva adja a gravitációs energiát. Külső gravitációs térben a belső energia változói között a tömeget is szerepeltetni kellene. Mivel azonban a tömeget egyértelműen meghatározza az \mathbf{n} összetétel, ezért azt a fundamentális egyenletben a változók között nem tüntetjük fel külön – ennek megfelelően a termodinamikai rendszer szabadsági fokainak száma gravitációs térben nem növekszik a (feltételezett) térmentes esethez képest. Azonban ha a termodinamikai rendszeren belül változik a gravitációs potenciál, ezt a differenciális fundamentális egyenletben is figyelembe kell venni. Ilyenkor abban megjelenik egy helytől – a földi viszonyok között pl. a h magasságtól – függő gravitációs potenciál, megszorozva a tömegnövekménnyel:

$$dU = TdS - PdV + (gh)dm + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (9.4)$$

Az egyenletben g a gravitációs gyorsulás, amit viszonylag kis magasságkülönbségek esetén állandónak tekinthetünk. Megjegyezzük, hogy a dm tömegnövekmény egyértelmű függvénye a dn_i anygmennyiség-növekményeknek, amit a belső energia számításakor figyelembe kell venni.

Több fázist tartalmazó rendszerekben mindig előfordul két fázis között egy *határfelület*. Amíg homogén fázisokon belül az intenzív tulajdonságok (pl. az extenzív mennyiségek moláris értékei) mindenütt azonosak, addig két fázis határán a különböző intenzív mennyiségek között nyilvánvalóan kell lenni egy „átmenetnek”, amely néhány molekulának megfelelő vastagságú rétegen belül kiegyenlíti a különbségeket. Ha egyetlen fázisból áll csak egy termodinamikai rendszer, az azt magában foglaló tartály falai mentén is kialakul egy határfelület. Ennek leírásakor a korábbiaknak megfelelően általában nem foglalkozunk a tartállyal, így termodinamikai szempontból úgy kezeljük a fal és a homogén fázis közti határfelületet, mint a homogén fázis felületét. Mivel a határfelületeknek fontos szerepük lehet a kémiai termodinamikában, ezért ezek leírásával külön alfejezetben foglalkozunk. Annyit azonban előrebozsátunk, hogy egy homogén fázis esetén – ha a felületi hatások nem elhanyagolhatók –, azok figyelembevételére a (háromdimenziós) nyomás kétdimenziós analogonját szokás intenzív mennyiségként használni, aminek az extenzív párja a térfogat kétdimenziós analogonja, a felület. A γ -val jelölt felületi feszültség és az A -val jelölt felület szorzata energia dimenziójú, így a rendszer fundamentális egyenlete a felületi hatások figyelembe vételével $U = U(S, V, A, \mathbf{n})$, a differenciális fundamentális egyenlet pedig

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (9.5)$$

alakban írható.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az egyszerű rendszer fundamentális egyenletével megadott belsőenergia-függvény változóihoz minden újabb kölcsönhatás esetén az adott kölcsönhatásra jellemző extenzív változót is hozzá kell venni, az energia teljes differenciáljában pedig a megfelelő intenzív változót kell megszorozni az extenzív változó növekményével. A helyzet természetesen nem mindig egyszerű, mivel az új változók nem okvetlenül izotróp skalármennyiségek, és nem is mindig írhatók le homogén tulajdonságként, valamint ezen túlmenő speciális tulajdonságaik is lehetnek, amelyek körütekintést igényelnek. Fontos az is, hogy minden új kölcsönhatás figyelembevétele növeli a szabadsági fokok számát is az egyszerű rendszer $K + 2$ szabadsági fokához képest.

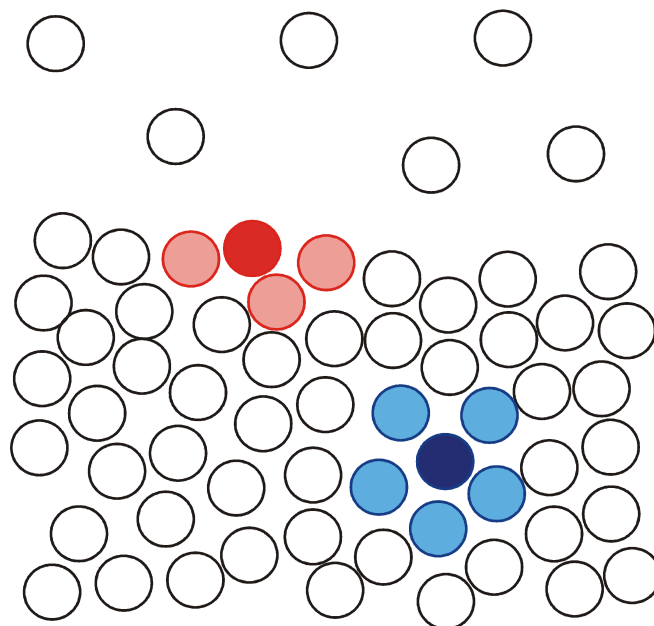
9.1. Felületek termodinamikájának elemei

Amint az elegyek kapcsán arról már olvashattunk, gázfázisú rendszerekkel ellentétben kondenzált fázisok nem mindig elegyednek egymással korlátlanul. Két (nem elegyedő) kondenzált fázis között (szilárd-folyadék, szilárd-szilárd, folyadék-folyadék), illetve kondenzált fázis és gázfázis között (szilárd-gáz, folyadék-gáz) mindig találhatunk egy határfelületet, ahol a két fázisban nem azonos intenzív mennyiségeket kiegyenlítő „átmenet” megvalósul a két fázis határán lévő, néhány molekulának megfelelő vastagságú rétegen belül. Vizsgáljuk meg az egyik legegyszerűbb esetet, egy tiszta (egykomponensű) folyadék egyensúlyát a vele érintkező gázfázissal. A folyadékfázis sűrűsége megközelíti a lehető legzsúfoltabban elhelyezkedő molekuláknak megfelelő értéket, míg a gázfázisban a molekulák általában szabadon mozoghatnak kiterjedésük többszörösének megfelelő távolság mentén, mielőtt ütköznének egymással.¹ Ennek megfelelően azok folyadékfázisban sok szomszédal körülvéve, sűrűn helyezkednek el, míg gázfázisban nincs közvetlen közelben mellettük lévő molekula. A viszonyokat vázlatosan a 9.1. ábra szemlélteti.

A valóságban persze háromdimenziós a folyadékfázis is és a gázfázis is, csak ezt nehezebb lenne a papír síkjában szemléltetni. A síkbeli ábra alapján azt mondhatjuk, hogy tiszta anyag (egy komponens) esetén a folyadékmolekulák illeszkedése közel van a szoros illeszkedéshez, ami térben 12 közvetlen szomszédot jelent. Ha a „legszélső” szoros illeszkedésű réteget tekintjük, akkor az abban elhelyezkedő molekuláknak 12 helyett csak 8 vagy 9 közvetlen szomszédjuk van, a szerkezettől függően. Folyadékban ugyan nem érvényesül szigorúan sem a szabályos szerkezet, sem a szoros illeszkedés, de az mindig igaz, hogy a gázfázissal érintkező felületen elhelyezkedő molekuláknak kevesebb szomszédja van, mint a folyadék belsejében lévőknek. A molekulák között

¹ Ez a különbség természetesen csak a kritikus ponttól viszonylag távoli állapotokban jelentős.

vonzó kölcsönhatások érvényesülnek (ez tartja egyben a folyadékot), ami azt jelenti, hogy a felületre juttatásuk érdekében „el kell szakítani” őket néhány szomszédjuktól, ami nyilván energia befektetését igényli. A felület növeléséhez tehát energiára van szükség. Ha a felület változásait kísérő energiaváltozás a teljes rendszer energiaváltozásához képest nem elhanyagolható, akkor ezt az energiát is bele kell írunk a folyadékfázis belső energiájába. Ez a *felületi többletenergia* arányos a felülettel, ezért az energia megváltozásába a felület növekményével arányos tagot kell beírunk, az energia pedig a felülettől is függ.



9.1. ábra. Folyadék-gáz határfelület molekuláris felépítésének vázlatos szemléltetése. Az alsó térfélen sűrűn elhelyezkedő körök a folyadékfázis molekuláit, a fölöttük lévő, egymástól távolabb elhelyezkedő körök a gázfázis molekuláit jelképezik. Látható, hogy a folyadékfázis belsejében több (az ábrán lévő síkban éppen 5) molekula van egy kiszemelt molekula közvetlen közelében, mint a fázishatáron (az ábrán itt 3 molekula van a kiszemelt molekula közvetlen közelében).

Ha egy egyszerű rendszerben figyelembe vesszük a felületi többletenergiát is, akkor a rendszer A felülete változóként bekerül a belső energia extenzív változói közé: $U = U(S, V, A, \mathbf{n})$. A belsőenergia-függvény teljes differenciálja a (2.15) egyenlet megfelelő kiegészítésével ebben az esetben

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, A, \mathbf{n}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, A, \mathbf{n}} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, \mathbf{n}} dA + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, A, n_{j \neq i}} dn_i \quad (9.6)$$

alakban írható. Az S , V , és n_i szerinti parciális deriváltak a már ismert T hőmérséklet, $-P$ negatív nyomás, valamint a μ_i kémiai potenciálok. Az A szerinti parciális deriváltat *felületi feszültségnek*

nevezzük, és a kis görög γ betűvel jelöljük. Ennek megfelelően a felület megváltozását is figyelembe vevő differenciális fundamentális egyenletet a korábban előrebocsátott

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (9.7)$$

alakba írhatjuk, a γ felületi feszültség termodinamikai definíciójaként pedig a

$$\gamma(S, V, A, \mathbf{n}) \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, \mathbf{n}} \quad (9.8)$$

egyenlőség szolgálhat. A $H = U + PV$, $F = U - TS$ és a $G = U + PV - TS$, definíciók alapján – amelyek nem érintik az A és n_i változókat – a fundamentális egyenleteknek megfelelő $H = H(S, P, A, \mathbf{n})$, $F = F(T, V, A, \mathbf{n})$, illetve $G = G(T, P, A, \mathbf{n})$ függvények teljes differenciáljai

$$dH = TdS + VdP + \gamma dA + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (9.9)$$

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (9.10)$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (9.11)$$

alakban írhatók. Ennek megfelelően a (9.8) egyenlet mellett a felületi feszültséget megadó különböző függvényeket definiálhatunk a következőképpen:

$$\gamma(S, P, A, \mathbf{n}) = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, P, \mathbf{n}} \quad (9.12)$$

$$\gamma(T, V, A, \mathbf{n}) = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, \mathbf{n}} \quad (9.13)$$

$$\gamma(T, P, A, \mathbf{n}) = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, \mathbf{n}} \quad (9.14)$$

Érdemes megjegyezni azt is, hogy a három dimenzióban ható nyomás analógiájára – amit az egységnyi felületre vonatkoztatott erőként értelmezhetünk – a két dimenzióban ható felületi feszültséget is értelmezhetjük úgy, mint az egységnyi *hosszúságra* vonatkoztatott erőt. (Természetesen azzal a különbséggel, hogy a P nyomás a térfogat *növelésére*, míg a γ felületi feszültség a felület *csökkentésére* irányul. Ezért is szerepelnek ellenkező előjellel a belső energia változását leíró differenciális összefüggésben.) Könnyű belátni, hogy az energia/felület dimenzió is megegyezik az erő/hosszúság dimenzióval. Ha a felület növelésével járó munkavégzésre gondolunk, azt úgy is leírhatjuk, hogy egy x irány menti felületnövelés az x_0 -tól x_1 -ig egy b szélességű edényben (pl. ha a ferdén álló edényt kevésbé ferde helyzetbe állítva növeljük a

felületet) $b_{x_1} - b_{x_0}$ felületnövekedéssel jár, aminek megfelelő energianövekedés állandó nyomáson és hőmérsékleten, ha az összetétel nem változik

$$\Delta G = \int_{b_{x_0}}^{b_{x_1}} \gamma dA = \int_{x_0}^{x_1} \gamma b dx \quad (9.15)$$

Ez a ΔG energiatöbblet nyilván a felület növelésére fordított munkavégzéssel jött létre. A munkavégzés a felületnek x irány mentén történő növelése közben egy olyan f erővel szemben történt, amely éppen akkora, hogy abból is ugyanaz a ΔG energiatöbblet számítható:

$$\Delta G = \int_{x_0}^{x_1} f dx \quad (9.16)$$

A fenti két egyenlet összehasonlításából látható, hogy $\gamma b = f$, ami átrendezve $\gamma = f/b$. Ezzel beláttuk, hogy a felületi feszültség mechanikai szempontból kezelhető úgy, mint az egységnyi hosszúságra vonatkoztatott erő, amely a *felület síkjában* hat. Ez az erő a folyadék-gáz (illetve szilárd-gáz) határfelületek esetében mindig *összehúzó* erő, mivel a felület növelése energia befektetésével jár. Érdeemes itt azt is megjegyezni, hogy ez az erő megfelelő mérési módszerek alkalmazásával sokkal könnyebben és pontosabban mérhető, mint a szorosabban vett, (9.8) vagy (9.14) termodinamikai definíciókban szereplő felületfüggő energiaváltozások, amelyek meglehetősen kicsik a rendszer teljes energiájához, illetve szabadentalpiájához képest.

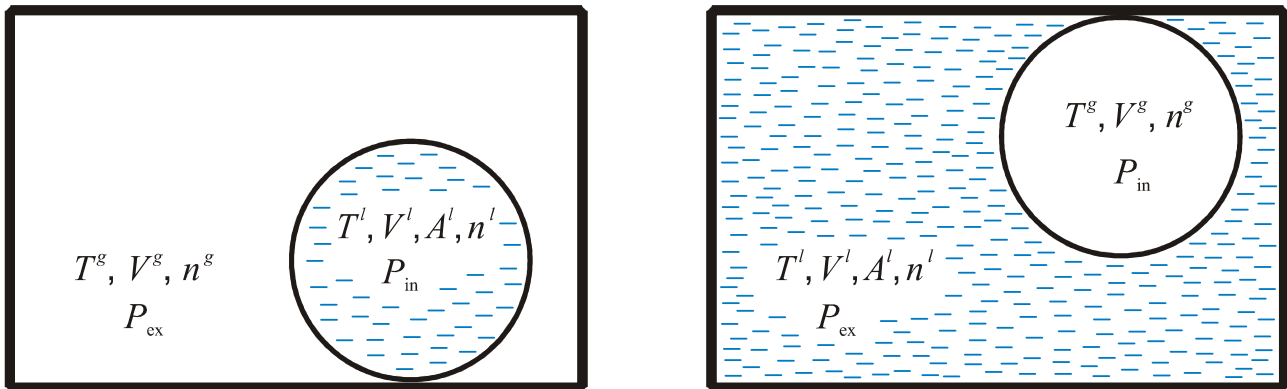
A 9.1. ábra kapcsán felvázolt termodinamikai leírás minden határfelület esetén hasonlóan érvényes. Ha azonban kondenzált fázis érintkezik kondenzált fázissal, akkor mindkét fázisban megközelítőleg szoros az illeszkedés a molekulák között. Ennek megfelelően a felületi molekulát nagyjából ugyanannyi másik molekula veszi körül, mint a fázis belsejében lévő, de a molekulára ható vonzás az egyik fázis molekulái irányából általában nagyobb, mint a másik fázis molekuláinak irányából. Ezen kölcsönhatások eredményeképpen a felületi többletenergia a fázishatáron lehet pozitív, de negatív is. Fontos még azt is megjegyezni, hogy szilárd kristályos anyagokban a felületi többletenergia a kristály különböző irányú felületein nem okvetlenül azonos, mivel a kristály felszínének különböző síkjain a molekuláris szerkezet különbözhet. A továbbiakban általában csak folyadék-gáz határfelülettel foglalkozunk, ahol a folyadékfelület többletenergiája mindig pozitív.

9.1.1. Görbült felületek termodinamikai sajátosságai

A fentiek értelmében zárt, állandó entrópiájú és térfogatú folyadékokban – ahol az egyensúly feltétele az energia minimuma – egyensúlyban az adott térfogathoz tartozó, csak gázfázissal érintkező folyadékfázis a lehető legkisebb felületű, mivel ennek minimális az energiája. Az adott térfogathoz tartozó legkisebb felületű test a gömb, ezért – ha eltekintünk a gravitáció hatásától – a folyadékok egyensúlyi állapota gömb alakú. (Ha a folyadékfázis tömege nagy, akkor a rá ható

gravitációs erő azt deformálja, így pl. egy sík felületen elhelyezkedő nagyobb folyadékcsepp alakja jelentősen ellaposodhat a gömbhöz képest. Elegendően kicsi cseppek alakja azonban gravitációs térben is gömb. Gravitációs tér hiányában – pl. a súlytalanság állapotában – természetesen nagyobb folyadékmennyiségek egyensúlyi alakja is gömb. Ha a folyadék nem gázfázissal, hanem más folyadékkal vagy szilárd anyaggal érintkezik, mások a felületi energiaviszonyok, így az már nem okvetlenül gömb alakú. Ezt a hatást *nedvesedésnek* nevezzük, amivel itt nem foglalkozunk.)

Vizsgáljuk meg tiszta folyadék (egyetlen kémiai komponens) esetén gömb alakú folyadék-gáz határfelületre a folyadék és gázfázis közötti egyensúlyt, figyelembe véve a folyadék felületi többlet-energiáját. Az egyensúlyi számításokat a korábbi eljárásokhoz hasonlóan olyan összetett rendszerben írjuk le, amelynek egyik alrendszere a görbült felülettel határolt folyadék. Példánkban legyen ez először egy folyadékcsepp, amely kellően kicsi ahhoz, hogy gömb alakját nem torzítja a gravitáció hatása. Legyen ez a gömb alakú csepp egy zárt, állandó hőmérsékletű (termosztált) és állandó térfogatú (merev falú) tartályban elhelyezett gázfázissal egyensúlyban, a 9.2. ábra bal oldalának megfelelő elrendezésben.



9.2. ábra. Gömb alakú folyadék-gáz határfelület egyensúlyának vázlatos szemléltetése. Az ábra bal oldalán folyadékcsepp van gázfázisban, jobb oldalán pedig gázbuborék folyadékban. A tartály mindkét esetben állandó hőmérsékletű (belemerül egy termosztátba), a külső fal pedig merev és anyagot át nem eresztő.

A teljes rendszerre igaz a térfogat és az anyagmennyiség állandósága, ezért fennáll a $-dV^g = dV^l$ és a $-dn^g = dn^l$ összefüggés. (Ha a folyadék tiszta (egykomponensű), akkor csak a folyadékot alkotó molekulák járhatnak át szabadon a fázishatáron.) A hőmérséklet nem változhat a termosztálás miatt, ezért $dT^g = dT^l = 0$. Egyensúlyban állandó hőmérséklet, térfogat és anyagmennyiség esetén a szabadenergia minimális, amit a $dF = 0$ feltétellel írhatunk fel. A teljes rendszer $F = F^g(T^g, V^g, n^g) + F^l(T^l, V^l, A^l, n^l)$ szabadenergiájának teljes differenciáljában nem kell szerepeltetni a T szerinti deriváltakat a megfelelő dT növekményekkel szorozva, mivel azok értéke zérus. Feltételi egyenletünket ennek alapján írhatjuk fel, a deriváltak helyébe rögtön a

megfelelő intenzív mennyiségeket helyettesítve. Az ábrának megfelelően a csepp belsejében ható nyomást jelölje P_{in} , a körülötte lévő gáztérben ható nyomást pedig P_{ex} .

$$dF = -P_{\text{ex}} dV^g + \mu^g dn^g - P_{\text{in}} dV^l + \gamma^l dA^l + \mu^l dn^l = 0 \quad (9.17)$$

Használjuk ki a $-dV^g = dV^l$ és $-dn^g = dn^l$ egyenlőségeket, és végezzük el a kiemelést:

$$dF = (P_{\text{ex}} - P_{\text{in}})dV^l + (\mu^l - \mu^g)dn^l + \gamma^l dA^l = 0 \quad (9.18)$$

Mivel a folyadék molekulái szabadon átjárhatnak a két fázis között, az egyensúly feltétele a μ^l és μ^g kémiai potenciálok egyenlősége, amiből következik, hogy a $(\mu^l - \mu^g)dn^l$ tag is zérus. Az egyensúly feltételi egyenlete tehát

$$(P_{\text{ex}} - P_{\text{in}})dV^l + \gamma^l dA^l = 0 \quad (9.19)$$

Célunk a folyadékfelszín görbülete és a gömb belsejében lévő P_{in} nyomás közötti összefüggés kiszámítása. A gömb görbülete jellemezhető annak r sugarával. Adott sugarú gömb esetén mind a térfogat, mind a felület növekménye kifejezhető a sugár dr növekményével. Számítsuk ki ehhez először az $r + dr$ összeg harmadik és második hatványát:

$$(r + dr)^3 = r^3 + 3r^2 dr + 3r(dr)^2 + (dr)^3 \cong r^3 + 3r^2 dr \quad (9.20)$$

$$(r + dr)^2 = r^2 + 2rdr + (dr)^2 \cong r^2 + 2rdr \quad (9.21)$$

(Mivel dr végtelenül kicsi, ezért annak második és harmadik hatványa elhanyagolható a megmaradó két véges tag mellett.) Az eredmény felhasználásával

$$dV = (V + dV) - V = \frac{4(r + dr)^3 \pi}{3} - \frac{4r^3 \pi}{3} \cong 4r^2 \pi dr \quad (9.22)$$

$$dA = (A + dA) - A = 4(r + dr)^2 \pi - 4r^2 \pi \cong 8r \pi dr \quad (9.23)$$

Helyettesítsük be a kapott dV és dA növekményeket a (9.19) egyenletbe, és azt rendezzük át:

$$-(P_{\text{ex}} - P_{\text{in}}) \cdot 4r^2 \pi dr = \gamma \cdot 8r \pi dr \quad (9.24)$$

Az egyenletből kifejezhetjük a P_{in} egyensúlyi nyomást a *csepp belsejében*, felhasználva, hogy az egyenletnek tetszőleges dr esetén igaznak kell lenni (ez formálisan egyenértékű a dr -rel történő egyszerűsítéssel):

$$P_{\text{in}} (\text{csepp}) = P_{\text{ex}} + \frac{2\gamma}{r} \quad (9.25)$$

A folyadék belsejében lévő gömb alakú buborék esetén az egyensúlyi számítások hasonlóak, azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben a folyadékfelszín nem konvex, mint a csepp felszínén, hanem konkáv, így a görbülete nem pozitív, hanem negatív. A fenti egyenletbe $1/r$ helyébe $-1/r$ -t helyettesítve így megkapjuk a P_{in} egyensúlyi nyomást folyadékban lévő gömb alakú *buborék belsejében*:

$$P_{\text{in}}(\text{buborék}) = P_{\text{ex}} - \frac{2\gamma}{r} \quad (9.26)$$

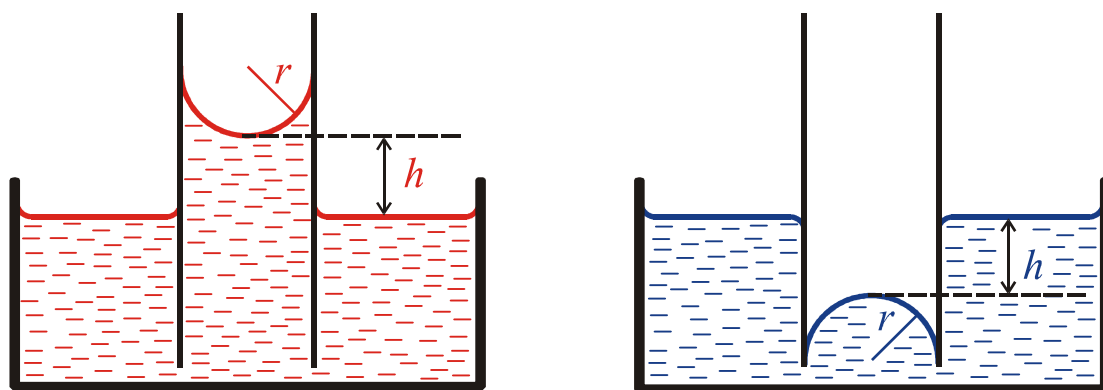
Az eredményeknek megfelelően a csepp belsejében nagyobb a nyomás, mint a körülötte lévő gáztérben, míg a buborék belsejében kisebb, mint a körülötte levő folyadékban.

A (9.25) és (9.26) egyenletek a görbült folyadékfelületek nyomását leíró egyenletek speciális alakjai gömb alakú felület esetén. Az egyenlet általános alakja a Young-Laplace egyenlet:

$$P_{\text{in}} = P_{\text{ex}} + \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (9.27)$$

amelyben r_1 és r_2 a felület ún. fő görbületi sugarai a felület adott pontján, amelyek gömb esetén azonosak, így jön ki a $2\gamma/r$. A (9.25) – (9.27) egyenletek alapján azt mondhatjuk, hogy sík felülettel határolt folyadékfázis belsejében a nyomás azonos a folyadékkal érintkező gázfázis nyomásával, mivel ebben az esetben $r = \infty$. Cseppek vagy buborékok belső nyomásának eltérése az érintkező gáz- vagy folyadékfázisától egyenesen arányos a felületi feszültséggel, és fordítottan arányos a sugárral, így egyre kisebb cseppek ill. buborékok esetén egyre nagyobb a nyomáskülönbség.

Görbült felületek nemcsak cseppekben vagy buborékokban fordulnak elő. Közismert jelenség az is, hogy vékony csövekben – ún. kapillárisokban – a folyadékok felszíne nem sík, hanem görbült, továbbá azok a csövön kívüli folyadékfelszínhez képest magasabban, vagy alacsonyabban helyezkednek el. A Young-Laplace egyenlet ismeretében tudjuk, hogy a két dolog összefügg; a görbült felület eredménye a kapilláris belsejében megváltozott nyomás. A görbület iránya attól függ, milyen a kölcsönhatás a kapilláris szilárd anyaga és a benne lévő folyadék között. Ha a folyadékmolekulák és a szilárd felület molekulái közötti kölcsönhatás (az *adhézió*) nagyobb mértékben vonzó, mint a folyadékmolekulák közötti kölcsönhatás (a *kohézió*), akkor a folyadék a szilárd felületet *nedvesíti*, és felkúszik azon. Ha az *adhézió* kisebb, mint a *kohézió*, akkor a folyadék a szilárd felületet nem nedvesíti, így azon lejjebb csúszik. A görbület ismeretében a Young-Laplace egyenlet segítségével kiszámíthatjuk a kapillárisemelkedés (illetve süllyedés) magasságát. Tekintsük ehhez a 9.3. ábrát.



9.3. ábra. A kapillárist nedvesítő (bal oldalon), és azt nem nedvesítő (jobb oldalon) folyadék felülete, görbületi sugara és magassága a kapillárisban.

Tegyük fel, hogy a nedvesítés mértéke elegendően nagy (illetve kicsi, ha a folyadék a kapilláris falát nem nedvesíti), és a kapilláris átmérője is elegendően kicsi ahhoz, hogy torzítatlan gömbfelület alakuljon ki a kapillárisban lévő folyadékfelszínen. Ebben az esetben a folyadékfelszín (a *meniszkusz*¹) r sugara megegyezik a kapilláris sugarával, és alkalmazható a (9.25) vagy (9.26) egyenlet a görbült felszín nyomásának számítására.² Nedvesítő folyadék (pl. víz üvegcsőben) esetén a felület a folyadék belsejében homorú, így annak nyomása a külső P nyomásnál $2\gamma/r$ -rel kisebb. Ennek hatására a folyadék szintje a csőben addig a h magassáig emelkedik, ahol a ρgh hidrosztatikai nyomás éppen lecsökkenti a nyomást a P külső nyomásra, így kialakul a hidrosztatikai egyensúly:

$$\rho gh = \frac{2\gamma}{r} \quad (9.28)$$

(A kis görög ρ a folyadék sűrűségét, g pedig a nehézségi gyorsulást jelöli.) Ebből fejezhetjük ki a *kapillárisemelkedést*:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho gr} \quad (9.29)$$

Nem nedvesítő folyadék (pl. higany üvegcsőben) esetén a felület a folyadék belsejében domború, így annak nyomása a külső P nyomásnál $2\gamma/r$ -rel *nagyobb*. Ennek következményeként a meniszkusz addig *süllyed*, amíg a felszínén kialakul a hidrosztatikai egyensúly. A fellépő h *kapilláris-süllyedést* ugyancsak a (9.29) egyenlet írja le.

A kapilláriserőknek nagy szerepe van folyadékok pórusos anyagokban történő áramlása szempontjából. Ezen alapszik pl. az a jelenség is, hogy szivacsos anyagok magukba szívják a vizet.

¹ A szó a felület félhold alakjára utal. A görög $\mu\eta\eta$ (a hold egyik neve) kicsinyítő képzős alakja a $\mu\eta\eta\sigma\kappa\omicron\varsigma$, ami a fogyó holdat jelenti. (Tovább él a latin *mensis* = hónap szóban is.)

² Ha az említett feltételek nem teljesülnek, azaz a folyadék felszíne nem félgömb alakú, akkor a mechanikai erőegyensúly és az adott geometria felhasználásával számítható ki a felszínen ható nyomás. Ez az eset akkor, ha a nedvesítés kis mértékű, vagy ha a felszín a nagyobb átmérőjű kapillárisban a félgömbnél laposabb.

A növények vízfelvétele a talajból részben szintén a kapillárisemelkedésnek tudható be, részben pedig a korábban tárgyalt ozmózisnak.

Görbült felületek felett az azokkal érintkező gőz nyomása is megváltozik a sík felülettel érintkező gőz egyensúlyi nyomásához képest. Ennek magyarázata az, hogy a (9.25) vagy (9.26) egyenlet szerinti mechanikai egyensúly mellett a folyadék és gőze között kémiai egyensúlynak is fenn kell állni, aminek feltétele a folyadék és a gőz kémiai potenciáljának egyenlősége. Írjuk fel ezt a két feltételt a v -vel jelölt gőzre és az l -lel jelölt folyadéokra r sugarú, gömb alakú csepp esetén:

$$P^l - P^v = \frac{2\gamma}{r} \quad (9.30)$$

$$\mu^l(T, P^l) = \mu^v(T, P^v) \quad , \quad (9.31)$$

ahol $\mu^l(T, P^l)$ a folyadék kémiai potenciálja a T egyensúlyi hőmérsékleten és a csepp belsejében ható P^l nyomáson, $\mu^v(T, P^v)$ pedig a gőz kémiai potenciálja ugyanazon T egyensúlyi hőmérsékleten és a gőztérbeli P^v nyomáson. Az egyensúly feltétele infinitezimális nyomásváltozás esetén:

$$P^l + dP^l - (P^v + dP^v) = \frac{2\gamma}{r} + d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad (9.32)$$

$$\mu^l(T, P^l) + d\mu^l = \mu^v(T, P^v) + d\mu^v \quad (9.33)$$

Ez azt jelenti, hogy infinitezimális változás után csak akkor marad fenn egyensúly, ha fennáll a

$$dP^l - dP^v = d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad (9.34)$$

és a

$$d\mu^l = d\mu^v \quad (9.35)$$

egyenlőség mindegyike. Észrevehetjük, hogy az egyensúlyt a 7.2.3. alfejezetben tárgyalt fázis-egyensúlyhoz hasonlóan kezeljük ebben az esetben is, kiegészítve a mechanikai egyensúly feltételével. Ennek megfelelően itt is alkalmazhatjuk a (6.13) összefüggést a kémiai potenciál teljes differenciáljára a hőmérséklet és a nyomás növekményeivel felírva. Mivel azonban a csepp sugarának megváltozása közben a hőmérséklet állandó, ezért a (6.13) összefüggésben a dT -t tartalmazó tag zérus, így azt elhagyhatjuk. Ugyancsak elhagyhatjuk a dx -et tartalmazó tagot, mivel tiszta folyadékunk van, amelyben az x móltört mindig egységnyi. A fennmaradó, dP -t tartalmazó tagban jelölje a megfelelő fázisokban a moláris térfogatokat v^l és v^v . Ennek megfelelően a (9.35) egyenlet felírható

$$v^l dP^l = v^v dP^v \quad (9.36)$$

alakban. Fejezzük ki dP^l -t a (9.34) egyenletből, és helyettesítsük be a fenti egyenletbe:

$$v^l dP^v + v^l d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = v^v dP^v, \quad (9.37)$$

amit átrendezve a

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{v^v - v^l}{v^l} dP^v \quad (9.38)$$

összefüggéshez jutunk. Használjuk ki, hogy a gáz v^v moláris térfogata mellett a folyadék v^l moláris térfogata elhanyagolható, így a $(v^v - v^l)/v^l$ hányados helyére írhatunk v^v/v^l -t. Tegyük fel, hogy a gőz jó közelítéssel ideális gázként viselkedik, és helyettesítsük be a v^v moláris térfogat helyére az ideális gáz RT/P^v moláris térfogatát:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{RT}{v^l} \frac{1}{P^v} dP^v \quad (9.39)$$

Integráljuk az egyenlet bal oldalát, az $r = \infty$ sugártól (sík felület) az aktuális r sugárig, jobb oldalát pedig a sík felületű folyadékkal egyensúlyt tartó gőz P_0 nyomásától az r sugarú cseppekkel egyensúlyt tartó P_r nyomásig: (Ehhez az illendőség kedvéért változtassuk meg az r integrációs változó jelölését s -re.)

$$\int_{s=\infty}^{s=r} d\left(\frac{2\gamma}{s}\right) = \frac{RT}{v^l} \int_{P^v=P_0}^{P^v=P_r} \frac{1}{P^v} dP^v \quad (9.40)$$

Az integrálás eredménye

$$\frac{2\gamma}{r} = \frac{RT}{v^l} \ln \frac{P_r}{P_0}, \quad (9.41)$$

amiből már könnyen kifejezhető az r sugarú *folyadékcseppekkel* egyensúlyt tartó gőz nyomása:

$$P_r(\text{csepp}) = P_0 e^{\frac{2\gamma v^l}{RT r}} \quad (9.42)$$

Szokás a fenti kifejezésben szereplő v^l moláris térfogatot az M moláris tömeg és a ρ sűrűség hányadosaként felírni:

$$P_r(\text{csepp}) = P_0 e^{\frac{2\gamma M}{RT r \rho}} \quad (9.43)$$

A fenti két egyenletet a gömb alakú cseppekre vonatkozó *Kelvin-egyenletnek* szokás nevezni. (A Kelvin-egyenlet általános alakját is a két fő görbületi sugárral adhatjuk meg, hasonlóan a (9.27) egyenlethez.)

Az egyensúly számítása teljesen hasonló folyadékok belsejében lévő gömb alakú buborékokra is, azzal a különbséggel, hogy azokban a folyadék felülete homorú, így a görbületüket jellemző $1/r$ helyébe $-1/r$ -t helyettesítve kaphatjuk az r sugarú, gömb alakú *buborékokban* lévő gőz egyensúlyi nyomását:

$$P_r(\text{buborék}) = P_0 e^{-\frac{2\gamma M}{RT r \rho}} \quad (9.44)$$

Idézzük fel, hogy a fentiekben két közelítést alkalmaztunk; egyrészt elhanyagoltuk a folyadék moláris térfogatát a $v^v - v^l$ különbség számításakor, másrészt ideális gáznak feltételeztük a gőzt. Az első közelítés mértékére nézve meggondolhatjuk, hogy pl. 25 °C hőmérsékleten a folyékony víz moláris térfogata 18 cm³, míg a vele egyensúlyban lévő 3,169 kPa nyomású vízgőz 780 480 cm³. Ennek figyelembe vételével az eltérés a (9.38) egyenletben $(v^v - v^l)/v^l$ helyére v^v/v^l -t írva 0,0024 %. Az ideális gáztérfogat ugyanezen a hőmérsékleten és nyomáson 782 253 cm³, ami 0,227 % eltérést okoz. A teljes eltérés így nem haladja meg a 0,23 %-ot. Az eltérés a hőmérséklet csökkenésével egyre csökken, növekedésével pedig emelkedik – főleg az ideális gáz közelítés miatt –, de 100 °C hőmérsékleten is csak 1,68 %. Közelítő számításokhoz ezért nem érdemes a (9.43) helyett a (9.38) egyenletet alkalmazni a pontos nyomásfüggő v^v és v^l behelyettesítésével.

Görbült felületek egyensúlyi gőznyomásának (9.43) és (9.44) egyenletek szerinti alakulása fontos következményekkel jár. Egyik ilyen következmény a cseppek *izoterm desztillációja*. Ennek során a nagyobb gőznyomású kisebb cseppek elpárolognak, miközben a kisebb gőznyomású nagyobb cseppekre a gőz kicsapódik. A folyamat következménye a nagyobb cseppek „hízása” és a kisebb cseppek eltűnése, ami pl. felhőkben is lejátszódik. Ha telített gőzből folyadéknak kellene kiválni az egyensúly megvalósításához, ezt megakadályozza az, hogy a kiválás kezdetén létrejövő apró cseppecskékkel egyensúlyt taró gőz nyomása nagyobb, mint a sík folyadékfelület gőznyomása. Emiatt a gőzből csak nagyobb nyomáson – azaz túltelített gőz esetén – tudnak kialakulni stabil cseppecskék. Ez a túltelítődés megszűnik akkor, ha szilárd részecskék felületén viszonylag nagyobb sugarú folyadékfelület alakulhat ki. Így képződhet pl. a repülőgépek hajtóműveinek koromrészecskéin a gyakran látható kondenzcsík.

Hasonlóképpen a buboréknyomás (9.44) egyenlet szerinti alakulásának a következménye, hogy a forrás folyadékok belsejében nem tud megindulni a forrásponton, mert a nagyon kicsi buborék belsejében – aminek a forrás megindulásához keletkeznie kell – a nyomás kisebb, mint a külső nyomás. Ennek megfelelően a buborék csak nagyobb gőznyomás (azaz nagyobb hőmérsékleten) tud kialakulni, ami a folyadék túlhevüléséhez vezet.

Cseppek és gőzük egyensúlyához hasonlóan írható le apró kristályok egyensúlya telített oldatukkal. A termodinamikai számítások szerint ebben az esetben az apró kristályok oldhatósága nagyobb, mint a nagy méretűeké, amiből a folyadék túlhevülésével analóg módon az oldatok túltelítődése következik, mivel az apró kristályokra nézve az egyébként (nagyobb kristályokra) telített oldat még alultelített.

9.2. Elektromosan töltött részecskéket tartalmazó rendszerek termodinamikai leírása

Elektromosan töltött részecskéket tartalmazó rendszereknek van két érdekes és fontos tulajdonsága, amit a fejezet elején már említett (9.3) egyenleten túlmenően figyelembe kell venni. Az egyik fontos tulajdonság az, hogy elektromos töltése kizárólag *töltéshordozó* részecskének lehet, amely mindig meghatározott töltést „hordoz”. Földi körülmények között egyensúlyi rendszerekben ilyen töltéshordozó lehet az *elektron* vagy az *ionok*. Az egyes ionok töltése vagy az elektron töltésének kis egész számú többszöröse (ezek a *negatív töltésű ionok*), vagy a proton töltésének kis egész számú többszöröse (ezek a *pozitív töltésű ionok*). Amint ismeretes, a proton és az elektron töltése azonos abszolút értékű, de ellenkező előjelű. A proton töltését szokás *elemi töltésnek* nevezni, amelynek értéke $1,602176487 \times 10^{-19}$ C. Ennek megfelelően 1 C éppen $6,24151 \times 10^{18}$ elemi töltés, azonban a kémiában gyakran nem ezt, hanem a makroszkopikus mennyiséget, 1 mol elemi töltést szokás töltésegységként használni, ami az Avogadro-állandó és az elemi töltés szorzata:

$$1 F = 1,602176487 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,02214179 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96485,33977 \text{ C mol}^{-1} \quad (9.45)$$

Az F mennyiség neve *Faraday-állandó*¹.

Az ionok töltését azok *z töltésszámával* jellemezzük, ami az egy ion által „hordozott” elemi töltések száma. Ennek megfelelően pl. a Na^+ ion töltésszáma +1, a Cl^- ioné -1, az Al^{3+} ioné +3, az SO_4^{2-} ioné -2, a gyakran előforduló (de nem ionos) töltéshordozónak, az elektronnak a töltésszáma pedig -1. Fontos megjegyezni, hogy a töltéseknek anyagi hordozókhoz történő kötöttsége azzal a következménnyel is jár, hogy töltést változtatni egy adott helyen csak úgy lehet, hogy töltött részecskéket mozgatunk, mivel hordozó nélküli elektromos töltés nem létezik.²

Az elektromosan töltött részecskéket tartalmazó rendszerek másik fontos tulajdonságát az *elektroneutralitás elve* fejezi ki. Eszerint a pozitív és negatív töltéshordozók össztöltéseinek abszolút értéke makroszkopikus rendszerekben mindig azonos, így a makroszkopikus rendszerek *elektromosan semlegesek*. Vizsgáljuk meg ennek az elvnek a jelentését és érvényességét. Korábbi tanulmányainkból ugyanis tudhatjuk, hogy az elektromosságtan szerint létezik elektromosan töltött makroszkopikus test. Képzeljünk el egy gömb alakú alumíniumdarabot, amelyben pontosan 1 mol alumínium van. Az alumínium sűrűsége $2,700 \text{ g/cm}^3$, moláris tömege $26,9815 \text{ g/mol}$, amiből

¹ Michael Faraday (1791–1867) angol kémikus és fizikus munkásságának legfontosabb területe az elektromágnesség és az elektrokémia volt. Ő fedezte fel az ugyancsak róla elnevezett törvényeket, amelyek szerint adott anyagmennyiség mindig meghatározott töltésmennyiséget visz magával. A kapacitás egységét, a *faradot* is róla nevezték el. (Ezt ne keverjük össze a kémiai töltésmennyiség egységével, a *faraday*-el.)

² Az elektromosságtan alapjait megteremtő Benjamin Franklin (1706–1790) amerikai feltaláló, tudós és politikus még – a hóhoz hasonlóan – egy folyadéknak képzelte az elektromosságot. Elképzelése szerint a sok elektromos folyadékot tartalmazó testek töltése „pozitív” (a régebbi elnevezés alapján „üveges”, mivel ez az üveg dörzsölésekor keletkezik), a kevés elektromos folyadékot tartalmazó testeké pedig „negatív” (a régebbi elnevezés alapján „borostyánkőves”, mivel ez a borostyánkő dörzsölésekor keletkezik). A folyadék elmozdulása az elektromos áram. Ezt az elképzelést őrzi az elektromosságtan is, amely eltekint a töltéshordozóktól, és törvényeit a töltés mennyiségére írja fel.

moláris térfogata $9,99315 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Ennek megfelelően a gömb sugara $1,3362 \text{ cm}$. Ha ez a gömb makroszkopikusan semleges, akkor azon 0 töltés van. Ilyenkor a felületén 0 V feszültséget mérhetünk a földhöz képest. Számítsuk ki, mekkora feszültsége van egy ugyanekkora alumíniumgömbnek, ha arról „elveszünk” $3 \times 10^{-10} \text{ mol}$ elektront, azaz keletkezik $10^{-10} \text{ mol Al}^{3+}$ ion, ami $3 \times 10^{-10} F$ pozitív töltésfelesleg. A Q töltésű vezető gömb potenciálját az alábbiak szerint számíthatjuk:

$$E = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (9.46)$$

Behelyettesítve a $3 \times 10^{-10} F = 3 \times 9,64853 \times 10^{-19} \text{ C}$ töltést, az $r = 0,013362 \text{ m}$ sugarat és az ϵ_0 elektromos állandót (vagy vákuumpermittivitást), ami $8,854187817 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, a potenciálra $19\,469\,408 \text{ V}$ értéket kapunk.

A fenti számítás szerint tehát 1 mol alumíniumban $1 \times 10^{-10} \text{ mol}$ szabad Al^{3+} ion hatására közel 20 millió V feszültség keletkezik a földhöz képest. Ennyi ion 1 mólban annak $0,0001$ milliomod része, analitikai kémiai kifejezéssel $0,1 \text{ ppb}$, ami kimutathatatlan mennyiség¹. (Ez azt jelenti, hogy *kémiai módszerekkel* nem tudjuk megkülönböztetni a semleges gömböt a 20 millió volt feszültségűtől.) Természetesen ilyen nagy feszültségekkel kémiai műveletek során nem tudunk biztonságosan bánni, de nem is fordulnak elő, mivel a levegőn keresztül is kisülés történhet a legközelebbi semleges (földpotenciálon lévő) tárgy és a töltött rendszer között. Nyilvánvaló, hogy kisebb potenciálok esetén lényegesen kisebb a töltésfelesleg is, így még kevésbé kimutatható a kémiai különbség a töltött és töltetlen rendszerek között. A szokásos elektrokémiai berendezések (pl. galvánelemek) feszültsége tipikusan nem haladja meg a 10 voltot, ami a fenti példában szereplő alumíniumgömbön kb. $1,5 \times 10^{-16} \text{ mol}$ szabad Al^{3+} ionnak felel meg. Kémiai módszerekkel a töltött és a semleges gömb megkülönböztetése ebben az esetben teljesen lehetetlen.

Levonhatjuk tehát a következtetést, hogy kémiai szempontból nem tudunk különbséget tenni töltött és semleges rendszerek között, így mindig érvényesnek fogadjuk el az elektroneutralitás elvét, akkor is, ha termodinamikai rendszerünk elektromosan töltött. Az elvet a termodinamikai leírás szempontjából a következőképpen fogalmazhatjuk meg. Tekintsünk egy olyan rendszert, amiben K komponensből J ionos komponens. Az egyes ionok mennyisége legyen n_i , töltésszáma pedig z_i . A teljes rendszer akkor semleges, ha teljesül a

$$\sum_{i=1}^J n_i z_i = 0 \quad (9.47)$$

¹ A ppb a „pars per billion”, azaz „milliárdod rész” rövidítése. A $0,1 \text{ ppb}$ arányt jól érzékelteti, hogy kb. megfelel annak, ahogy egyetlen ember aránylik a Föld teljes lakosságához.

összefüggés. Ugyanezt természetesen az n_i anyagmennyiségek helyett a c_i koncentrációkkal, illetve az m_i molalításokkal is felírhatjuk, ha a fenti egyenletet elosztjuk a rendszer térfogatával, illetve az oldószer tömegével:

$$\sum_{i=1}^J c_i z_i = 0 \quad ; \quad \sum_{i=1}^J m_i z_i = 0 \quad (9.48)$$

A fenti három egyenlet mindegyike kifejezi az elektroneutralitás elvét, így bármelyiket használhatjuk a rendszer termodinamikai leírása során.

Észrevehetjük, hogy az elektroneutralitás érvényessége az ionos komponensek között egy olyan kényszerfeltételt jelent, amire nincs szükség, ha a rendszer csak elektromosan semleges részecskéket tartalmaz. Ez a kényszerfeltétel természetesen minden ionokat tartalmazó rendszer esetén eggyel csökkenti a szabadsági fokok számát a korábban megfogalmazott fázisszabályhoz képest, így elektromosan térmentes rendszerekben is, azaz intenzív jellemzés esetén azokban is csak $K + F - 1$ a szabadsági fokok száma $K + F - 2$ helyett, ha ionos komponenseket is tartalmaznak.

9.2.1. Elektrolitok kémiai potenciálja és a közepes aktivitás

Az elektroneutralitás elvének fontos következménye, hogy egyes (individuális) ionok kémiai potenciálja nem határozható meg egyértelműen. Ennek belátásához idézzük fel a kémiai potenciál (6.8) kifejezését a nyomás, a hőmérséklet és az összetétel függvényében:

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_K) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

A kémiai potenciál meghatározásához eszerint ismernünk kell a G szabadentalpia-függvényt az egyes komponensek – köztük az ionos komponensek – n_i anyagmennyiségének függvényében, amit nyilván úgy tudunk meghatározni, hogy azt megmérjük, vagy mérési adatokból kiszámítjuk. A mérés megkövetelné, hogy az adott *egyetlen ion* n_i anyagmennyiségét a többi ionétól függetlenül változtassuk. Ez azonban az elektroneutralitás érvényessége miatt lehetetlen, mert csak olyan kombinációja változhat az ionok mennyiségének, amely kielégíti a (9.47) egyenletet.

Könnyen beláthatjuk azonban, hogy ionokat (is) tartalmazó rendszerek egyensúlyának leírásához nem is szükséges az egyedi ionok kémiai potenciáljának ismerete, aminek ugyancsak az elektroneutralitás elve az oka. Képzeljünk el egy két fázisból álló rendszert, amelyben a fázisok között megoszlik egy ionokra disszociált anyag, pl. AlCl_3 . Állandó nyomáson és hőmérsékleten az egyensúly feltétele a (8.5) egyenlőség, azaz

$$\mu_{\text{Al}^{3+}}^{\alpha} dn_{\text{Al}^{3+}}^{\alpha} + \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\alpha} dn_{\text{Cl}^{-}}^{\alpha} + \mu_{\text{Al}^{3+}}^{\beta} dn_{\text{Al}^{3+}}^{\beta} + \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\beta} dn_{\text{Cl}^{-}}^{\beta} = 0 \quad (9.49)$$

Mivel a kétfázisú rendszerben kémiai reakció nem játszódik le, csak a fázishatáron történő átmenet, ezért felírható a $dn_{\text{Al}^{3+}}^\alpha = -dn_{\text{Al}^{3+}}^\beta$, valamint a $dn_{\text{Cl}^-}^\alpha = -dn_{\text{Cl}^-}^\beta$ összefüggés. Helyettesítsük ezt be a fenti egyenletbe, és rendezzük azt át:

$$\left(\mu_{\text{Al}^{3+}}^\alpha - \mu_{\text{Al}^{3+}}^\beta\right) dn_{\text{Al}^{3+}}^\alpha + \left(\mu_{\text{Cl}^-}^\alpha - \mu_{\text{Cl}^-}^\beta\right) dn_{\text{Cl}^-}^\alpha = 0 \quad (9.50)$$

A példaként szolgáló rendszerben is érvényes mindegyik fázisban az elektroneutralitás elve, ami a

$$z_{\text{Al}^{3+}} n_{\text{Al}^{3+}}^\alpha + z_{\text{Cl}^-} n_{\text{Cl}^-}^\alpha = 0 \quad (9.51)$$

mellett megköveteli az ionok anyagmennyiségének növekményével módosított hasonló egyenlet érvényességét is, azaz

$$z_{\text{Al}^{3+}} dn_{\text{Al}^{3+}}^\alpha - z_{\text{Cl}^-} dn_{\text{Cl}^-}^\alpha = 0 \quad (9.52)$$

Mivel az ionok az AlCl_3 disszociációjából származnak, az $n_{\text{Al}^{3+}}^\alpha$ és $n_{\text{Cl}^-}^\alpha$, valamint $dn_{\text{Al}^{3+}}^\alpha$ és $dn_{\text{Cl}^-}^\alpha$ között fennáll a disszociációt leíró sztöchiometriai egyenletből következő feltétel is. Írjuk fel a sztöchiometriai egyenletet

$$\text{AlCl}_3 = \nu_{\text{Al}^{3+}} \text{Al}^{3+} + \nu_{\text{Cl}^-} \text{Cl}^- \quad (9.53)$$

alakban. (Esetünkben természetesen $\nu_{\text{Al}^{3+}} = 1$ és $\nu_{\text{Cl}^-} = 3$). Ebből következően

$$n_{\text{Al}^{3+}}^\alpha = \nu_{\text{Al}^{3+}} n_{\text{AlCl}_3}^\alpha \quad \text{és} \quad n_{\text{Cl}^-}^\alpha = \nu_{\text{Cl}^-} n_{\text{AlCl}_3}^\alpha, \quad (9.54)$$

valamint

$$dn_{\text{Al}^{3+}}^\alpha = \nu_{\text{Al}^{3+}} dn_{\text{AlCl}_3}^\alpha \quad \text{és} \quad dn_{\text{Cl}^-}^\alpha = \nu_{\text{Cl}^-} dn_{\text{AlCl}_3}^\alpha. \quad (9.55)$$

Ez utóbbi összefüggések alapján az egyensúly (9.50) feltételi egyenlete felírható

$$\nu_{\text{Al}^{3+}} \left(\mu_{\text{Al}^{3+}}^\alpha - \mu_{\text{Al}^{3+}}^\beta\right) dn_{\text{AlCl}_3}^\alpha + \nu_{\text{Cl}^-} \left(\mu_{\text{Cl}^-}^\alpha - \mu_{\text{Cl}^-}^\beta\right) dn_{\text{AlCl}_3}^\alpha = 0 \quad (9.56)$$

alakban. A fenti egyenlet tetszőleges $dn_{\text{AlCl}_3}^\alpha$ esetén igaz, ezért

$$\nu_{\text{Al}^{3+}} \left(\mu_{\text{Al}^{3+}}^\alpha - \mu_{\text{Al}^{3+}}^\beta\right) + \nu_{\text{Cl}^-} \left(\mu_{\text{Cl}^-}^\alpha - \mu_{\text{Cl}^-}^\beta\right) = 0, \quad (9.57)$$

amit átrendezve a

$$\nu_{\text{Al}^{3+}} \mu_{\text{Al}^{3+}}^\alpha + \nu_{\text{Cl}^-} \mu_{\text{Cl}^-}^\alpha = \nu_{\text{Al}^{3+}} \mu_{\text{Al}^{3+}}^\beta + \nu_{\text{Cl}^-} \mu_{\text{Cl}^-}^\beta \quad (9.58)$$

eredményhez jutunk. Ennek jelentése szembeűnőbb, ha behelyettesítjük a két sztöchiometriai együttható értékét:

$$\mu_{\text{Al}^{3+}}^\alpha + 3\mu_{\text{Cl}^-}^\alpha = \mu_{\text{Al}^{3+}}^\beta + 3\mu_{\text{Cl}^-}^\beta, \quad (9.59)$$

Levonhatjuk tehát azt a következtetést, hogy ionokra disszociáló anyagok (elektrolitok) esetében az ionokat tartalmazó rendszer egyensúlyának leírásához valóban nincs szükség az egyedi

ionok (egyébként meghatározhatatlan) kémiai potenciáljaira, elegendő az anion és a kation kémiai potenciáljai semleges kombinációjának megfelelő összeg ismerete. Ha az ionokat tartalmazó oldat vagy olvadék egyensúlyban van a szilárd elektrolittal, akkor ennek az összegnek egyenlőnek kell lennie a szilárd anyag kémiai potenciáljával, ezért ezt a kombinációt az *elektrolit kémiai potenciáljának* nevezhetjük. Konkrét példánkban:

$$\mu_{\text{Al}^{3+}} + 3\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{AlCl}_3} \quad (9.60)$$

Megjegyezzük, hogy az „elektrolit” kifejezés általánosan értendő; minden olyan anyag alkotóinak semleges kombinációit jelenti, amelyek ellentétesen töltött részecskékből állnak, amennyiben a részecskék képesek szabad elmozdulásra. Így pl. fémoxidok vagy fémek esetében is érvényesek a következtetések, csak ott az oxid olvadékában a fémionok és az oxigénionok, illetve a fémekben a fémionok és az elektronok kémiai potenciáljainak megfelelő kombinációról van szó.

A fenti példa eredményeit – áttérve egyúttal általánosabb jelölésre – teljes általánosságban is megfogalmazhatjuk. A $C_{v_+}A_{v_-}$ összetételű elektrolit $v_+C^{z_+}$ kationra és $v_-A^{z_-}$ anionra disszociál a



egyenlet szerint. Az egyenlet mindkét oldalán azonos (esetünkben zérus) töltésnek kell lenni, ezért a sztöchiometriai együtthatók eleget tesznek az elektroneutralitást is kifejező

$$v_+ z_+ + v_- z_- = 0 \quad (9.62)$$

összefüggésnek. Ebben az esetben az ionokat tartalmazó rendszer termodinamikai egyensúlyainak leírásához elegendő ismernünk az elektrolit

$$\mu_{C_{v_+}A_{v_-}} = v_+ \mu_{C^{z_+}} + v_- \mu_{A^{z_-}} \quad (9.63)$$

kémiai potenciálját, nincs szükség az egyedi ionok potenciáljainak ismeretére, amiket úgysem tudunk egyértelműen meghatározni.

Fontos azonban ehhez azt is hozzátenni, hogy az egyes ionok kémiai potenciáljainak *különbsége* már egyértelmű. Ezt a következő példa alapján könnyen beláthatjuk. Írjuk fel a (9.63) egyenletet alumínium-kloridra és alumínium-nitrátra:

$$\mu_{\text{Al}^{3+}} + 3\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{AlCl}_3} \quad (9.64)$$

$$\mu_{\text{Al}^{3+}} + 3\mu_{\text{NO}_3^-} = \mu_{\text{AlNO}_3} \quad (9.65)$$

A két egyenlet különbségét hárommal elosztva éppen a

$$\mu_{\text{Cl}^-} - \mu_{\text{NO}_3^-} = \frac{1}{3} (\mu_{\text{AlCl}_3} - \mu_{\text{AlNO}_3}) \quad (9.66)$$

különbséget kapjuk, ami már meghatározott, mivel a jobb oldalon két meghatározott (mérhető) kémiai potenciál különbsége van. Hasonlóképpen juthatunk a

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}} + 2\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{ZnCl}_2} \quad (9.67)$$

$$\mu_{\text{Ca}^{2+}} + 2\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{CaCl}_2} \quad (9.68)$$

egyenletek alapján az ugyancsak meghatározott

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}} - \mu_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2}(\mu_{\text{ZnCl}_2} - \mu_{\text{CaCl}_2}) \quad (9.69)$$

különbséghez.

Vizsgáljuk meg, milyen következménnyel járnak a fenti eredmények az egyes ionok *aktivitására* nézve. A (6.69) egyenlet alapján egy adott *i* komponens abszolút aktivitása kifejezhető annak kémiai potenciáljával:

$$\mu_i = RT \ln \lambda_i$$

Alkalmazzuk ezt az összefüggést a (9.63) egyenlet mindegyik tagjára:

$$RT \ln \lambda_{\text{C}_{v_+}\text{A}_{v_-}} = RTv_+ \ln \lambda_{\text{C}^{z_+}} + RTv_- \ln \lambda_{\text{A}^{z_-}} \quad (9.70)$$

Osszuk el az egyenletet *RT*-vel, és írjuk át a logaritmusok szorzását az alapok hatványozására, a logaritmusok összegét pedig a szorzatok logaritmusára:

$$\ln \lambda_{\text{C}_{v_+}\text{A}_{v_-}} = \ln[(\lambda_{\text{C}^{z_+}})^{v_+} (\lambda_{\text{A}^{z_-}})^{v_-}] \quad (9.71)$$

A logaritmusfüggvény invertálása után a

$$\lambda_{\text{C}_{v_+}\text{A}_{v_-}} = (\lambda_{\text{C}^{z_+}})^{v_+} (\lambda_{\text{A}^{z_-}})^{v_-} \quad (9.72)$$

összefüggéshez jutunk, amely szerint a termodinamikailag értelmezhető aktivitás a $\text{C}_{v_+}\text{A}_{v_-}$ összetételű elektrolit aktivitása, amely a fenti egyenlet szerinti szorzat alakjában adható meg.

Vegyük figyelembe, hogy a $\text{C}_{v_+}\text{A}_{v_-}$ elektrolit disszociációjakor $v = v_+ + v_-$ ion keletkezik, és ennek tükrében az elektrolitból keletkező ionok közepes abszolút aktivitására írjuk fel a

$$(\lambda_{v_+\text{C}^{z_+}, v_-\text{A}^{z_-}})^v = (\lambda_{\text{C}^{z_+}})^{v_+} (\lambda_{\text{A}^{z_-}})^{v_-} \quad (9.73)$$

egyenletet. Az ezzel definiált, egy ionra vonatkoztatott *közepes abszolút aktivitást* a

$$\lambda_{v_+\text{C}^{z_+}, v_-\text{A}^{z_-}} = \sqrt[v]{(\lambda_{\text{C}^{z_+}})^{v_+} (\lambda_{\text{A}^{z_-}})^{v_-}} \quad (9.74)$$

egyenlettel, az individuális ionok aktivitásainak *mértani középértékeként* értelmezzük. (Képletesen szólva azt is mondhatjuk, hogy a meghatározatlan egyedi ionaktivitást úgy képzeljük el, mintha az elektrolit aktivitását egyenlő arányban szétosztanánk az ionok között.) Szokás a közepes abszolút aktivitás fenti definícióját egyszerűsített jelölésekkel is felírni. Ha az anionok és kationok egyértelműen meg vannak határozva, a $\lambda_{\text{C}^{z_+}}$ és $\lambda_{\text{A}^{z_-}}$ helyett írhatunk λ_+ -t és λ_- -t, a $\lambda_{v_+\text{C}^{z_+}, v_-\text{A}^{z_-}}$ helyett pedig λ_{\pm} -t. Ezzel a jelöléssel a közepes abszolút aktivitást a

$$\lambda_{\pm} = \sqrt[\nu]{(\lambda_{+})^{\nu_{+}} (\lambda_{-})^{\nu_{-}}} \quad (9.75)$$

egyszerűbb alakban írhatjuk.

Töltött részecskéket tartalmazó elegyekben az ionok közötti kölcsönhatást a hosszú hatótávolságú elektrosztatikus kölcsönhatások határozzák meg, ezért azok még nagyon híg oldatok esetén sem tekinthetők ideálisnak. Ennek megfelelően azokat mindig reális elegyként kell kezelni. Írjuk fel a közepes aktivitást a reális elegy standard állapotára:

$$\lambda_{\pm}^{\ominus} = \sqrt[\nu]{(\lambda_{+}^{\ominus})^{\nu_{+}} (\lambda_{-}^{\ominus})^{\nu_{-}}} \quad (9.76)$$

Az elegyek tulajdonságainál tárgyalt módon, a (6.70) egyenlet analógiájára felírhatjuk:

$$\mu_{\pm} - \mu_{\pm}^{\ominus} = RT \ln \frac{\lambda_{\pm}}{\lambda_{\pm}^{\ominus}} \quad (9.77)$$

A logaritmusfüggvény argumentumaként megjelenő hányados az a_{\pm} közepes relatív aktivitás, amit a kémiai gyakorlatban röviden csak közepes aktivitásnak nevezünk. A hányadost kifejezhetjük az individuális ionok relatív aktivitásával:

$$a_{\pm} = \frac{\lambda_{\pm}}{\lambda_{\pm}^{\ominus}} = \sqrt[\nu]{\frac{(\lambda_{+})^{\nu_{+}} (\lambda_{-})^{\nu_{-}}}{(\lambda_{+}^{\ominus})^{\nu_{+}} (\lambda_{-}^{\ominus})^{\nu_{-}}}} = \sqrt[\nu]{\frac{(\lambda_{+})^{\nu_{+}} (\lambda_{-})^{\nu_{-}}}{(\lambda_{+}^{\ominus})^{\nu_{+}} (\lambda_{-}^{\ominus})^{\nu_{-}}}} = \sqrt[\nu]{(a_{+})^{\nu_{+}} (a_{-})^{\nu_{-}}} \quad (9.78)$$

Az utolsó két egyenlet alapján az elektrolit μ_{\pm} közepes kémiai potenciáljára felírhatjuk a

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\ominus} + RT \ln a_{\pm} \quad (9.79)$$

egyenletet. Az ebben szereplő μ_{\pm}^{\ominus} standard potenciált általában az m_{\pm} molalitásra szokás vonatkoztatni a következőképpen. Ha a relatív aktivitást a molalitás függvényében az (6.91) egyenlet alapján írjuk fel, akkor a

$$\mu_{\pm} = \mu_{m_{\pm}}^{\ominus} + RT \ln \gamma_{m_{\pm}} \left(\frac{m_{\pm}}{m_{\pm}^{\ominus}} \right) \quad (9.80)$$

összefüggéshez jutunk. Egyszerűsítsük ezt a jelölést is, elhagyva az m indexeket, valamint m_{\pm} molalitásként annak az m_{\pm}^{\ominus} standard molalitással osztott értékét, azaz a standard molalitás egységeiben kifejezett számértéket tulajdonítva az elterjedten használt

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\ominus} + RT \ln \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (9.81)$$

alakhoz jutunk. Ebben a kifejezésben μ_{\pm} az elektrolit egy ionjának közepes kémiai potenciálja, a μ_{\pm}^{\ominus} standard potenciál ugyancsak az elektrolit egy átlagos ionjára vonatkozik abban a (hipotetikus) állapotban, amelyben az $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$ aktivitás éppen egységnyi. A 6.3.3. szakaszban leírtakkal megegyezően azt mondhatjuk, hogy a standard állapot célszerűen itt is a végtelen híg oldat, azaz

$$\lim_{m_{\pm} \rightarrow 0} \gamma_{\pm} = 1 \quad , \quad (9.82)$$

és a standard ennek az állapotnak a hipotetikus $m_{\pm} = 1$ mol / kg koncentrációját jelenti.

Összefoglalva a szakasz következtetéseit, a következőket mondhatjuk.

Elektrolitnak nevezzük az oldatban vagy olvadéokban ionokra disszociáló anyagokat. Az elektrolitokból keletkező ionok egyedi kémiai potenciálja, illetve aktivitása nem mérhető, de nincs is rá szükség ionokat tartalmazó elegyek egyensúlyainak termodinamikai leírásához. Ehelyett az elektrolit összetételének megfelelő semleges ionkombináció kémiai potenciálja, illetve aktivitása az, ami termodinamikailag meghatározott, és az egyensúlyi leírásban szerepel. A ν_+ kationra és ν_- anionra disszociáló elektrolit esetén ezt a

$$\mu_{\pm} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (9.83)$$

összefüggéssel értelmezzük, ahol a μ_+ és μ_- egyedi kémiai potenciálok ennek megfelelően csak egy additív önkényes állandó erejéig értelmezettek, azaz csak a különbségük meghatározott.

Az elektrolitból keletkező $\nu = \nu_+ + \nu_-$ ion egy ionra vonatkoztatott *közepes (relatív) aktivitását* formálisan ugyancsak származtathatjuk az egyedi ionok aktivitásából az

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{(a_+)^{\nu_+} (a_-)^{\nu_-}} \quad (9.84)$$

összefüggés szerint. Az a_+ és a_- egyedi ionaktivitások ennek értelmében egy multiplikatív önkényes állandó erejéig értelmezettek, azaz csak a hányadosuk meghatározott. Ha az ionok a_+ és a_- aktivitását molalításra vonatkoztatva fejezzük ki, akkor a fenti módon definiált a_{\pm} aktivitást felbonthatjuk az alábbi módon:

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{(\gamma_+ m_+)^{\nu_+} (\gamma_- m_-)^{\nu_-}} = \sqrt[\nu]{(\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-}} \sqrt[(\nu_+)^{\nu_+} (\nu_-)^{\nu_-}]{(m_+)^{\nu_+} (m_-)^{\nu_-}} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (9.85)$$

Az ily módon definiált γ_{\pm} mennyiséget *közepes aktivitási tényezőnek* nevezzük.

Ez a mennyiség ugyan állapotfüggvény, de számítása meglehetősen nehéz feladat. Elektrolitok olvadékaiknak és oldatainak molekuláris szerkezete bonyolult, és jelentősen függ az összetételtől, ezért statisztikus termodinamikai módszerekkel sem könnyű az állapotegyenletek, ezen keresztül a közepes aktivitási tényező számítása. Kísérletileg a szokásos módszerekkel (pl. ozmózisnyomás, gőznyomás mérésével), illetve a következő alfejezetben tárgyalt galváncellák segítségével határozható meg. Nagyon híg ionos oldatok határesetére azonban megfelelő közelítések alkalmazásával kiszámítható. Az eredményt a közelítő számítást először elvégző tudósok neve nyomán *Debye-Hückel¹ határtörvénynek* nevezzük. Eszerint az ionok közepes aktivitási tényezőjének 10-es alapú logaritmusáé elegendően híg oldatban

¹ Peter Joseph Wilhelm Debye (1884-1996) holland fizikus, aki Németország és Svájc egyetemei után az Egyesült Államokban, a Cornell Egyetemen tanított és dolgozott. 1936-ban kapott Nobel-díjat, főleg a molekulák dipólusmomentumával összefüggő szerkezetek leírásának elismeréséül. 1923-ban közölte Hückel-lel közösen a később róluk elnevezett elméletet.

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{\frac{I}{m^{\ominus}}} \quad (9.86)$$

ahol I az ún. *ionerősség*:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^J z_i^2 m_i \quad (9.87)$$

az A együttható (amit szokás Debye-Hückel állandónak is nevezni) pedig

$$A = \frac{\ln 10 \cdot F^3}{4\pi N_A} \sqrt{\frac{\rho m^{\ominus}}{2\epsilon^3 R^3 T^3}} \quad (9.88)$$

Az $\ln 10$ a természetes alapúról 10-es alapú logaritmusra váltás miatt került be, F a Faraday-állandó, N_A az Avogadro-állandó, R a gázállandó, T a hőmérséklet, ϵ az oldószer permittivitása, ρ pedig az oldat sűrűsége. Az A állandó értéke vízre $T = 298$ K hőmérsékleten, a $\rho = 0,997$ kg/dm³, $m^{\ominus} = 1$ mol/kg és $\epsilon = 78,54 \epsilon_0$ behelyettesítésével 0,509-nek adódik, így híg vizes oldatokban ennek segítségével kiszámítható a közepes aktivitási tényező.

Fontos tudni, hogy a (9.86) – (9.88) egyenletek csak a számítás során alkalmazott közelítések érvényessége esetén használhatók, azaz ideálisan híg oldatokban, amelyekben az ionok teljesen szolvatáltak, és szerkezetük további hígításra már nem változik. A számítások egyszerűsítése során az ionok gömbszimmetrikus elektromos térnek feltételezése mellett azt a közelítést is kihasználták, amely szerint az ionok elektrosztatikus kölcsönhatási energiája – nagy távolságuk miatt – sokkal kisebb, mint a kT termikus energia. Ezek a feltételek igazán jól csak kb. 10^{-5} mol/kg-nál kisebb elektrolitkoncentrációk esetén teljesülnek, de legfeljebb 10^{-4} – 10^{-3} mol/kg-ig alkalmazhatók. (A gyakorlatban használatosak a (9.86) egyenlet kibővített változatai, amelyek nagyobb koncentrációkra is jobb közelítést adnak.) Ennek megfelelően arra a következtetésre juthatunk, hogy amíg töltetlen részecskéket tartalmazó oldatok nagy hígításban ideálisan viselkednek, addig ionos oldatokban az eltérés idealitástól igen nagy hígításban is megmarad. Erre utal a Debye-Hückel *határtörvény* elnevezés is. Észrevehetjük azt is, hogy a határtörvény érvényességi tartományában növekvő ionerősséggel csökken az ionok aktivitása.

A határtörvény fontos eredménye az aktivitás változásának leírása az m_{\pm} elektrolitkoncentráció függvényében. Ennek ismerete teszi lehetővé pl. a μ_{\pm}^{\ominus} standard kémiai potenciál meghatározását a mérési eredményeknek $m_{\pm} = 0$ koncentrációra történő extrapolációjával. Ha pl. csak egyetlen, +1 és –1 töltésű ionokra disszociáló (ún. 1-1 binér) elektrolitot tartalmazó oldatot vizsgálunk, abban az ionerősség a (9.87) egyenlet alapján:

Erich Armand Joseph Hückel (1896-1980) német fizikus és matematikus. Legfontosabb eredménye a később róla elnevezett „Hückel molekulapályák” kidolgozása, segítségükkel pedig a benzol aromás szerkezetének kvantummechanikai magyarázata. A Debye-Hückel elméletet Zürichben Debye munkatársaként, vele közösen dolgozta ki.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 z_i^2 m_i = \frac{1}{2} (m_+ + m_-) = m_{\pm} \quad (9.89)$$

Ezt behelyettesítve a (9.86) egyenletbe a

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}} \quad (9.90)$$

összefüggést kapjuk, amely szerint a közepes aktivitási tényező logaritmus a elektrolit molális koncentrációjának négyzetgyökével közelíti zérust (az ideális oldatnak megfelelő $\gamma_{\pm} = 1$ -et), miközben a koncentráció tart zérushoz. Ebből az is kiderül, hogy γ_{\pm} tetszőlegesen kis véges koncentráció esetén sem lesz egységnyi (azaz az oldat ideális), csak pontosan zérus koncentrációnál.

9.2.2. Ionok kémiai potenciálja elektromos térben: az elektrokémiai potenciál

Írjuk fel a (2.33) Euler-összefüggést q elektromos töltést tartalmazó rendszerre, amely φ térerősségű elektromos térben van, összhangban a (9.3) egyenlettel:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i + \varphi q \quad (9.91)$$

Vegyük figyelembe azt is, hogy töltést csak a rendszerben jelenlévő töltött *részecskék* hordoznak, ezért az egyenletben szereplő q töltést a J ionos komponens által „hordozott” töltésként írhatjuk:

$$q = \sum_{j=1}^J z_j F n_j \quad (9.92)$$

Látható, hogy az egyes töltéshordozó részecskék (ionok) n_j anyagmennyiségével arányos az általuk hordozott töltés, így elektromos hozzájárulásuk is a belső energiához – hasonlóképpen, mint a μ_i kémiai potenciál hozzájárulása. Gondoljuk meg, hogy a kémiai potenciál azt jelenti, hogy mennyivel változik meg a belső energia, ha egy adott komponens anyagmennyisége megváltozik. Eszerint azonban elektromos térben a kémiai potenciálhoz kell számítani a töltéshordozók $z_j F$ moláris töltéséből számítható elektromos energiát is, hiszen azok mennyiségének megváltozása feltétlenül magában foglalja a megfelelő töltésváltozást, így az azzal járó elektromos energia-változást is. A két összeget a töltéshordozó részecskék esetén ezért nem lehet függetlenül kezelni, érdemes összevonni. Az alkalmazott jelölés visszatükrözi azt, hogy a töltéshordozó kémiai „természetéhez” hozzátartozik maga a töltés is. Az összevonással kapott

$$\mu_j = \tilde{\mu}_j + z_j F \varphi \quad (9.93)$$

összeget *elektrokémiai potenciálnak* nevezzük. Ezt kapjuk eredményül akkor is, ha a (9.91) egyenlettel megadott U függvényt az n_j anyagmennyiség szerint parciálisan deriváljuk – ami éppen a kémiai potenciál definíciója. Elektromos térben tehát a fenti μ_j mennyiség a kémiai potenciál.

A (9.93) egyenlettel definiált elektrokémiai potenciálnak fontos tulajdonsága, hogy egyértelműen nem választható el benne a $\tilde{\mu}_j$ „tisztán kémiai” rész (amely $\varphi = 0$ potenciálú fázisban lenne a kémiai potenciál értéke) a $z_j F\varphi$ elektromos résztől, mivel az ion μ_j egyedi kémiai potenciálja sem egyértelműen meghatározott. (Amint az előző szakaszban megállapítottuk, zérus elektromos tér esetén is csak egy additív állandó erejéig tudjuk meghatározni a μ_j , így ezen keresztül a $\tilde{\mu}_j$ potenciált is.) A belső energiára vonatkozó Euler összefüggést tehát célszerűen az

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^{K-J} \mu_i n_i + \sum_{j=1}^J (\tilde{\mu}_j + z_j F\varphi) n_j \quad (9.94)$$

alakban írhatjuk, ha formálisan külön akarjuk kezelni az elektromos kölcsönhatást jellemző tagot.

A fentiek figyelembevételével töltéshordozó részecskék kémiai egyensúlyait elektromos térben is hasonlóan kezelhetjük mint ahogy eddig megszoktuk; a fázisok között szabadon átjárni képes részecskék esetén az elektrokémiai egyensúly feltétele azok elektrokémiai potenciáljainak egyenlősége a két fázisban. Bármely ilyen ionra érvényesnek kell lenni ezért a

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (9.95)$$

egyenlőségnek akkor is, ha az α és β fázisok φ^α , illetve φ^β potenciálja¹ nem azonos. Az elektrokémiai potenciál (9.93) felbontása alapján ezt felírhatjuk

$$\tilde{\mu}_i^\alpha + z_i F\varphi^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta + z_i F\varphi^\beta \quad (9.96)$$

alakban, amiből a két fázis közötti egyensúlyi elektromos potenciálkülönbséget a

$$\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta - \tilde{\mu}_i^\alpha + z_i F(\varphi^\beta - \varphi^\alpha) \quad (9.97)$$

összefüggéssel adhatjuk meg. Mivel azonban a $\tilde{\mu}_j$ „tisztán kémiai” rész a $z_j F$ elektromos résztől nem választható el egyértelműen egyik fázisban sem, ezért a $\tilde{\mu}_i^\beta - \tilde{\mu}_i^\alpha$ különbség sem egyértelmű, azaz termodinamikailag nem meghatározott. Ennek megfelelően általában két fázis elektromos potenciálkülönbségét sem tudjuk meghatározni. Szerencsére van egy kivétel: ha a két fázis kémiai összetétele azonos, akkor a „tisztán kémiai” $\tilde{\mu}_i^\beta$ és $\tilde{\mu}_i^\alpha$ mennyiségek is azonosak, ezért különbségük zérus. Termodinamikailag tehát csak *azonos kémiai összetételű* fázisok elektromos potenciálkülönbsége definiálható a

$$\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = z_i F(\varphi^\beta - \varphi^\alpha) \quad (9.98)$$

egyenlőség alapján. Ennek segítségével megkaphatjuk az elektromos egyensúly feltételét is két fázis között, ami a $\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$ általános feltétel és a fenti összefüggés alapján azonos kémiai összetételű fázisokra

¹ A fázisok potenciálja alatt a továbbiakban mindig azok ún. *belső potenciálját* értjük, amely a fázisok belsejében mérhető, szemben a *külső potenciállal*, amely azok felületén, azokhoz végtelen kis közelségben mérhető.

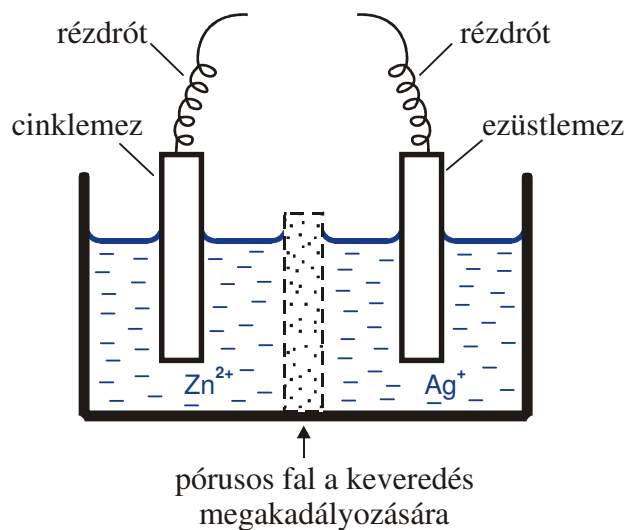
$$\varphi^\beta = \varphi^\alpha, \quad (9.99)$$

amint ezt elvárjuk annak alapján, hogy az elektromos kölcsönhatás esetén is igaznak kell lennie, hogy a kölcsönhatásra jellemző intenzív változók egyensúly esetén az egész rendszerben azonosak.

9.2.3. Galvánecellák termodinamikai leírása

A gyakorlatban legfontosabb elektrokémiai berendezés az ún. *galvánecella*¹. Ez általában két elektronvezető fázist és két ionvezető fázist tartalmaz olyan elrendezésben, hogy az egyik elektronvezető az egyik, a másik elektronvezető a másik ionvezető fázissal érintkezik, a két ionvezető fázis pedig egymással. A galvánecellához szokás számítani az elektronvezető fázisokhoz csatlakozó ún. elvezető fémet is, amely ugyanazon anyagból készül.

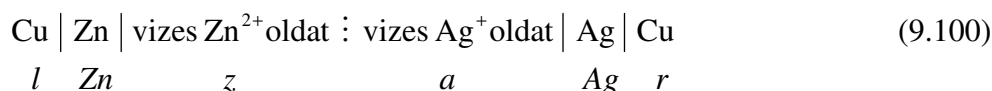
A következőkben példaképpen a cinkionokat tartalmazó vizes oldatba merülő fémcink és az ezüstionokat tartalmazó vizes oldatba merülő fémezüst alkotta galvánecella részletes termodinamikai leírását mutatjuk be, réz elvezető fém használata mellett. A galvánecella egy lehetséges fizikai megvalósítását vázlatosan a 9.4. ábra szemlélteti.



9.4. ábra. A réz elvezető fémmel felszerelt ezüst-cink galvánecella egy lehetséges elrendezése.

A cella pontos megadására a *celladiagram* szolgál, amely balról jobbra haladva rögzített sorrendben a következő elemeket tartalmazza: bal oldali elvezető fém, bal oldali elektronvezető, bal oldali ionvezető, jobb oldali ionvezető, jobb oldali elektronvezető, jobb oldali elvezető fém. (Előfordul, hogy a cella ennél több alkotórészt is tartalmaz. Ebben az esetben a megfelelő helyre a további alkatrészeket is be kell írni.) A példában szereplő cella diagramja a következőképpen írható:

¹ Az elnevezés a bolognai orvos, Luigi Galvani (1737–1798) nevéből származik, aki békák boncolása közben tapasztalta és először írta le a ma elektrokémiai cellaként ismert feszültségforrást, amelynek működését az élő sejt (latinul *cella*) jellegzetességeként értelmezte. A galvánecella az *elektrokémiai cellának* az a változata, amelyben az elvezető fémek összekötése után spontán elektromos áram indul meg. A cellát *elektrolizáló cellának* nevezzük akkor, ha az elvezető fémek között külső feszültség alkalmazásával ezzel ellentétes irányú áramot hajtunk át.



A folytonos függőleges vonalak szilárd | szilárd vagy szilárd | folyadék fázishatárt jelentenek, a pontozott függőleges vonal pedig folyadék : folyadék fázishatárt. A cella termodinamikai leírása során a továbbiakban a diagram alatt feltüntetett jelöléseket használjuk a fázisok azonosítására.

Az érintkező fázisok elektrokémiai egyensúlyai a következőképpen írhatók fel. Az egymással érintkező fémek között az e^- elektron járhat át szabadon, ezért

$$\mu_{e^-}^l = \mu_{e^-}^{\text{Zn}} \quad (9.101)$$

$$\mu_{e^-}^r = \mu_{e^-}^{\text{Ag}} \quad (9.102)$$

A fémek és azok ionjainak oldata között a megfelelő fémion járhat át szabadon (azaz oldódhat a fémről, illetve kiválhat az oldatból), ezért

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{Zn}} = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^z \quad (9.103)$$

$$\mu_{\text{Ag}^+}^a = \mu_{\text{Ag}^+}^{\text{Ag}} \quad (9.104)$$

A jobb- és baloldali elvezető fémek közötti elektromos potenciálkülönbség egyértelműen meghatározott, hiszen azok azonos kémiai összetételűek. Ez a zérustól különböző egyensúlyi elektromos potenciálkülönbség azért alakulhat ki, mert a cellában a fázisok csak páronként érintkeznek egymással, ami meggátolja a teljes rendszer belső kényszerfeltételek nélküli kémiai és elektromos egyensúlyának kialakulását. A potenciálkülönbség (9.98) kifejezésébe az elektron $z_{e^-} = -1$ töltésszámát behelyettesítve:

$$-F(\varphi^r - \varphi^l) = \mu_{e^-}^r - \mu_{e^-}^l \quad (9.105)$$

Ezt az egyensúlyok fenti feltételi egyenletei alapján átírhatjuk a

$$-F(\varphi^r - \varphi^l) = \mu_{e^-}^{\text{Ag}} - \mu_{e^-}^{\text{Zn}} \quad (9.106)$$

alakba. Használjuk ki, hogy a tiszta fémek kémiai potenciálját – az elektrolitokéhoz hasonlóan – felírhatjuk a fémionok és az elektron kémiai potenciáljának összegeként, és írjuk fel ezt egy elektronra vonatkoztatva:

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{Zn}} + \mu_{e^-}^{\text{Zn}} \quad (9.107)$$

$$\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\text{Ag}} + \mu_{e^-}^{\text{Ag}} \quad (9.108)$$

Fejezzük ki a fenti egyenletek segítségével az elektromos potenciálkülönbségben szereplő $\mu_{e^-}^{\text{Ag}} - \mu_{e^-}^{\text{Zn}}$ különbséget oly módon, hogy abban ne az elektron kémiai potenciálja szerepeljen, hanem a fémionoké:

$$-F(\varphi^r - \varphi^l) = \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\text{Ag}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{Zn}} \quad (9.109)$$

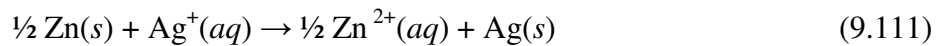
Ez a (9.103) és (9.104) egyenlőségek felhasználásával, majd némi átrendezéssel a következő alakba írható:

$$-F(\varphi^r - \varphi^l) = \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}^{2+}}^z - \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} - \mu_{\text{Ag}^+}^a \quad (9.110)$$

Használjuk ki, hogy a jobb oldalon álló

$$\left(\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}^{2+}}^z \right) - \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} + \mu_{\text{Ag}^+}^a \right)$$

különbség a (8.15) egyenlet analógiájára felfogható úgy, mint az

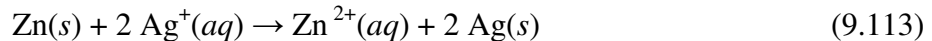


cellareakció $\Delta_r G$ szabadentalpiája.

Eredményünk alapján tehát azt mondhatjuk, hogy a galváncella egyensúlyi potenciálkülönbsége független az elvezető fém minőségétől, és csak a cellában lejátszódó reakciótól, azaz a cella kémiai felépítésétől függ, ezért azt a *cellareakció potenciáljának* nevezzük. Általános termodinamikai kifejezéséhez még egy fontos körülményt kell figyelembe vennünk. Az előző példában egyetlen elektronra vonatkoztatva írtuk fel az elektrokémiai egyensúly feltételeit. Ezt természetesen tetszőleges számú elektronra felírhatnánk – a konkrét példában éppen kettő elektron lehet egy természetes választás. Világos, hogy ettől az elektromos potenciálkülönbség nem függhet. Ezt könnyen beláthatjuk, ha felírjuk a két elektronra vonatkoztatott számítások eredményét. Ezekben egyrészt a megfelelő kémiai potenciálok kétszerese, másrészt az „egyelektron” töltésszám, $z_{e^-} = -1$ helyett $z = -2$ szerepel:

$$-2F(\varphi^r - \varphi^l) = 2\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} + \mu_{\text{Zn}^{2+}}^z - \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} - 2\mu_{\text{Ag}^+}^a \quad (9.112)$$

Természetesen a cellareakciót is ennek megfelelően kell felírni:



A két reakcióegyenlet összehasonlításából kiderül, hogy amíg az egy elektronra vonatkoztatott esetben az $\frac{1}{2} \text{Zn}$ és Ag^+ között a reakcióegyenletben egyetlen elemi töltés átadása történik, addig két elektronra vonatkoztatva a kicserélt elemi töltések száma 2. A cellareakcióban kicserélt elemi töltések számát a *cellareakció töltésszámának* nevezzük, és n -nel jelöljük, ami mindig pozitív egész szám. Ennek alapján a cellareakció E potenciáljára felírhatjuk az általános összefüggést:

$$-nFE = \Delta_r G \quad (9.114)$$

Mivel a $\Delta_r G$ szabadentalpia arányos az n töltésszámmal, ezért bárhogy is írjuk fel a cellareakció egyenletét, az megnyugtató módon mindig ugyanazt a potenciált eredményezi.

Fontos észrevenni, hogy a cellareakció $\Delta_r G$ szabadentalpiája csak akkor eredményezi a helyes előjelű E potenciálkülönbséget, ha a megfelelő irányú reakciót írjuk fel. Ez a példánkban éppen olyan, hogy a celladiagramban a bal oldalon szereplő fém-oldat határfelületen a Zn oxidálódik (és oldatba megy), a jobb oldalon szereplő fém-oldat határfelületen pedig az Ag^+ ion redukálódik (és kiválik az oldatból). Mivel az E potenciálkülönbséget mindig úgy számítjuk, hogy a jobboldali elvezetés potenciáljából vonjuk ki a baloldali elvezetés potenciálját, ezért a cellareakciót mindig úgy kell felírni, hogy az a celladiagram bal oldali elektronvezetőjének felületén oxidációt, jobb oldali elektronvezetőjének felületén pedig redukciót írjon le. A cellareakció potenciáljának előjelét az adott koncentrációviszonyok esetén az határozza meg, hogy milyen a $\Delta_r G$ szabadentalpia előjele. Ha $\Delta_r G$ előjele negatív (azaz a reakció állandó hőmérsékleten és nyomáson balról jobbra játszódik le spontán), akkor E előjele pozitív. Ha viszont $\Delta_r G$ előjele pozitív (azaz a reakció állandó hőmérsékleten és nyomáson jobbról balra játszódik le spontán), akkor E előjele negatív. Az elmondottakból az is következik, hogy fordított elrendezésű celladiagram esetén a cellareakciót is fordítva kell felírni, tehát a cellareakció felírásának iránya meghatározza a celladiagram elrendezését is (ami megfordítva is igaz).

Kémiai reakciók egyensúlyának termodinamikai leírása alapján fenti eredményünk azt sugallja, hogy érdemes a cellareakció szabadentalpiáját visszavezetni a standard szabadentalpiára, amivel kapcsolatot teremthetünk a cellareakció potenciálja és az egyensúlyi állandó között. Írjuk fel ehhez a (9.112) egyenletben szereplő kémiai potenciálokat az összetétel függvényében. A tiszta fémek összetétele nem változik, az ionokét pedig fejezzük ki azok (relatív) aktivitásának függvényében:

$$\mu_{\text{Ag}^+}^a = \mu_{\text{Ag}^+}^{\ominus a} + RT \ln a_{\text{Ag}^+}^a \quad (9.115)$$

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}}^z = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\ominus z} + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}}^z \quad (9.116)$$

Helyettesítsük ezt be a (9.112) egyenletbe, majd rendezzük azt át:

$$-2F(\varphi^r - \varphi^l) = 2\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - 2\mu_{\text{Ag}^+}^{\ominus a} - 2RT \ln a_{\text{Ag}^+}^a - \left(\mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\ominus z} - RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}}^z \right) \quad (9.117)$$

Fejezzük ki a fenti egyenletből az $E = \varphi^r - \varphi^l$ potenciálkülönbséget:

$$2E = \left(2 \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\ominus a} - \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}}{F} + \frac{2RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}^a \right) - \left(\frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\ominus z} - \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}^z \right) \quad (9.118)$$

Az egyenletben szereplő négy tagból az első és a harmadik nem függ az összetételtől, így az azokban szereplő standard kémiai potenciálok miatt a hányadosok különbségét standard (elektromos) potenciálnak nevezhetjük. Jelöljük ezt a különbséget $2E^\ominus$ -al, amiből

$$E^\ominus = 2 \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\ominus a} - \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}}{F} - \frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\ominus z} - \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}}}{F} \quad (9.119)$$

Ezt a jelölést alkalmazva, valamint a másik két, logaritmikus tagot összevonva és hányados alakba átírva juthatunk az

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Ag}^+}^a)^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}^z} \quad (9.120)$$

eredményhez. Ezt az összefüggést nevezzük *Nernst-egyenletnek*.

Az E^\ominus standardpotenciált máshogy is kifejezhetjük. A (9.114) alapján felírható a

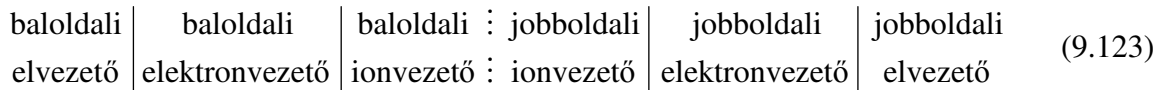
$$-nFE^\ominus = \Delta_r G^\ominus \quad (9.121)$$

összefüggés, a $\Delta_r G^\ominus$ standard szabadentalpia pedig a (8.19) egyenlet alapján felírható $-RT \ln K_a$ alakban, ahol K_a a reakció egyensúlyi állandója. Ennek megfelelően a standardpotenciál a cellareakció adataiból az alábbi összefüggéssel számítható:

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad (9.122)$$

Ehhez az összefüggéshez úgy is eljuthatunk, ha meggondoljuk, hogy a cellában a tisztán kémiai egyensúlynak megfelelő állapot akkor alakul ki, ha nincs potenciálkülönbség a két elvezető fém között, azaz $E = 0$. Ekkor a (9.120) egyenlet logaritmusának argumentumában éppen az egyensúlyi állandó, illetve annak megfelelő aktivitások vannak, és annak átrendezésével ugyanezt az összefüggést kapjuk.

Az eredményeket összefoglalva a következőket állapíthatjuk meg. Ha egy általános



celladiagramban az általános

$$\sum_{i=1}^R \nu_i A_i = 0 \quad (9.124)$$

töltésátadási reakció játszódik le, amelynek töltésszáma n , akkor a jobboldali és baloldali elvezetők közötti egyensúlyi elektromos potenciálkülönbséget – a cellareakció potenciálját – az

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \prod_{i=1}^J (a_i)^{\nu_i} \quad (9.125)$$

összefüggéssel (a Nernst-egyenlettel) adhatjuk meg, ahol a szorzatban a reakcióban résztvevő, oldatfázisban lévő J számú komponens szerepel a megfelelő sztöchiometriai együtthatóval vett hatványon (a tiszta szilárd anyagok nem szerepelnek benne). Az E^\ominus standardpotenciál a cellareakció $\Delta_r G^\ominus$ standard szabadentalpiájából egyszerűen számítható a (9.122) szerint:

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{nF}$$

9.2.4. Elektródok és elektródpotenciálok

A példaként tárgyalt Zn/Ag galványcella termodinamikai leírása során eljutottunk a (9.118) kifejezéshez, amiben a cella elektromos potenciálkülönbsége két tag különbségeként adódik. Az egyik tag csak a jobboldali elektrolitoldat és az abba merülő ionvezető, a másik tag pedig csak a baloldali elektrolitoldat és az abba merülő ionvezető tulajdonságaitól függ. A galványcellák ennek megfelelően elválaszthatók *baloldali félcellára* és *jobboldali félcellára*, amelyek hozzájárulása az elektromos potenciálkülönbséghez külön kezelhető. Ezeket a félcellákat más néven *elektródoknak*¹ nevezzük.

A (9.100) celladiagramot ennek megfelelően felbonthatjuk két elektródra:



Az elektródok felírásakor egyrészt elhagyjuk az elvezető fém, aminek egy kivezetés esetén nincs jelentősége, másrészt az elektronvezetőt mindig a jobb szélén tüntetjük fel, aminek oka hamarosan kiderül. A (9.118) egyenlet azt is sugallja, hogy felírhatjuk külön az *egyes elektródok potenciálját*, illetve azok alapján az *elektródreakciókat* is. Az elektródreakcióban feltüntetjük magát az elektront is, különben a reakció nem fejezné ki a töltésmegmaradás elvét. Eszerint a két elektródreakció:



A fenti elektródreakciókból úgy kapjuk meg a (9.113) cellareakciót, ha az ezüstelektród reakciójának kétszereséből kivonjuk a cinkelektrod reakciójának kétszeresét (azaz hozzáadjuk a fordított irányban felírt reakció kétszeresét). A kétszeres szorzó azért van, mert az elektródreakciókat mindig egy elektróra írjuk fel, míg a (9.118) egyenlet két elektróra vonatkozik. Az ezüstelektród potenciálja ennek megfelelően a (9.118) egyenlet első tagjának fele:

$$\mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\ominus a} - \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}^a, \quad (9.130)$$

a cinkelektrod potenciálja pedig az egyenlet második tagjának fele:

$$\mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\ominus z} - \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}^z \quad (9.131)$$

¹ Az *anód*, *katód* és *elektród* elnevezések Faraday-tól származnak, aki az elnevezések alapjául szolgáló jelenséget felfedezte. A nevek konkrét formáját a görögül tudó William Whewell tudós és pap javaslata alapján alakította ki Faraday. Az *avodoç* szó a napfelkeltére utal, a *kaθodoç* pedig a naplementére, ezzel az áram ellenkező irányát fejezi ki a két elektród kivezetésén. Az anódon a (pozitív) áram belép a fémcsatlakozáson a cellába, a katódon pedig kilép onnan. Az elektród ezeknek a kifejezéseknek az általánosított alakja, ami az elektromosság áthaladására utal.

Ezekből a cella potenciálkülönbségét ugyanúgy számíthatjuk, ahogy az elektródreakciók egyenletéből a cellareakció egyenletét; az Ag^+/Ag elektród potenciáljának kétszereséből kivonjuk a Zn^+/Zn elektród potenciáljának kétszeresét.

Az is látható, hogy miért „jobboldali” félcella alakban írjuk fel az elektródok diagramját; a teljes cella egyensúlyi potenciálkülönbségét úgy kapjuk, hogy a jobboldali félcella elektród-potenciáljából kivonjuk a baloldali félcella elektródpotenciálját. A cella potenciálkülönbségének számításához a cellareakciót úgy írtuk fel, hogy a jobboldali elektródon redukció, a baloldali elektródon oxidáció legyen a balról jobbra lejátszódó folyamat. Ha az elektródreakciókat mindig redukcióként írjuk fel, akkor a kivonandó potenciál egyúttal fordított reakciót, azaz oxidációt jelent.

A cellareakció egyensúlyi potenciálkülönbségéhez hasonlóan az elektródreakció potenciálját is különválaszthatjuk az első tagban szereplő *standard elektródpotenciálra*, és a második tagban szereplő összetételfüggő mennyiségre:

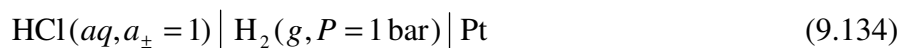
$$\mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (9.132)$$

$$\mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (9.133)$$

Amint a fentiekből látható, az elektród standard potenciálja éppen az egységnyi aktivitású oldatot jelenti. Azt is mondhatnánk, hogy az éppen az egységnyi aktivitású oldatban *mérhető*. Ez azonban felvet egy olyan problémát, amely a cellának félcellákra (elektródokra) osztásával valójában rögtön felmerült. Miközben a cellareakció potenciálkülönbségét leíró (9.118) egyenlet, illetve a vele egyenértékű (9.120) egyenlet termodinamikailag egyértelmű mennyiségeket (kémiai potenciálok különbségét, illetve aktivitások hányadosát) tartalmaz, addig az elektródpotenciálokat leíró (9.132) és (9.133) egyenlet egyedi ionok termodinamikailag nem egyértelmű kémiai potenciálját, illetve aktivitását tartalmazza. Ennek megfelelően azoknak nincs egyértelmű fizikai jelentése sem. Ezen kétféleképpen segíthetünk. Az egyik lehetőség az, hogy az ionok kémiai potenciáljában szereplő meghatározatlan additív konstanszt lerögzítjük (ami az aktivitásokban szereplő multiplikatív konstans rögzítését is jelenti). A másik lehetőség, hogy a kémiai potenciálokból származtatható elektródpotenciálokból szereplő additív konstanszt rögzítjük. A gyakorlatban ez utóbbi valósult meg; az ún. *hidrogénelektrod* standard elektródpotenciálját rögzítették le zérusra.

Ez a megállapodás a következőt jelenti. Ha összeállítunk egy olyan galváncellát, amelynek bal oldali elektródja a standard hidrogénelektrod, akkor a jobboldali elektródpotenciálból a cella potenciálkülönbségének számításához éppen zérust kell kivonni. Ebből az következik, hogy egy olyan cella cellapotenciálja, amelynek bal oldali elektródja egy standard hidrogénelektrod, éppen a

jobb oldali elektród potenciálját adja. Ezzel a megállapodással így egyértelmű bármely elektród potenciálja. Standard hidrogénelektrod alatt a következő elektródot értjük:



A $\text{HCl}(aq, a_{\pm} = 1)$ jelölés az egységnyi aktivitású H^+ oldatot jelenti, a $\text{H}_2(g, P = 1 \text{ bar})$ pedig azt, hogy a HCl oldat egyúttal 1 bar nyomású hidrogéngázzal telített¹. A konvenció értelmében tehát ennek a félcellának az elektródpotenciálja pontosan 0 V.

Ha felírjuk az egyensúlyi feltételekből következő elektródpotenciált a hidrogénelektrodra:

$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{\mu_{\text{H}^+}^{\ominus} - 1/2 \mu_{\text{H}_2}}{F} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad (9.135)$$

abból kiderül, hogy a jobb oldal első tagja – a hidrogénelektrod $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus}$ standard elektródpotenciálja – csak akkor zérus, ha az elemi hidrogén kémiai potenciálja mellett (ami definíció szerint zérus)² a vízben oldott H^+ standard kémiai potenciálja is zérus. A standard hidrogénelektrod megállapodás szerinti zérus elektródpotenciálja tehát egyenértékű a H^+ standard kémiai potenciáljának zérus értéken való rögzítésével.

A korábbiak alapján felírhatjuk a hidrogénelektrodban lejátszódó elektródreakció egyenletét is:



Ennek a reakciónak az az érdekessége, hogy a terméke gáz, és nem szilárd anyag. Az „elektrod-diagramból” azonban látszik, hogy az elektródfém platina, amely jól oldja a hidrogént. Ennek megfelelően a hidrogéngáz oxidációja, illetve a H^+ ionok redukciója is a szilárd platinafelületen játszódik le. A hasonló felépítésű (fémbe oldott gáz) elektródokat szokás *gázelektrodnak* nevezni.

A standard hidrogénelektrod potenciáljának 0 V-ra rögzítésével ugyan kiszámítható az adott elektródokból összeállított cella potenciálkülönbsége is, de ez nem okvetlenül azonos azzal, amit egy egyensúlyi cellában mérhetünk. Egyensúlyi cellának azt nevezzük, amelyben elektromos áram nem folyik, és minden határfelületen egyensúly alakul ki. Ez alól kivétel a folyadék-folyadék határfelület, ahol az egyensúly kialakulásához töltéshordozóknak kell szabadon áthaladniuk egyik fázisból a másikba, de a folyadékok nem keveredhetnek össze. (Itt az egyensúly a teljes elkeveredéssel alakulhatna ki, amit a mechanikai keveredést akadályozó pórusos elválasztó fal nem tesz lehetővé. A példaként tárgyalt cink-ezüst cella esetén pl. ez azzal járna, hogy a cink felületére kiválna a fémezüst. A pórusos elválasztó éppen ennek megakadályozására szolgál.) A keveredés-

¹ Az SI mértékrendszer bevezetése előtt a vonatkoztatási nyomás nem 1 bar volt, hanem 1 atm = 1,01325 bar. Azokban a táblázatokban, amelyek 1,01325 bar hidrogéngáz-nyomásra vonatkoztatott elektródpotenciálokat adnak meg, az elektródpotenciálok értéke a jelenleg használatos 1 bar hidrogéngáz-nyomásra vonatkoztatott értékhez képest 0,169 mV-tal (azaz 0,000169 V-tal) nagyobb.

² A tiszta elemi hidrogén kémiai potenciálja annak moláris szabadentalpiája, ami – tiszta anyagról lévén szó – éppen a kémiai potenciál. Az elemek szabadentalpiája pedig definíciószerűen zérus.

mentes határfelületen áthaladó töltéshordozók ott kialakítanak egy folyadék-folyadék határfelületi potenciálkülönbséget, ami a cella sorbakapcsolt fázisai miatt hozzáadódik az elektródok potenciálkülönbségéhez. A potenciálkülönbség azért alakulhat ki, mert a különböző ionok, illetve azok különböző koncentrációja a két folyadékban a határfelületen keresztül eltérő iondiffúziót eredményez, ami az ionok különböző töltése miatt potenciálkülönbséget hoz létre. (Szokás ezért ezt *diffúziós potenciálnak* is nevezni.) A jelenség tehát nem egyensúlyi, hanem ionvándorlási tulajdonságokkal hozható kapcsolatba.

A folyadék-folyadék határfelületi elektromos potenciálkülönbség egy lehetséges egyensúlyi közelítését a már tárgyalt cink-ezüst cella példáján mutatjuk be. Induljunk ki a (9.110) egyenletből, a potenciálkülönbség helyébe E -t írva:

$$-FE = \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}^+}^a - \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}^{2+}}^z \quad (9.137)$$

Írjuk fel a kémiai potenciálokat arra az esetre, ha a vizes Ag^+ oldatot AgNO_3 vízben oldásával, a vizes Zn^{2+} oldatot pedig $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ vízben oldásával készítettük el. Az elektrolitok és az azokat alkotó ionok kémiai potenciáljai között érvényes összefüggések alapján felírhatjuk az ezüstionok és a cinkionok kémiai potenciáljaira a

$$\mu_{\text{Ag}^+}^a = \mu_{\text{AgNO}_3}^a - \mu_{\text{NO}_3^-}^a \quad (9.138)$$

$$1/2 \mu_{\text{Zn}^{2+}}^z = 1/2 \mu_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^z - \mu_{\text{NO}_3^-}^a \quad (9.139)$$

egyenlőségeket. Helyettesítsük be ezeket a potenciálkülönbséget leíró egyenletbe:

$$-FE = \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{AgNO}_3}^a + \mu_{\text{NO}_3^-}^a - 1/2 \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} + 1/2 \mu_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^z - \mu_{\text{NO}_3^-}^a \quad (9.140)$$

Bővítsük az egyenletet egymást zérusra kiegészítő tagokkal¹, és írjuk azt át a tagok megfelelő csoportosításával:

$$\begin{aligned} -FE = & \left(1/2 \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} - 1/2 \mu_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^z + RT \ln m_{\text{NO}_3^-}^z \right) \\ & + \left(\mu_{\text{NO}_3^-}^z - \mu_{\text{NO}_3^-}^a + RT \ln \frac{m_{\text{NO}_3^-}^a}{m_{\text{NO}_3^-}^z} \right) \\ & - \left(\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{AgNO}_3}^a + RT \ln m_{\text{NO}_3^-}^a \right) \end{aligned} \quad (9.141)$$

A fenti eredményről azt mondhatjuk, hogy a jobb oldal első tagja (az első sorban) csak a cinkelektrodra vonatkozik, beleértve annak elektrolitoldatát, a harmadik tag (a harmadik sorban) csak az ezüstelektrodra vonatkozik, beleértve annak elektrolitoldatát, míg a középső tag csak a két

¹ A bővítéshez adjuk hozzá az $RT \left(\ln m_{\text{NO}_3^-}^z - \ln m_{\text{NO}_3^-}^a + \ln \frac{m_{\text{NO}_3^-}^a}{m_{\text{NO}_3^-}^z} \right) = 0$ tagot.

elektrolitoldatra vonatkozik. Ennek alapján azt mondhatnánk, hogy az első tag a cinkelektrod potenciálja, a harmadik tag az ezüstelektrod potenciálja, a középső tag pedig a folyadék-folyadék határfelületi potenciálkülönbség. Be kell azonban látnunk, hogy a NO_3^- ionon kívül más ionok is résztvehetnek a töltéstranszportban, így a fenti egyenletben a tagok felírása és megosztása önkényes. Annyi azonban kitűnik belőle, hogy ha az a és z oldatok koncentrációja megegyezik, akkor nem lép fel azok érintkezési felületénél a potenciálkülönbség. Ezt pl. úgy lehet elérni, hogy mindkét folyadékba az AgNO_3 -hoz és a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -hoz képest is nagy koncentrációban adunk pl. KNO_3 -ot. Ekkor a két folyadék összetétele csak igen kis mértékben különbözik egymástól, így a határfelületükön fellépő potenciálkülönbség elhanyagolható a cella potenciálkülönbségéhez képest.

Ha a cella természete megengedi, hogy egyetlen közös elektrolitoldat legyen az ionvezető fázis a cellában, természetesen akkor sem lép fel a folyadék-folyadék határfelületi potenciálkülönbség. Az ionok mozgását leíró nem-egyensúlyi összefüggések segítségével jó közelítéssel ki is számítható a határfelületen fellépő potenciálkülönbség. Ennek ellenére a közel egyforma folyadékösszetétel, illetve a közös elektrolit, vagy az ún. *sóhíd* segítségével egyensúlyi mérések végzésekor ki szokás küszöbölni ezt a potenciálkülönbséget. A sóhídban közel azonos diffúziósebességű ionokat tartalmazó nagy koncentrációjú elektrolit (KCl vagy NH_4NO_3) van, amely elhanyagolható mértékűre csökkenti a folyadék-folyadék potenciálkülönbséget.

Azoknak a celláknak a celladiagramjában, amelyekben a folyadék-folyadék potenciálkülönbség elhanyagolható, a két fázis határát egy pontozott vonal (:) helyett két pontozott vonallal (::) szokás jelölni. Itt nem részletezett okokból ezeket *átvitel nélküli* celláknak nevezzük.

10. A statisztikus termodinamika alapjai

A fenomenologikus termodinamika elméletének kialakulása során több tudós is megpróbálta értelmezni annak összefüggéseit a molekulák sokaságának mozgása alapján. A kezdeti sikerek gázok állapotegyenleteinek molekuláris származtatása terén keletkeztek, ezért az ezzel kapcsolatos számítások összefoglaló neve a *kinetikus gázelmélet*. Sikerei ellenére ez az elmélet több ellentmondást tartalmazott, amire nem volt magyarázat. (Legfontosabb ezek közül az elmélet alapjául szolgáló klasszikus mechanikai leírás időbeli megfordíthatósága, miközben a valódi termodinamikai folyamatok időben megfordíthatatlanok.) Az áttörés Maxwell¹ és Boltzmann² nevéhez köthető, akik beépítették az elméletbe a molekulák energiájának *valószínűségi eloszlását*, ami Boltzmann elvezette a termodinamika második főtételének, ezen belül az entrópiának molekuláris magyarázatához. A *statisztikus mechanika* kifejezés megalkotása, valamint a Maxwell-Boltzmanni elmélet általánosítása és az arra alapuló termodinamikai számítások rendszerezése a 19. század utolsó éveiben Gibbs nevéhez fűződik. A statisztikus elmélet alapjainak fizikai értelmezését végül a kvantummechanika tette lehetővé a 20. század elején.

Amint azt a termodinamikai axiómák tárgyalása előtt előrebocsátottuk, a részecskék száma makroszkopikus mennyiségű anyagban az Avogadro-állandó ($6,022 \times 10^{23}$ db/mol) nagyságrendjébe esik, ezért szóba sem jöhet ennyi részecske egyedi leírása, kénytelenek vagyunk beérni azok tömeges viselkedéséből eredő következmények, azaz a sokaság átlagos tulajdonságainak leírásával. Ebből rögtön adódik, hogy a részecskék sokaságát a valószínűségszámítás felkínálta lehetőségek alapján, statisztikai módszerekkel írjuk le. A valószínűségszámításból ismert összefüggések eredményeit a gyakorlattal összevetve meghatározhatók azok az átlagos tulajdonságok – azaz *várható értékek* – amelyek makroszkopikus mennyiségek formájában is megjelennek. Ilyen tulajdonság meglepően kevés van, ezért a részecskesokaságnak ez a leírása jól használható eredményekhez vezet. A termodinamikának ez a valószínűségszámításra alapozott felépítése a *statisztikus termodinamika*, vagy tágabb értelemben *statisztikus fizika*. A vázolt módon egyszerűbben és kevesebb axióma alkalmazásával építhető fel a termodinamika. A következőkben azonban nem ezt az utat követjük, és nem a statisztikus fizika módszereivel építjük fel a

¹ James Clerk Maxwell (1831–1879) skót fizikus írta le elsőként gázmolekulák sebességeloszlását, teljesen valószínűségi alapokon. Ezen kívül a fizika több területével is foglalkozott, de legismertebb eredménye a róla elnevezett Maxwell egyenletek, amivel axiomatikus leírását adta az elektromos és mágneses elméleteknek.

² Ludwig Boltzmann (1844–1906) osztrák fizikus már egyetemi évei alatt kitűzte magának a célt, hogy a mechanika törvényeinek segítségével értelmezi a termodinamika második főtételét. Elméletének fokozatos „finomítása” után eljutott a fundamentális egyenlet statisztikus mechanikai származtatásához, ezzel az entrópia valószínűségi értelmezéséhez. Bécsben található sírján ez az összefüggés látható: $S = k \cdot \log W$.

termodinamikát, hiszen azt korábban az axiomatikus módszerrel már megtettük. Ehelyett a termodinamikai fogalmakat már ismertnek feltételezve, azoknak csak a *kiszámításával* foglalkozunk. Amint látni fogjuk, ez egyúttal elvezet konkrét rendszerek fundamentális egyenletének kiszámításához a rendszert alkotó molekulák tulajdonságainak ismeretében.

A termodinamika alaplmenyiségei, pl. az U (belső) energia, az S entrópia, a V térfogat, az n_i anyagmennyiségek, a T hőmérséklet, valamint a P nyomás közül mindegyik ismert volt a mechanikából, az entrópia és a hőmérséklet kivételével. A hőmérséklet azonban jól mérhető mennyiség, ellentétben az entrópiával, ami csak más, mérhető mennyiségekből matematikai úton származtatható. A statisztikus termodinamika fő célja ezért az entrópia meghatározása a részecskesokaság mechanikai viselkedése alapján. Ha meghatározzuk az entrópiát az U , V és az n_i -k függvényében¹, akkor egy fundamentális egyenlethez jutunk, amelyből bármely termodinamikai mennyiség bármilyen állapotban kiszámítható. (Ld. 4.4.3. alfejezet.)

10.1. A mikrokanonikus sokaság

Amint a fenomenologikus termodinamikai leírást is először egy egyszerű, izolált rendszer esetén fogalmaztuk meg, a statisztikus termodinamika tárgyalását is ilyen rendszerrel kezdjük, amely az egyszerűség további növelése érdekében legyen egyúttal *egykomponensű* is. Az egykomponensű, egyszerű, izolált termodinamikai rendszer *mechanikai modellje* egy N darab azonos részecskéből álló molekulasokaság, amely állandó V térfogatban van elhelyezve, és állandó E energiája van. Ezt Gibbs javaslatára *mikrokanonikus sokaságnak*² nevezzük, de szokás N , V , E sokaság néven is emlegetni. Fontos megjegyezni, hogy – mivel a statisztikus termodinamikai leírás *molekulák* tulajdonságaival foglalkozik – nem a megszokott n anyagmennyiség, hanem a molekulák N száma szerepel változóként. A kettő között természetesen az N_A Avogadro-állandó teremt kapcsolatot.

Vizsgáljuk meg, mit is jelent pontosan a mikrokanonikus sokaság. Ezt kétféleképpen is elképzelhetjük. Egyrészt valódi sokaságként, amely az állandó N , V és E értékekkel összeegyeztethető igen nagy számú, *különböző állapotú* izolált rendszerből áll. Mivel ezek az állapotok makroszkopikusan nem megkülönböztethetők egymástól, *mikroállapotoknak* nevezzük őket. Időbeli sokaságként is elképzelhetjük ezeket a mikroállapotokat, amely úgy jön létre, hogy egyetlen, állandó N , V és E értékekkel összeegyeztethető izolált rendszerben a rendszer – és ezzel együtt az egyes molekulák – állapota állandóan változik. Az *ergodikus hipotézis* szerint a térbeli és időbeli sokaságon számított, termodinamikai szempontból érdekes várható értékek azonosak. Statisztikai

¹ Ez természetesen csak *egyszerű rendszerekben* van így, ahol csak térfogati munka és hő formájában lehet kölcsönhatás a rendszer és környezete között. Egyébként be kell venni a változók közé a megengedett egyéb kölcsönhatásokat leíró extenzív változókat is.

² Az elterjedt angol kifejezés a Gibbs által is használt *microcanonical ensemble*. A név eredete összefügg a kanonikus sokaság elnevezésével (ld. ott).

szempontból ezért mindössze az az érdekes, milyen a mikrokanonikus sokaság egyes mikroállapotainak a valószínűsége. Ezt pedig a mikroállapotok feletti valószínűségi sűrűségfüggvénnyel adhatjuk meg. Fontos még tisztázni, mit is jelent az „állapot” a statisztikai leírás szempontjából. Az állapotok – mivel molekulák sokaságáról van szó – kvantummechanikai értelemben értendők, azaz különbözőek azok az állapotok, amelyek legalább egy kvantumszámban különböznek egymástól. Egy *makroszkopikus* rendszer esetében azonban nagyon eltérőek a kvantumállapotok attól, amit egyetlen izolált molekula esetén megszoktunk. A rengeteg molekula bonyolult kölcsönhatásainak eredményeképpen az állapotok száma az Avogadro-szám nagyságrendjébe esik. A véges E energiát tekintetbe véve ezért a „szomszédos” mikroállapotok energiája csak elenyészően kis mértékben különbözik egymástól. Ennek következménye, hogy az energiaskálán nagyon sűrűn elhelyezkedő állapotok egymásba igen könnyen átalakulhatnak. (Ez pl. úgy játszódhat le, hogy ütközéskor egyes molekulák valamennyi energiát átadnak az ütköző partner molekulának, miközben az E összenergia természetesen állandó marad.) A kvantummechanika szerint az ilyen „könnyű” átalakulás már véletlen folyamatok hatására is lejátszódhat. Az állapotok eloszlása szempontjából ez azt jelenti, hogy azok bármelyike azonos valószínűséggel fordulhat elő. Ezt fejezi ki az (egyensúlyi) statisztikus termodinamika *egyetlen* axiómája:

Mikrokanonikus sokaságban az állandó N, V, E feltétellel összeegyeztethető minden egyes kvantumállapot ugyanakkora valószínűséggel fordul elő, ha a sokaság a rendszer egyensúlyát reprezentálja.

Vizsgáljuk meg ennek az axiómának a következményeit. Képzéljük el, hogy megfigyelünk egy adott mikroállapotban lévő részecskerendszert, amelyben van egy makroszkopikus kényszerfeltétel (pl. egy elválasztó fal). A rendszert a következő időpillanatban már egy másik állapotban találjuk, majd egy harmadikban, negyedikben, stb. Az idő múlásával egyre több állapoton halad végig a rendszer, így *minden lehetséges állapotot* bejárva eljut az egyensúlyba. A kényszerfeltétel megszűnése után (ami esetünkben a fal eltávolítása) az addig nem hozzáférhető állapotok is elérhetőek lesznek. A rendszer számára az újonnan megnyíltakkal együtt kialakuló összes állapot ismét egyenlő valószínűséggel hozzáférhető, így azokat is bejárja véges idő alatt, miközben kialakul az új egyensúly. A rendszer tehát egyensúlyban a megengedett állapotok maximumát bejárja. Ez a maximum-elv emlékeztet az entrópia második axiómában megfogalmazott tulajdonságára, amire még visszatérünk.

Vizsgáljuk meg, mi történik, ha adott számú, egymást követő állapoton történt áthaladás után képzeletben megfordítjuk az időtengelyt. Egy mechanikai rendszerre érvényes az invariancia az időtükrözésre, azaz ennek értelmében vissza kellene jutni ugyanolyan számú lépésben a kiindulási állapotba, mint amennyiben onnan az időfordításig eljutottunk. A fenti axióma azonban ezt egyenesen lehetlenné teszi, hiszen *bármely állapot* azonos valószínűséggel bekövetkezhet, így a

rendszer „eltéved” a rengeteg állapot között, és egészen más úton halad visszafelé az időben, mint azt tette az időben előre haladva. Ezzel tehát értelmeztük a termodinamikai folyamatok visszafordíthatatlanságát.

Nézzük meg a következőkben a maximum-elv következményeit. Osszunk ketté gondolatban egy N, V, E sokaságnak megfelelő termodinamikai rendszert a 10.1. ábra jelöléseit alkalmazva.



10.1. ábra. Egy két részre osztott mikrokanonikus sokaság, amely megfelel egy (gondolatban) két alrendszerre osztott izolált rendszernek.

Mivel az $S(E, V, N)$ entrópiafüggvény változói extenzívek, ezért felírhatjuk az

$$\begin{aligned} N &= N_1 + N_2 \\ V &= V_1 + V_2 \\ E &= E_1 + E_2 \end{aligned} \quad (10.1)$$

összefüggéseket. Az entrópia is extenzív mennyiség, ezért additív a két rendszer felett, azaz egyúttal érvényes a

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \quad (10.2)$$

egyenlet is.

Az állapotok számáról viszont tudjuk, hogy az az egyesített két alrendszerben az alrendszerek állapotai számának *szorzata*. (Mivel minden egyes állapothoz az egyik alrendszerben tartozhat bármelyik – azaz az összes – állapot a másik alrendszerben.) Az állapotok számát nagy görög Ω betűvel jelölve ezt az összefüggést

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_2, V_2, N_2) \quad (10.3)$$

alakban írhatjuk. Ha a (10.3) egyenlet mindkét oldalának logaritmusát vesszük, az egyenlet érvényes marad:

$$\ln \Omega(E, V, N) = \ln \Omega_1(E_1, V_1, N_1) + \ln \Omega_2(E_2, V_2, N_2) \quad (10.4)$$

A fentiekből következik, hogy az $S(E, V, N)$ függvény csak egy konstans szorzóban különbözhet az $\Omega(E, V, N)$ függvény logaritmusától, azaz

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (10.5)$$

Észrevehetjük, hogy a fenti összefüggés *megadja az entrópiát* a mikrokanonikus sokaság állapotai számának függvényében. Az $\Omega(E, V, N)$ függvényt szokás mikrokanonikus *állapotösszegnek*, vagy mikrokanonikus *partíciós függvénynek* nevezni¹. Ezzel el is értük a kitűzött célt, és összefoglalva megállapíthatjuk a termodinamikai függvények statisztikus mechanikai számításának módszerét mikrokanonikus reprezentációban: határozzuk meg az állapotok lehetséges Ω számát az E , V és N függvényében, majd ennek logaritmusát a k állandóval megszorozva megkapjuk az entrópia-bázisú fundamentális egyenletet. A partíciós függvény egyúttal az állapotok feletti eloszlás valószínűségi sűrűségfüggvényét is megadja: az Ω számú állapot azonos valószínűségű, így a sűrűségfüggvény

$$p_i = \frac{1}{\Omega} \quad (10.6)$$

A k állandónak értelemszerűen olyannak kell lennie, hogy az entrópia skálája éppen megegyezzen a fenomenologikus termodinamikában megszokottal. A skála zéruspontja láthatóan (k -tól függetlenül) zérus, mivel az állapotok számának lehetséges minimuma 1. A szokásos entrópiaskálát pedig akkor kapjuk, ha az állandó értéke éppen R/N_A , a gázállandó és az az Avogadro-állandó hányadosa. Ez éppen az „egy részecskére jutó gázállandó érték”, $k = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K, amit *Boltzmann-állandónak* nevezünk. Ezzel a választással egyúttal azt is biztosítjuk, hogy az $S(E, V, N)$ függvény energia szerinti parciális deriváltja éppen a (Kelvin-féle) termodinamikai hőmérséklet reciproka, $1/T$ legyen.

10.1.1. Az Einstein-kristály mikrokanonikus leírása

Nézzünk egy konkrét példát a mikrokanonikus entrópiaszámításra; az első alkalmazások egyikét, Einstein kristálymodelljét. A modell nem veszi figyelembe a magenergiák változását, az elektronok mozgását, továbbá a rácspontok egyszerű rezgésén kívül semmilyen más gerjesztést. A modellkristályban azonos részecskék vannak minden rácspontban, amelyek háromdimenziós harmonikus oszcillátorként viselkednek úgy, hogy a tér mindhárom irányában azonos ω_0 saját-frekvenciával rezeghetnek. (Ez egyenértékű azzal, hogy minden irányban azonos, a kitéréssel arányos visszatérítő erő hat rájuk.) Az N rácspont egymással kapcsolatban van, így az egész kristály $3N$ csatolt módusban rezeghet. Az így kialakuló csatolt rezgések alsó frekvenciahatára közel zérus (a legnagyobb hullámhosszú rezgés, ami még „belefér” a kristályba), felső frekvenciahatára pedig akkora, hogy a megfelelő hullámhossz a rácspontok távolságának nagyságrendjébe esik. Einstein

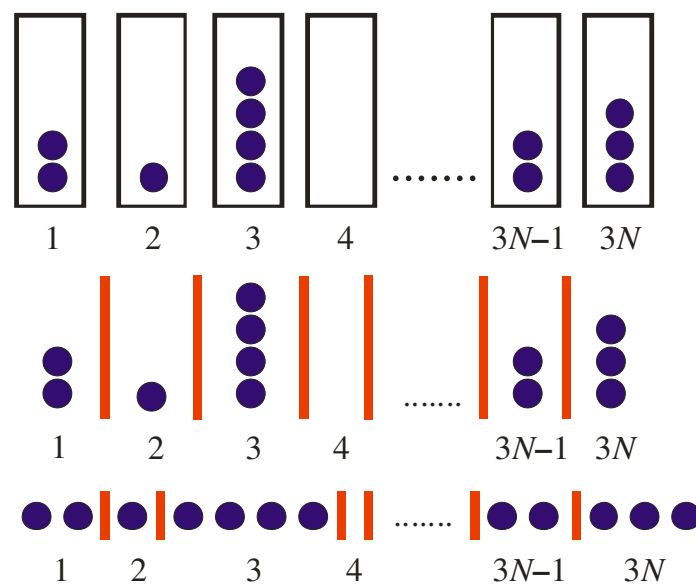
¹ Az állapotösszeg kifejezés a német *Zustandsumme* magyar fordítása, a partíciós függvény pedig az angolul elterjedt *partition function* magyar változata. Az elnevezések eredete a kanonikus sokasággal kapcsolatos (ld. ott). Boltzmann eredetileg *termodinamikai valószínűségnek* nevezte az állapotok számát, ennek német nevéből (*Wahrscheinlichkeit*) származik az általa használt W jelölés. Ez változott át a hasonló alakú és szerepű ω -vá, illetve annak nagybetűs Ω változatává.

javaslata nyomán ez modellezhető úgy, hogy $3N$ harmonikus oszcillátor között szétosztjuk az U belső energiát. Az oszcillátorok mindegyike ω_0 sajátfrekvenciával rezeghet, így azok frekvenciája az ω_0 egész számú többszöröse lehet. Egy harmonikus kvantumoszillátor energiája

$$E = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (10.7)$$

ahol $\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34}$ Js a *Planck-állandó*. A harmonikus oszcillátor energiája tehát csak $\hbar\omega_0$ (egy rezgési energiakvantum) egész számú többszöröse lehet, beleértve ebbe a zérust is.

Ezt a „fizikai modellt” Einstein a következőképpen fordította le a matematika nyelvére. Az U belső energiából összesen $U/\hbar\omega_0$ rezgési energiakvantum osztható szét az N rácspont $3N$ oszcillátora között. Mekkora a lehetséges állapotok száma, ami megfelel ennek a feltételnek? A feladat ekvivalens azzal, hányféleképpen helyezhetünk el $U/\hbar\omega_0$ darab megkülönböztethetetlen korongot $3N$ számozott (megkülönböztethető) dobozban. (A rácspontok egymástól megkülönböztethetők, hiszen meghatározott – „számozható” – helyhez vannak kötve.) Ez már egy elég egyszerű kombinatorikai feladat, de még lehet tovább egyszerűsíteni, amint az a 10.2. ábrából kiderül.



10.2. ábra. Az Einstein-kristály három egyenértékű formális modellje. Első sor: $U/\hbar\omega_0$ darab megkülönböztethetetlen korong szétosztása $3N$ számozott dobozban. Második sor: $U/\hbar\omega_0$ darab megkülönböztethetetlen korong szétválasztása csoportokra $3N-1$ pálcikával. Harmadik sor: $U/\hbar\omega_0$ darab megkülönböztethetetlen korong és $3N-1$ megkülönböztethetetlen pálcika elhelyezése egy sorban.

Az ábra utolsó sorában azon sorozat kezdeti, valamint befejező néhány elrendezésének egy lehetséges módját láthatjuk, amely szerint $U/\hbar\omega_0$ darab megkülönböztethetetlen korongot és $3N-1$ pálcikát helyezünk el sorban egymás után. Ez az elosztás pontosan annyiféleképpen valósulhat meg, mint az eredeti (első sorban látható) elosztás. Kombinatorikai szóhasználattal ez éppen $U/\hbar\omega_0 +$

$3N - 1$ elem ismétléses permutációja, ahol az egyik elemből $U/\hbar\omega_0$, a másiktól pedig $3N - 1$ darab van. Kombinatorikai összefüggések alapján ezen ismétléses permutációk száma

$$\Omega = P_{\frac{U}{\hbar\omega_0}, 3N-1}^{\frac{U}{\hbar\omega_0} + 3N-1} = \frac{\left(3N - 1 + \frac{U}{\hbar\omega_0}\right)!}{(3N - 1)! \left(\frac{U}{\hbar\omega_0}\right)!} \quad (10.8)$$

Bevezetve az $a = 3N - 1$ és $b = U/\hbar\omega_0$ jelölést, Ω kiszámítása az $\frac{(a+b)!}{a!b!}$ kifejezés kiszámítását igényli. Mivel a kristályt alkotó rácspontok N száma nagyon nagy, ezért a kiszámításhoz felhasználhatjuk a faktoriális logaritmusára vonatkozó Stirling-képletek közül azt, amelyik $N \gg 1$ esetben jó közelítéssel érvényes:

$$\ln(N!) = N \ln N - N \quad (10.9)$$

A feltétel esetünkben teljesül, hiszen $N \cdot 10^{23}$ nagyságrendű. Az entrópia kiszámításához éppen $\ln \Omega$ -ra van szükségünk, így a fenti közelítés megfelel céljainknak. A számítás alábbi lépéseiből:

$$\begin{aligned} \ln \frac{(a+b)!}{a!b!} &= \ln(a+b)! - \ln a! - \ln b! \cong (a+b) \ln(a+b) - a \ln a - b \ln b = \\ a [\ln(a+b) - \ln a] - b [\ln(a+b) - \ln b] &= a \ln \frac{a+b}{a} + b \ln \frac{a+b}{b} = \\ a \ln \left(1 + \frac{b}{a}\right) + b \ln \left(1 + \frac{a}{b}\right) \end{aligned} \quad (10.10)$$

a és b visszahelyettesítése után az entrópiára az

$$S = 3kN \ln \left(1 + \frac{U}{3N\hbar\omega_0}\right) + \frac{kU}{\hbar\omega_0} \ln \left(1 + \frac{3N\hbar\omega_0}{U}\right) \quad (10.11)$$

kifejezést kapjuk. Ha az eredményt pontosan Avogadro-számnyi részecskére számítjuk, akkor éppen az s moláris entrópiát kapjuk (amely már intenzív mennyiség!):

$$s = 3kN_A \ln \left(1 + \frac{u}{3N_A\hbar\omega_0}\right) + \frac{3N_A k u}{3N_A\hbar\omega_0} \ln \left(1 + \frac{3N_A\hbar\omega_0}{u}\right), \quad (10.12)$$

ahol u a moláris belső energia. Helyettesítsük be kN_A helyére R -t, $3N_A\hbar\omega_0$ helyébe pedig u_0 -t (azaz referenciaállapotként azt tekintjük, amikor minden egyes oszcillátorra éppen $\hbar\omega_0$ energia jut). Ezzel kifejezve a moláris entrópia

$$s = 3R \ln \left(1 + \frac{u}{u_0}\right) + 3R \frac{u}{u_0} \ln \left(1 + \frac{u_0}{u}\right), \quad (10.13)$$

ami már az Einstein-kristály fundamentális egyenlete. Mivel ez intenzív állapotegyenlet, N -től már nem függ, csak u -tól és v -től.

Ha ezt az s -függvényt u szerint deriváljuk, akkor megkapjuk a hőmérséklet reciprokát. Ebből kifejezhetjük u -t a T hőmérséklet függvényében, aminek a T szerinti deriváltja éppen a c_V moláris hőkapacitást adja. A számítások részletezése nélkül itt csak azt említjük meg, hogy az így számított c_V értéke $T = 0$ K-nél zérus, onnan exponenciálisan emelkedik a hőmérséklet függvényében, majd telítésbe megy át elegendően nagy hőmérsékleten, ahol értéke megegyezik a kísérletileg mérhetővel. Megállapíthatjuk tehát, hogy az Einstein-kristály termikus tulajdonságai kvalitatíve megfelelnek a kísérleti eredményeknek. Nem ez a helyzet azonban annak mechanikai tulajdonságai tekintetében. Amint a (10.13) egyenletből is látszik, az entrópia *nem függ* a térfogattól. Ennek megfelelően a $P = T \left(\frac{ds}{dv} \right)_u$ alakban számítható nyomás (ld. pl. (2.53) egyenlet) zérus, ami nyilvánvaló ellentmondás. Mechanikai szempontból ezért az Einstein kristálymodell még kvalitatíve sem használható.¹

10.1.2. Kétállapotú molekulákból álló rendszer mikrokanonikus leírása

Nézzünk még egy példát a mikrokanonikus entrópiaszámításra; egy olyan egykomponensű rendszert, amelyben a molekuláknak van egy alapállapota, aminek az energiáját zérusnak tekintjük, és egy gerjesztett állapota, aminek (egy molekulára jutó) energiája legyen ε . Ez a gyakorlatban megfelel olyan molekuláknak, amelyeknek van két, viszonylag kis energiájú állapota, az azt követő állapot energiája pedig ezeknél sokkal nagyobb, ami nem túl nagy hőmérsékleten egyáltalán nem töltődik be. Az N, V, U mikrokanonikus sokaságban ekkor U/ε molekula van gerjesztett állapotban, $N - U/\varepsilon$ pedig alapállapotban.

A lehetséges állapotok Ω számát ismét kombinatorikai úton számíthatjuk. A feladat annak meghatározása, hogy az összes molekulából hányféleképpen választhatunk ki U/ε darabot. Ez éppen N elem közül U/ε elem ismétlés nélküli kombinációinak száma:

$$\Omega = C_{N, \frac{U}{\varepsilon}} = \frac{N!}{\frac{U}{\varepsilon}! \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right)!} \quad (10.14)$$

Bevezetve az $a = N$ és $b = U/\varepsilon$ jelölést, Ω kiszámítása az $\frac{a!}{b!(a-b)!}$ kifejezés kiszámítását igényli.

Alkalmazzuk ismét a nagy számokra érvényes Stirling-formulát a faktoriálisok logaritmusának közelítő kiszámításához:

$$\ln \frac{a!}{b!(a-b)!} = a \ln a - b \ln b - (a-b) \ln(a-b) \quad (10.15)$$

¹ Ennek ellenére fontos szerepe volt az Einstein-kristálymodellnek a termodinamika történetében. A régóta érthetetlen kísérleti tényt, hogy az anyagok moláris hőkapacitása (ill. korabeli kefejezéssel *fajhője*) a hőmérséklettel változik, Einsteinnek először sikerült megmagyarázni a kvantummechanika és a statisztikus fizika eredményeit felhasználva.

Kis átrendezés és a zérust adó $-b \ln a + b \ln a$ taggal történő bővítés után az eredmény

$$(b-a)\ln(a-b) - b\ln b + a\ln a - b\ln a + b\ln a = (b-a)\ln\frac{a-b}{a} - b\ln\frac{b}{a}, \quad (10.16)$$

amiből N és U/ε visszahelyettesítése után megkapjuk az entrópia kifejezését:

$$S = k \ln \Omega = \left(\frac{U}{\varepsilon} - N \right) k \ln \left(1 - \frac{U}{N\varepsilon} \right) - \frac{U}{\varepsilon} k \ln \frac{U}{N\varepsilon} \quad (10.17)$$

Láthatóan ez az entrópia is független a térfogattól, így mechanikai tulajdonságai nem megfelelőek. Termikus tulajdonságai azonban jók; pl. a hőmérséklet mindig pozitív, amit a következőképpen láthatunk be.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} = \frac{k}{\varepsilon} \ln \left(\frac{N\varepsilon}{U} - 1 \right) \quad (10.18)$$

Ha az $1/T$ -t megadó fenti állapotegyenletet megoldjuk U -ra, akkor az

$$U = \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}}} \quad (10.19)$$

energiafüggvényt kapjuk. Ebből látható, hogy $T \rightarrow \infty$ esetén az exponenciális kifejezés határértéke 1, az energia határértéke pedig $N\varepsilon/2$. Ennek megfelelően $U \leq (N\varepsilon/2)$, így a (10.18) szerint a hőmérséklet reciproka nemnegatív, azaz a hőmérséklet is zérus vagy pozitív lehet. Az eredményből az is kiderül, hogy nagyon nagy hőmérsékleten az állapotok fele gerjesztett lenne, ha ilyenkor nem töltődnének be magasabban gerjesztett állapotok is.

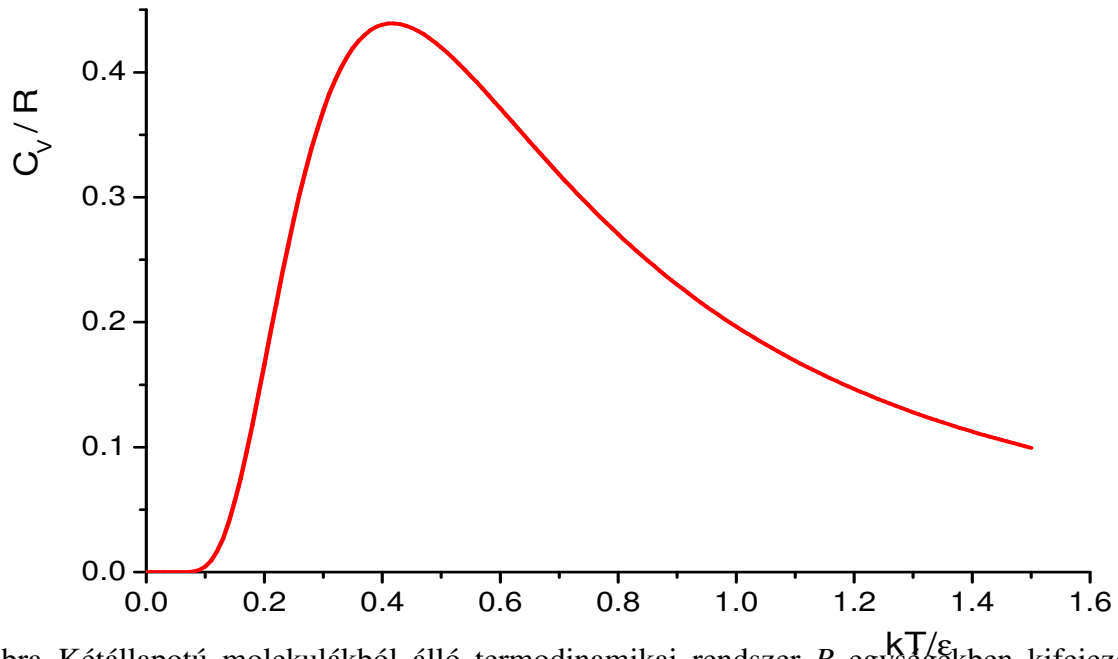
A fenti energiafüggvénybe írjuk be az N helyébe az Avogadro-számot. Az így kapott *moláris energiafüggvény* deriválásával előállítható a moláris hőkapacitás:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{V,N} = N_A \varepsilon \frac{-1}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1 \right)^2} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{\varepsilon}{k} \left(-\frac{1}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{N_A \varepsilon}{U} - 1 \right), \quad (10.20)$$

átrendezve

$$c_V = \frac{N_A \varepsilon^2}{kT^2} \frac{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1 \right)^2}. \quad (10.21)$$

A kapott moláris hőkapacitás a hőmérséklet függvényében a 10.3. ábra szerinti lefutást mutatja. A kísérleti adatok valóban azt bizonyítják, hogy ha a c_V ilyen maximum szerint változó függvény, akkor két alacsony energiájú állapot fölött nagyon messze van a következő energiaszint.



10.3. ábra. Kétállapotú molekulákból álló termodinamikai rendszer R egységekben kifejezett c_V moláris hőkapacitása a k/ε egységekben kifejezett hőmérséklet függvényében.

Nem véletlenül foglalkoztunk eddig csak ilyen egyszerű rendszerekkel: bonyolultabb esetben a kombinatorikus analógiák már olyan feladathoz vezetnek, amelyben Ω -t általában nem lehet kiszámítani. Van ugyan egy másik lehetőség is az összeszámolás helyett, ami sokdimenziós terekben az azonos energiákhoz tartozó felületi pontok számának integrálással történő közelítő számítása, de ez sem igazán célravezető; bonyolultabb rendszerek esetén ezt sem lehet kiszámítani. Ezért általában célszerűbb az entrópia helyett más, entrópia-jellegű függvények számítása *más sokaságokon*. Példaképpen a következő alfejezet a *kanonikus sokaságot* mutatja be.

10.2. A kanonikus sokaság

Az (egykomponensű) *kanonikus sokaság*¹ egy olyan egyszerű termodinamikai rendszer *mechanikai modellje*, amely zárt, fala merev és hővezető, és belemerül egy állandó hőmérsékletű tartályba. A tartály termosztátként viselkedik, így a belemerülő rendszer hőmérsékletét állandóan tartja akkor is, ha abban hő fejlődik, illetve nyelődik el. A kanonikus sokaság – más néven N, V, T

¹ A kifejezés a Gibbs által elsőként használt *canonical ensemble* magyar változata. A *kanonikus* a görög *κανων* (mérőrúd; átvitt értelemben szabály) szó átvételéből kialakult latin *canon* (szabály) főnév *canonicus* (szabályos) melléknévi alakjának magyar változata. (A magyar „kánon” szóban is ez él tovább.) Gibbs tehát az N, V, T sokaságot tekintette „szabályosnak” (azaz alapvetőnek), az N, V, E sokaságot pedig „kicsi szabályos sokaságnak”, ami feltehetően utalás arra, hogy utóbbi benne foglalhatók a kanonikus sokaságban.

sokaság – ennek megfelelően állandó V térfogatba zárt N részecskéből áll, a hőmérséklete állandóan T , de az N, V, T állandó feltétellel összeegyeztethető bármilyen energiája lehet. A különböző E energiájú (V térfogatba zárt és N részecskéből álló) részecske-együttesek összessége alkotja a sokaságot. (Azt is mondhatjuk, hogy a kanonikus sokaság azonos V térfogatú és N részecskeszámú, de különböző energiájú mikrokanonikus sokaságok mikroállapotaiból, mint elemekből áll.) A kanonikus sokaság is elképzelhető időbeli sokaságként; egyetlen, állandó N, V és T értékekkel összeegyeztethető részecske-sokaság, amelynek energiája – a termosztáttal történő energiacsere következtében – időben állandóan változik. A kanonikus sokaságra is érvényes az ergodik hipotézis, azaz a térbeli és időbeli sokaságon számított termodinamikai mennyiségek (várható értékek) azonosak.

Ha a tartályt izolált (elszigetelt) rendszernek tekintjük, amelyben a benne foglalt összes részecske száma, annak térfogata, valamint összenergiája állandó, akkor azt modellezhetjük mikrokanonikus sokaságként. Ezzel a kanonikus sokaság viselkedésének leírását visszavezethetjük a már megismert mikrokanonikus sokaság leírására. A legfontosabb különbség a kanonikus és mikrokanonikus sokaság között az, hogy míg az utóbbiban minden egyes állapot valószínűsége azonos, az előbbiben ez már nem áll fenn; az állapotok valószínűsége különbözik. Az egyenletes eloszláson alapuló kombinatorikai módszerekkel ki lehet számítani, hogyan kapjuk meg a kanonikus eloszlás valószínűségi sűrűségfüggvényét. Ehelyett azonban a következőkben egy konkrét példán mutatjuk be a feltételes valószínűség számítását hasonló esetben, majd annak eredményét általánosítjuk a kanonikus sokaságra.

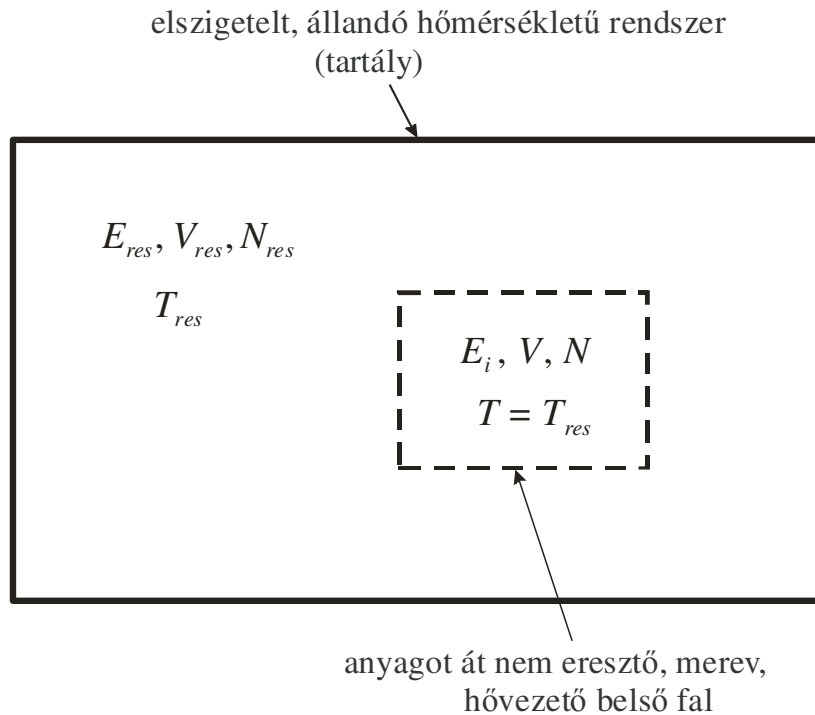
Konkrét példaként tekintsünk három dobókockát, amelyek oldalai 1-től 6-g számozottak. Legyen az egyik kocka színes, a másik kettő fehér. A két fehér kocka szerepel „tartályként”, a színes kocka pedig a „termosztált rendszer” megfelelője. Az analógia úgy fogalmazható meg, hogy a „tartály” és a benne lévő „termosztált rendszer” rögzített „összenergiájának” a három kocka dobásakor kapott rögzített összeget feleltetjük meg. A feladat az, hogy meghatározzuk a színes kocka egyes dobásaihoz tartozó értékek feltételes valószínűségét akkor, ha a három kocka értékeinek összege rögzített. Legyen példánkban ez az összeg 12. A 10.1. táblázatban összefoglaltuk, hányféleképpen lehet 12-es összeget dobni a három kockán. Az eredményeket a piros kockán dobott szám (az „energia”) szerint csoportosítottuk. Mivel a színes kocka adott dobási értéke csak a fehér kockák oszlopában szereplő két-két érték mellett adja ki az összeget, ezért az adott „energia” mellett ennyiféle lehetőség van. Az egyes kockák mindegyikének minden lehetséges értéke azonos ($1/6$) valószínűséggel fordulhat elő, ezért a három kocka együttes dobásakor is bármely összeg ugyanakkora ($1/6^3 = 1/216$) valószínűséggel fordulhat elő. A táblázatból látható, hogy a feltételnek (az összeg pontosan 12) csak 25 különböző eset felel meg (amelyeknek azonos a valószínűsége), így egy eset valószínűsége $1/25$. Ennek megfelelően a színes kocka egy adott

dobásértékéhez tartozó feltételes valószínűség a „lehetőségek száma” oszlopban szereplő szám huszonötöd része, amit a „valószínűség” oszlopban adtunk meg.

10.1. táblázat. Kockadobások valószínűsége egy színes és két fehér kocka együttes dobása esetén, ha kikötjük, hogy a három szám összege csak 12 lehet.

színes	egyik fehér / másik fehér	lehetőség	valószínűség
1	5/6, 6/5	2	2 / 25
2	5/5, 4/6, 6/4	3	3 / 25
3	3/6, 6/3, 4/5, 5/4	4	4 / 25
4	4/4, 2/6, 6/2, 3/5, 5/3	5	5 / 25
5	1/6, 6/1, 2/5, 5/2, 3/4, 4/3	6	6 / 25
6	3/3, 1/5, 5/1, 2/4, 4/2	5	5 / 25
	összesen	25	1

A példa kapcsán felderített szabályt a következőképpen általánosíthatjuk. A tartályban elhelyezkedő alrendszer (a példában a színes kocka) egyes állapotainak valószínűsége kiszámítható a tartályra vonatkozó feltétellel összeegyeztethető tartály-állapotok számának és a teljes rendszer (a példában a három kocka) összes lehetséges állapotai számának hányadosaként.



10.4. ábra. Kanonikus sokaság adott E_i energiájú eleme (szaggatott vonallal határolt négyszög), és az E_{res} energiájú mikrokanonikus sokaság, mint állandó T_{res} hőmérsékletű energiatartály. A tartály és a benne foglalt kanonikus sokaság együtt egy rögzített $E_{tot} = E_{res} + E_i$ energiájú mikrokanonikus sokaságot alkot.

Alkalmazzuk ezt a szabályt a 10.4. ábra esetére, amikor a tartályban elhelyezkedő alrendszer energiája E_i , a tartályban (az alrendszert is beleértve) az összes energia $E_{tot} = E_{res} + E_i$. Jelölje a megfelelő (mikrokanonikus) állapotösszegeket Ω_{res} (csak a tartály) és Ω_{tot} (a tartály és a benne lévő alrendszer együtt). Ekkor annak a valószínűsége, hogy a tartályban lévő alrendszer energiája éppen E_i , a következőképpen számítható:

$$p_i = \frac{\Omega_{res}(E_{tot} - E_i)}{\Omega_{tot}(E_{tot})} \quad (10.22)$$

(Az egyszerűbb írásmód kedvéért elhagytuk az i indextől nem függő állandó V és N változókat.)

Helyettesítsük be az Ω_{res} és Ω_{tot} mikrokanonikus állapotösszegek helyébe azoknak a (10.5) összefüggés invertálásával kapott, entrópiával kifejezett értékét:

$$p_i = \frac{e^{\frac{S_{res}(E_{tot}-E_i)}{k}}}{e^{\frac{S_{tot}(E_{tot})}{k}}} = e^{\frac{S_{res}(E_{tot}-E_i) - S_{tot}(E_{tot})}{k}} \quad (10.23)$$

Jelöljük a termosztált alrendszer energiájának egyensúlyi értékét (az energia várható értékét) a szokásos U -val. Az entrópia additivitása miatt ekkor érvényes az

$$S(E_{tot}) = S(U) + S_{res}(E_{tot} - U) \quad (10.24)$$

összefüggés. Fejtsük sorba az $S_{res}(E_{tot} - E_i)$ entrópiát az $(E_{tot} - U)$ egyensúlyi energia körül:

$$S_{res}(E_{tot} - E_i) = S_{res}(E_{tot} - U + U - E_i) = S_{res}(E_{tot} - U) + \frac{\partial S_{res}}{\partial U}(U - E_i) + \dots \quad (10.25)$$

A helyére az S_{res} magasabb rendű deriváltjainak és az $(U - E_i)$ különbség magasabb hatványainak szorzatai kerülhetnének. Mivel azonban az U várható érték csak nagyon kis mértékben különbözik az E_i energiától, ezért az $(U - E_i)$ különbségnek már a második hatványa is elhanyagolhatóan kicsi $(U - E_i)$ -hez képest, így a sorfejtésben megállhatunk az elsőfokú tagnál, a többi elhanyagolhatjuk. Ezt két, egymástól független érv is alátámasztja. Egyrészt a tartályt tetszőlegesen nagynak választhatjuk, ami biztosítja, hogy $E_{tot} \gg U$, így egyúttal $(U - E_i) \ll (E_{tot} + E_i)$. Másrészt a termodinamikából tudjuk, hogy $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$, amiből következik, hogy a

tartállyal cserélt energia csak $\frac{1}{T} dU$ lehet. Befejezve a sort az első deriválnál és behelyettesítve

$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$ helyébe $\frac{1}{T}$ -t, a következő összefüggéshez jutunk:

$$S_{res}(E_{tot} - E_i) = S_{res}(E_{tot} - U) + \frac{U - E_i}{T} \quad (10.26)$$

Az entrópia extenzív függvény, ezért az additivitás miatt felírhatjuk:

$$S_{tot}(E_{tot}) = S(U) + S_{res}(E_{tot} - U) \quad (10.27)$$

S_{res} és S_{tot} fenti két kifejezését helyettesítsük be a (10.23) szerinti p_i kifejezés kitevőjébe:

$$S_{res}(E_{tot} - E_i) - S_{tot}(E_{tot}) = \frac{U - E_i}{T} - S(U) \quad (10.28)$$

Egyszerű átalakítással a következő összefüggéshez jutunk:

$$\frac{U - E_i}{T} - S(U) = \frac{-E_i}{T} + \frac{U - TS(U)}{T} \quad (10.29)$$

Ennek alapján már látszik az, amit korábbi termodinamikai ismereteink birtokában sejtethünk: az eredményben a tartályra vagy az egyesített rendszerre jellemző mennyiségek már nem, csak a termosztált rendszer (a kanonikus sokaság) jellemzői szerepelnek. A kitevők behelyettesítésével a keresett sűrűségfüggvényt is felírhatjuk:

$$p_i = e^{-\frac{E_i}{kT}} \cdot e^{-\frac{U - TS(U)}{kT}} \quad (10.30)$$

Az egyszerűbb (és a statisztikus termodinamikában régóta használatos) jelölésmód kedvéért vezessük be a $\beta = \frac{1}{kT}$ mennyiséget, valamint helyettesítsük be a termodinamikából már ismert $F = U - TS$ függvényt. Ezeket felhasználva a sűrűségfüggvényt

$$p_i = e^{-\beta E_i} \cdot e^{\beta F} \quad (10.31)$$

alakban írhatjuk fel. Az ebben szereplő F szabadenergia-függvény statisztikus kifejezését ugyan nem ismerjük, de az összes többi változó ismert a statisztika alapján, így az F függvényt azokkal megadhatjuk. Ehhez használjuk ki azt, hogy a valószínűségi sűrűségfüggvény összegzése a teljes eseménytérre (az összes lehetséges állapotra) pontosan 1-et ad, azaz

$$\sum_{\forall i} p_i = e^{\beta F} \cdot \sum_{\forall i} e^{-\beta E_i} = 1 \quad (10.32)$$

Vezessük be a

$$\sum_{\forall i} e^{-\beta E_i} = Q \quad (10.33)$$

jelölést. Írjuk be ezt a (10.32) egyenletbe, és rendezzük azt át:

$$e^{\beta F} = \frac{1}{Q} \quad (10.34)$$

Az egyenlet mindkét oldalának logaritmusát véve átrendezés után az

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Q \quad (10.35)$$

eredményhez jutunk. Írjuk vissza $1/\beta$ helyére kT -t, és írjuk ki a Q -t (és egyben F -et) meghatározó független változókat:

$$F(T, V, N) = -kT \ln Q(T, V, N) \quad (10.36)$$

Az $F(T, V, N)$ függvényt megadó egyenlet éppen egy *fundamentális egyenlet*. Ennek megfelelően a (10.36) egyenlet egyben megadja a statisztikus termodinamika kanonikus reprezentációja alkalmazásának „receptjét”: a kanonikus sokaság i állapotainak és a hozzájuk tartozó E_i energiáknak függvényében számítsuk ki a Q *kanonikus partíciós függvényt* (vagy *kanonikus állapotösszeget*)¹, majd abból egyszerűen kiszámíthatjuk az F szabadenergiát.

Az $e^{\beta F} = 1/Q$ összefüggés és a (10.31) egyenlet alapján felírhatjuk a kanonikus sokaság állapotainak sűrűségfüggvényét is egyszerűbb alakban:

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_{\forall i} e^{-\beta E_i}} = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i} \quad (10.37)$$

Az F függvény átírható a mikrokanonikus entrópiához hasonló alakba. Amint a függelék F2.1. alfejezetében olvashatjuk, a $J = -F/T$ Massieu-függvény entrópiajellegű függvény; az $S(U, V, N)$ függvény U szerinti részleges Legendre-transzformáltja. A (10.36) egyenlet alapján így felírhatjuk az azzal egyenértékű entrópia-reprezentációjú eredményt is:

$$-\frac{F}{T} = k \ln Q \quad (10.38)$$

Amint látható, ez az egyenlet szerkezetében teljesen hasonló a mikrokanonikus entrópiát megadó (10.5) egyenlethez.

A kanonikus sűrűségfüggvény ismeretében kiszámítható az energia várható értéke is:

$$U = \sum_{\forall i} E_i p_i = \sum_{\forall i} \frac{E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_{\forall i} e^{-\beta E_i}} = \frac{\sum_{\forall i} E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_{\forall i} e^{-\beta E_i}} = -\frac{\partial Q}{\partial \beta} \cdot \frac{1}{Q} \quad (10.39)$$

Az utolsó lépésben kihasználtuk, hogy $e^{-\beta E_i}$ deriváltja β szerint éppen $E_i e^{-\beta E_i}$, valamint azt is, hogy a deriváltak összege az összeg (Q) deriváltjával. Az eredményről beláthatjuk, hogy az éppen az $\ln Q$ függvény β szerinti deriváltja, így az energia várható értéke:

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \quad (10.40)$$

¹ Az „állapotösszeg” kifejezés a német *Zustandsumme* magyar fordítása. Az itt Q -val jelölt mennyiséget eredetileg Clausius nevezte el *Zustandsumme*-nek, és ennek megfelelően Z -vel jelölte. A „partíciós függvény” a *Zustandsumme* angol fordításaként elterjedt *partition function* magyar változata. Egyes szerzők mostanában is Z -vel jelölik ezt a mennyiséget. A mikrokanonikus sokaság Ω állapotszámának jelenleg használatos neve is ennek amennyiségnek a nevéből származik.

Gyakran hasznos a β szerinti deriválásáról T szerintre áttérni. Ezt a láncszabály alapján a következőképpen írhatjuk, felhasználva a $T = 1/k\beta$ összefüggést:

$$\frac{d}{d\beta} = \frac{dT}{d\beta} \frac{d}{dT} = -\frac{1}{k\beta^2} \frac{d}{dT} = -k T^2 \frac{d}{dT} \quad (10.41)$$

Ennek alkalmazásával az energia várható értéke

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \quad (10.42)$$

alakban is írható. Megjegyezzük, hogy ezt az eredményt a szabadenergia (10.36) alakjából is egyszerűen származtathatjuk a megfelelő termodinamikai összefüggés, az

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (10.43)$$

segítségével.

10.2.1. A kanonikus partíciós függvény számítása molekuláris adatokból

A kanonikus sokaságra áttéréskor azt reméltük, hogy egyszerűbb lesz a Q kiszámítása, mint volt az Ω kiszámítása mikrokanonikus sokaságon. Ehhez a következő megfontolások segítenek hozzá. Ha a kanonikus sokaságot alkotó molekulák állapotai egymástól függetlenek, akkor a sokaság E_i energiája felírható az egymástól független (molekuláris) módusok¹ ε_i energiájának összegeként. Ennek feltétele, hogy a módusok között ne legyen kölcsönhatás, azaz bármely módus energiája független legyen attól, hogy a többi módus be van-e töltve, vagy nincs. Egyszerű, könnyen átlátható jelölésmód alkalmazásával ezt az alábbi összefüggéssel fogalmazhatjuk meg:

$$E_i = \varepsilon_1(j_1) + \varepsilon_2(j_2) + \varepsilon_3(j_3) \dots + \varepsilon_N(j_N) \quad (10.44)$$

A képletben j_1, j_2, \dots, j_N az egyes molekulák állapotát jelenti, $\varepsilon_i(j_i)$ pedig a megfelelő molekula energiáját az adott állapotban, a kanonikus sokaságnak abban az elemében, amelynek energiája éppen E_i . Ezzel a jelöléssel a partíciós függvényt az alábbi módon írhatjuk:

$$Q = \sum_{\forall i} e^{-\beta E_i} = \sum_{\forall j_k} e^{-\beta \varepsilon_{1j_1} - \beta \varepsilon_{2j_2} - \dots - \beta \varepsilon_{Nj_N}} = \sum_{\forall j_k} \left(e^{-\beta \varepsilon_{1j_1}} \cdot e^{-\beta \varepsilon_{2j_2}} \cdot \dots \cdot e^{-\beta \varepsilon_{Nj_N}} \right) \quad (10.45)$$

Az exponenciális függvények szorzatának összege átírható az egyes függvények összegeinek szorzatává:

$$\sum_{\forall j_k} \left(e^{-\beta \varepsilon_{1j_1}} \cdot e^{-\beta \varepsilon_{2j_2}} \cdot \dots \cdot e^{-\beta \varepsilon_{Nj_N}} \right) = \left(\sum_{j_1=1}^{M_1} e^{-\beta \varepsilon_{1j_1}} \right) \left(\sum_{j_2=1}^{M_2} e^{-\beta \varepsilon_{2j_2}} \right) \dots \left(\sum_{j_N=1}^{M_N} e^{-\beta \varepsilon_{Nj_N}} \right) \quad (10.46)$$

¹ A latin *modus* szó magyaros írásmódja. (Ugyanez az eredete a mai „mód” szónak is.) A fizikában használatos értelme a mozgás (vagy működés) módja, a statisztikus fizikában pedig a lehetséges molekuláris mozgásformákat jelenti – végső soron tehát a „mozgásállapot” szinonimája.

A j_1, j_2, \dots, j_N szerinti összegzéseket az egyes *molekulák állapotaira* kell elvégezni 1-től M_1, M_2, \dots, M_N -ig, ami a molekulák összes lehetséges állapotainak száma. (Azonos molekulákra ezek a számok nyilván azonosak, de ha több komponensű a rendszer, akkor csak molekula-fajtánként azonosak. Így lehet kiterjeszteni a számításokat több komponensre.)

A zárójelben lévő összegeket jelöljük q_k -val, és nevezzük a k -adik molekula *molekuláris partíciós függvényének*:

$$q_k = \sum_{\forall j} e^{-\beta \varepsilon_{kj}} \quad (10.47)$$

Az így definiált molekuláris partíciós függvény segítségével felírhatjuk a (10.45) és (10.46) egyenletek alapján a kanonikus sokaság partíciós függvényét:

$$Q = \prod_{k=1}^N q_k, \quad (10.48)$$

és megállapíthatjuk, hogy a *sokaság* partíciós függvénye a független molekuláris mozgásformákhoz tartozó *molekuláris* partíciós függvények szorzataként állítható elő.

10.2.2. Az Einstein-kristály és a kétállapotú molekulákból álló rendszer statisztikus termodinamikája kanonikus reprezentációban

Az alfejezet címében megjelölt két példa kapcsán bemutatjuk, mennyivel egyszerűbben számíthatók a termodinamikai tulajdonságok kanonikus reprezentációban, mint a mikrokanonikusban. Térjünk vissza először Einstein kristálymodelljére. Ebben a sokaságban a molekuláris állapotok energiája $n\hbar\omega_0$, ahol n 0-tól végtelenig mehet. Mivel az egyetlen lehetséges mozgási módus a rácspontok rezgése, ezért a molekuláris partíciós függvényt felírhatjuk

$$q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega_0} \quad (10.49)$$

alakban. Ennek felhasználásával kiszámíthatjuk a Q partíciós függvényt, mivel az egyes rácspontok rezgési állapotai (a molekuláris módusok) egymástól függetlenek. A felírt összeg éppen egy $e^{-\beta\hbar\omega_0}$ hányadosú mértani sor összege:

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} \quad (10.50)$$

A teljes rendszer partíciós függvénye a független $3N$ rezgési módus azonos molekuláris partíciós függvényeinek szorzata:

$$Q = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} \right)^{3N} \quad (10.51)$$

Az ebből számítható fundamentális egyenlet az F szabadenergia-függvényt adja:

$$F = -kT \ln Q = 3NkT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}) = 3nRT \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}}\right) \quad (10.52)$$

Az ismert termodinamikai összefüggés ($S = -(dF/dT)_{V,N}$) alapján ebből már ki tudjuk számítani többek között az entrópiafüggvényt is, ami azonosnak adódik a mikrokanonikus reprezentációban kapott (10.12) függvény extenzív változatával:

$$S = 3kN \ln\left(1 + \frac{U}{3N\hbar\omega_0}\right) + \frac{kU}{\hbar\omega_0} \ln\left(1 + \frac{3N\hbar\omega_0}{U}\right) \quad (10.53)$$

A fentiek alapján egyrészt láthatjuk, hogy F kiszámítása kanonikus reprezentációban sokkal egyszerűbb, mint a mikrokanonikus entrópiáé. Másrészt azt is észrevehetjük, hogy amennyiben nem egyetlen ω_0 sajátfrekvencia, hanem több is előfordulhatna a kristályban, a kombinatorikai számítás igen nehézkes lenne, míg a kanonikus partíciós függvény akkor is könnyen kiszámítható.

Számítsuk ki másik korábbi példánk, a kétállapotú molekulákból álló rendszer fundamentális egyenletét is kanonikus reprezentációban. Erre a modellre is teljesülnek a feltételek; minden molekulának két állapota van, amelyek egymástól függetlenek. Az alapállapot energiája 0, az egyetlen gerjesztett állapoté pedig ε . Ennek alapján a molekuláris partíciós függvény

$$q = \sum_{i=1}^2 e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = e^0 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (10.54)$$

amiből felírható a teljes rendszer partíciós függvénye:

$$Q = q^N = \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^N \quad (10.55)$$

Ebből számíthatjuk a fundamentális egyenletet:

$$F = -kT \ln Q = -NkT \ln\left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) \quad (10.56)$$

A termodinamikai összefüggések alkalmazásával ebből könnyen kiszámítható a többi potenciálfüggvény is. A belső energia

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = -N \frac{1}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} (-\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} = \frac{N\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{(1 + e^{-\beta \varepsilon})}, \quad (10.57)$$

amiből származtatható az entrópia is az

$$S = -\frac{F}{T} + \frac{U}{T} = -\frac{F}{T} - \frac{1}{T} \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \quad (10.58)$$

felhasználásával. A fentebb kiszámított U függvényt helyettesítsük be a (10.58) egyenletbe:

$$S = Nk \ln \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right) + \frac{N\varepsilon}{T} \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)} \quad (10.59)$$

Ebben az esetben is észrevehetjük, hogy amennyiben 2 helyett 3 (4, 5, stb...) állapot lenne elérhető, a kombinatorikai számítás igen nehézkes lenne, míg a kanonikus partíciós függvény, így az $F(T, V, N)$ függvényt megadó fundamentális egyenlet akkor is könnyen kiszámítható.

10.2.3. A translációs partíciós függvény és egyatomos ideális gázok statisztikus termodinamikája

Gázok molekuláinak a következő módusai lehetnek: három translációs módus, rotációs (forgási) módusok, vibrációs (rezgési) módusok valamint elektronállapot-módusok. (Elvben az atommagon belüli *nukleáris mozgási módusokat* is ide kellene sorolni, de azok megváltoztatásához annyira nagy energiára lenne szükség, amekkora a kémiai gyakorlatban nem fordul elő, így azok nem változnak, ezért különböző állapotaik figyelembevételére sincs szükség.)

Ha feltételezzük, hogy a gázmolekulák oly mértékben függetlenek egymástól, hogy az említett négyféle módus bennük függetlennek tekinthető, akkor a sokaság partíciós függvénye faktorizálható a négy különböző módushoz tartozó $Q^{\text{trans}} \cdot Q^{\text{rot}} \cdot Q^{\text{vib}} \cdot Q^{\text{el}}$ alakban. Természetesen ugyanígy faktorizálható a molekuláris partíciós függvény is $q^{\text{trans}} \cdot q^{\text{rot}} \cdot q^{\text{vib}} \cdot q^{\text{el}}$ alakban, amiből azután számítható a teljes sokaság Q partíciós függvénye. Ezért a partíciós függvény kiszámításához célszerűen úgy járunk el, hogy a sokaságot alkotó molekuláknak először kiszámítjuk a translációs, rotációs, vibrációs és elektronikus partíciósfüggvény-járulékait. Kezdjük ezt a translációs járulékkal.

Ideális gázokban teljesül az a feltétel, hogy a gázmolekulák translációs energiája egymástól független, így elegendő egyetlen molekula translációs állapotait és azok energiáit figyelembe venni. A kvantummechanikából ismert az egydimenziós „részecske a dobozban” probléma megoldása, amely szerint a részecske egydimenziós translációs energiája (L hosszúságú „doboz” esetén):

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (10.60)$$

ahol az n kvantumszám értéke 1-től végtelenig bármely egész szám lehet. Tekintsük az $n = 1$ -hez tartozó (legalacsonyabb) energiaszintet zérusnak (mivel az energia skálája nem rögzített, csak ezzel a választással lesz az), és jelöljük azt ε -nal:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (10.61)$$

Ezzel a választással az állapotfüggő energia $\varepsilon_n = (n^2 - 1)\varepsilon$ alakba írható, a molekuláris translációs partíciós függvény pedig

$$q_{1D}^{\text{trans}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta(n^2-1)\varepsilon} \quad (10.62)$$

alakú. Mivel a translációs energiaszintek nagyon közel vannak egymáshoz a makroszkopikus méretű rendszerben, ezért az n változót folytonosnak tekintve az összegzést helyettesíthetjük integrálással:

$$q_{1D}^{\text{trans}} = \int_1^{\infty} e^{-\beta(n^2-1)\varepsilon} dn = \int_0^{\infty} e^{-\beta n^2 \varepsilon} dn \quad (10.63)$$

Az integrál kiszámításához cseréljük ki annak változóját az $x^2 = \beta n^2 \varepsilon$ helyettesítés alkalmazásával, amiből n kifejezhető $n = x/\sqrt{\beta\varepsilon}$ alakban. A

$$\frac{dn}{dx} = \frac{1}{\sqrt{\beta\varepsilon}} \quad (10.64)$$

derivált felhasználásával dn helyébe $dx/\sqrt{\beta\varepsilon}$ -t helyettesíthetünk, így

$$q_{1D}^{\text{trans}} = \int_0^{\infty} e^{-x^2} \frac{dx}{\sqrt{\beta\varepsilon}} = \sqrt{\frac{1}{\beta\varepsilon}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \sqrt{\frac{\pi}{4\beta\varepsilon}} \quad (10.65)$$

(Felhasználtuk, hogy az e^{-x^2} függvény improprius integrálja 0 és végtelen határok között $\sqrt{\pi}/2$.)
Ebbe visszahelyettesítve ε (10.61) kifejezését, megkapjuk az *egydimenziós molekuláris translációs partíciós függvényt*:

$$q_{1D}^{\text{trans}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{h^2 \beta}} \cdot L = \sqrt{\frac{2\pi m k T}{h^2}} \cdot L \quad (10.66)$$

Ebből könnyen származtatható a háromdimenziós transláció partíciós függvénye. Tudjuk, hogy a tér adott irányában a mozgási energia független az arra merőleges irányú mozgások energiájától. Ennek megfelelően – ha egy háromdimenziós doboz élhosszait X , Y és Z jelöli – a megfelelő irányú mozgási energiák $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \varepsilon_{n_x} + \varepsilon_{n_y} + \varepsilon_{n_z}$ szerint összeadódnak, ezért a háromdimenziós translációs partíciós függvény a megfelelő egydimenziós függvények szorzata, $q^{\text{trans}} = q_X \cdot q_Y \cdot q_Z$ lesz:

$$q^{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V, \quad (10.67)$$

ahol $V = X Y Z$ a doboz térfogata. Az eredmény általában is érvényes, nem csak szögletes dobozok esetén. Vezessük be a *λ termikus hullámhosszat*:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (10.68)$$

Ennek a jelölésnek az alkalmazásával a molekuláris translációs partíciós függvény

$$q^{\text{trans}} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (10.69)$$

rövid alakban írható fel. A translációs partíciós függvény értéke meglehetősen nagy; 25 °C-on, 100 cm³ O₂ molekulát tartalmazó gázban pl. $\Lambda = 17,8$ pm, q^{trans} értéke pedig $1,773 \cdot 10^{30}$.

Egyatomos gázokban (amilyenek pl. a nemesgázok) a részecskéknek a transláción kívül más mozgásformájuk nem lehet, elektrongerjesztett állapotuk pedig csak igen nagy energián elérhető, ezért a fenti eredmény birtokában könnyen kiszámíthatjuk egyatomos ideális gázok fundamentális egyenletét nem túl nagy hőmérsékleten. Az eddig alkalmazott eljárás szerint a gáz Q partíciós függvényéhez az N molekula molekuláris partíciós függvényét kellene összeszorozni. Könnyen belátható azonban, hogy Q értéke nem lehet ekkora. Ez a számítási mód ugyanis akkor érvényes, ha a molekulák *megkülönböztethetők* egymástól – mint pl. szilárd anyagokban, ahol a molekulák helyhez vannak kötve. Gázokban azonban nem ez a helyzet; ha felcserélünk két gázmolekulát, akkor a gáz állapota ugyanaz marad, így nem kell azt külön állapotként számon tartani. Az előző szorzás eredményét tehát el kell osztani azzal a számmal, amelyik megmutatja, hány lehetséges cserét hajthatunk végre a molekulák között anélkül, hogy az állapot megváltozna. Ez a szám éppen N elem ismétlés nélküli permutációinak száma, azaz $N!$. Az N részecskéből álló egyatomos ideális gáz kanonikus partíciós függvénye tehát¹

$$Q = \frac{1}{N!} (q^{\text{trans}})^N = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} \quad (10.70)$$

A fundamentális egyenlethez először számítsuk ki ennek logaritmusát, alkalmazva a szokásos Stirling-formulát:

$$\ln Q = N \ln V - N \ln N + N + N \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (10.71)$$

Ezt kissé átrendezve és $-kT$ -vel megszorozva kapjuk a fundamentális egyenletet:

$$F(T, V, N) = -NkT \left[1 + \ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{2\pi m k T}{h^2} \right]^{3/2} \right) \right] \quad (10.72)$$

Az állapotegyenletek kiszámításához használjuk fel az ismert termodinamikai összefüggéseket:

¹ Ha a makroszkopikus állapotokra kvantummechanikai módszerrel számítjuk ki a translációs partíciós függvényt, akkor az állapotok száma helyesen adódik, nem kell az $N!$ -t külön beleírni. Ennek az az oka, hogy a kvantummechanikában használatos hullámegyenlet nem vezet külön állapothoz abban az esetben, ha a koordináták (esetünkben a részecskék helykoordinátáinak) felcserélése nem változtatja meg az állapotfüggvényt.

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT \frac{1}{V} = \frac{nRT}{V} \quad (10.73)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = nR \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{2\pi m k T}{h^2} \right]^{3/2} \right) \right] \quad (10.74)$$

Mivel az $F(T, V, N)$ függvény N szerinti deriváltja az *egy részecskére jutó* kémiai potenciált adja, ezért a szokásos moláris érték számításához azt még meg kell szorozni az Avogadro-állandóval:

$$\mu = N_A \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -RT \ln \left(\left[\frac{2\pi m k T}{h^2} \right]^{3/2} \right) \quad (10.75)$$

Az $U = F + TS$ összefüggésből kiszámíthatjuk az U függvényt is, amivel az entrópia-alapú termikus állapotegyenlethez jutunk:

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad (10.76)$$

Ebből felírható a T hőmérséklet az U belső energia függvényében:

$$T = \frac{2U}{3nR} = \frac{2U}{3Nk}, \quad (10.77)$$

amit az entrópiafüggvény (10.74) kifejezésébe helyettesítve az $S(U, V, N)$ függvényt megadó fundamentális egyenletet kapjuk:

$$S(U, V, N) = nR \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{4\pi m U}{3h^2 N} \right]^{3/2} \right) \right] \quad (10.78)$$

Ezt az egyenletet *Sackur-Tetrode*¹ *egyenletnek* szokás nevezni, megemlékezve annak első leírását közlő tudósokról. Éresem még megemlíteni, hogy a (10.76) egyenlet jobb oldalának T szerinti deriváltja megadja az egyatomos gáz állandó térfogaton mérhető moláris hőkapacitását is:

$$C_V = n \frac{3}{2} R, \quad (10.79)$$

amely szintén összhangban van a kísérleti tapasztalatokkal.

10.2.4. A forgási, rezgési és elektronikus partíciós függvény számítása

A molekuláris partíciós függvény többi tényezőjének számítása a translációs módusnál megismert módon történik. Ennek megfelelően a forgási partíciós függvényhez a forgási energia

¹ Hugo Martin Tetrode (1895–1931) holland elméleti fizikus és Otto Sackur (1880–1914) német kémikus egymástól függetlenül jutottak egyatomos gázok statisztikus leírásával a később kettőjükéről elnevezett fundamentális egyenlethez, amit 1912-ben közöltek. (Korai haláluk is független egymástól; Tetrode tudberkulózisban, Sackur egy gránát robbanóanyagának kifejlesztése során váratlanul felrobbanó kísérletben halt meg.)

kifejezésére van szükség. A kvantummechanikából ismert a (merev) heteronukleáris lineáris rotor (mint pl. a HCl molekula) energiája. A lineáris rotor *rotációs állandója*

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}, \quad (10.80)$$

ahol I a rotor tehetetlenségi nyomatéka, c pedig a fénysebesség. Az energia ennek felhasználásával

$$\varepsilon^B(J) = h c B J(J+1), \quad (10.81)$$

aminek segítségével már felírható a megfelelő partíciós függvény is:

$$q_{\text{lin}}^R = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta h c B J(J+1)} \quad (10.82)$$

Feltűnhet, hogy a partíciós függvényben megjelent egy $(2J+1)$ -es faktor, ami a korábbi számításokban nem fordult elő. Ennek oka a következő. A partíciós függvény számításakor felírt összegben a J index szerint összegzünk, amely a *forgási kvantumszám*. A forgás kvantummechanikai leírásából ismert, hogy egy adott J forgási kvantumszámhoz tartozó energiaszint $(2J+1)$ -szeresen *degenerált* (illetve magyaros szóhasználattal *elfajult*). Ez a degeneráció azt jelenti, hogy az adott J kvantumszámhoz $(2J+1)$ azonos $\varepsilon^B(J)$ energiájú állapot tartozik. Mivel a partíciós függvényben *állapotok szerint* összegzünk, ezért a $(2J+1)$ állapot mindegyikének szerepelnie kell az összegben. Azonos energiák lévén azonban ezt írhatjuk úgy, hogy az egyetlen $\varepsilon^B(J)$ kitevőjű exponenciális függvényt megszorozzuk $(2J+1)$ -gyel, amit *degenerációfoknak* nevezünk. (Hasonlóképpen járunk el más degenerált állapotú módusok esetében is.)

Az összeg kiszámítását ismét integrálásra vezetjük vissza. Ha feltesszük, hogy $h c B \ll k T$, ($h c B$ a $J=0$ -hoz tartozó energia), akkor az egyes forgási állapotokhoz tartozó energiákkal felírt exponenciális függvények értékei olyan közel esnek egymáshoz, hogy alkalmazható a folytonos közelítés. Írjuk át az összeget integrál alakba, majd alkalmazzuk a $J(J+1) = x$ helyettesítést az integrációs változóra, aminek alapján $dx/dJ = 2J+1$, azaz $dJ = dx/(2J+1)$:

$$q_{\text{lin}}^R = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\beta h c B J(J+1)} dJ = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\beta h c B x} \frac{dx}{2J+1} \quad (10.83)$$

A kapott integrál könnyen kiszámítható:

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta h c B x} dx = \left[-\frac{1}{\beta h c B} e^{-\beta h c B x} \right]_0^{\infty} = 0 + \frac{1}{\beta h c B}, \quad (10.84)$$

aminek alapján felírhatjuk a lineáris rotor molekuláris partíciós függvényét:

$$q_{\text{lin}}^R = \frac{k T}{h c B} \quad (10.85)$$

A heteronukleáris lineáris rotornak (mint pl. a HCl molekula) két szabadsági foka van. Ennek megfelelően két független forgástengelye van, amelyekhez ugyanaz a rotációs állandó, így ugyanazok a forgási energiák tartozhatnak.

Egy általános rotornak (pl. többatomos molekula) három forgási szabadsági foka, ennek megfelelően három független forgástengelye van. Jelöljük az ezekhez tartozó rotációs állandókat A , B és C betűkkel. Az általános többatomos molekula molekula rotációs partíciós függvénye a három független forgás partíciós függvényeinek szorzata, azaz

$$q^R = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} \quad (10.86)$$

A kifejezésben megjelenő σ a molekula *forgási szimmetriafaktora*. Azért kell vele osztani, mert egy körülforduláson belül a σ -nak megfelelő számú esetben a molekula önmagával fedésbe kerül, és az így kialakult konfigurációk megkülönböztethetetlenek, azaz nem számíthatók különböző állapotoknak. Ez az energia-degenerációval szemben csökkenti, nem növeli az állapotok számát, ezen keresztül a partíciós függvényt is. Az ammónia-molekula esetén pl. σ értéke 3, míg metánmolekula esetén 12, mivel négy háromfogású szimmetriát mutató forgástengelye van. Fontos megjegyezni, hogy *homonukleáris* (azonos atomokból álló) lineáris rotor esetében is fellép 180 fokként a megkülönböztethetetlen forgási állapot, azaz σ értéke 2, ezért a (10.85) egyenletbe be kell írni egy 2-vel való osztást.

Szobahőmérséklet környékén nagyon sok forgási gerjesztett állapot betöltött. Ennek következtében a rotációs partíciós függvény értéke is elég nagy, tipikusan 1000-es nagyságrendbe esik.

A rezgési partíciós függvényt is a kvantummechanikai mozgásegyenlet alapján számított rezgési energiák segítségével írhatjuk fel. Harmonikus oszcillátor energiája

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (10.87)$$

ahol v (latin vé) a *vibrációs* vagy *rezgési kvantumszám*, ν (görög nő) pedig a rezgés frekvenciája. (Ezt is a kvantummechanikai mozgásegyenlet – a Schrödinger-egyenlet – megoldásaként kapjuk, de kísérletileg is meghatározható az infravörös spektrumok kiértékelésével.) Válasszuk az energiaskála zéruspontjának az

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu = 0 \quad (10.88)$$

energiát. Ezzel a választással a v rezgési kvantumszámhoz tartozó energia $\varepsilon_v = v h\nu$, a partíciós függvény pedig felírható

$$q^V = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta v h \nu} = \sum_{v=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^v \quad (10.89)$$

alakban. Felismerhetjük, hogy a (10.49) egyenlethez hasonlóan itt is egy $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ hányadosú mértani sor összege szerepel. A mértani sor összege – és ezzel egyúttal a ν frekvenciájú rezgés molekuláris partíciós függvénye

$$q^V = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad (10.90)$$

A partíciós függvény a molekula minden (harmonikus) normálrezgésére ilyen alakú, így a teljes rezgési partíciós függvény:

$$q^V = q^V(1) \cdot q^V(2) \cdot \dots \cdot q^V(k) , \quad (10.91)$$

ahol a k tényező a molekula összes lehetséges normálrezgését magában foglalja. Mivel az N -atomos molekulának (azt N tömegpontból állónak tekintve) $3N$ mechanikai szabadsági foka van, amiből 3 translációs és 2 (ha lineáris a molekula) vagy 3 (ha nemlineáris, többatomos a molekula) rotációs szabadsági fok, ezért lineáris molekuláknak $3N - 5$, nemlineáris többatomos molekuláknak pedig $3N - 6$ rezgési szabadsági foka, azaz ennyi lehetséges normálrezgése van. Az egyes normálrezgésekhez tartozó $q^V(i)$ -k értéke szobahőmérséklet körül tipikusan 1–3 körüli.

A molekulák elektronállapotaihoz tartozó partíciós függvényeket is az elektronikus alapállapot és az elektrongerjesztett állapotok energiáinak ismeretében számíthatjuk ki. A legtöbb molekula esetén az elektrongerjesztett állapot energiája olyan nagy, hogy az szobahőmérsékleten és annál nem sokkal nagyobb hőmérsékleten elhanyagolhatóan kicsi járulékot jelent a partíciós függvényben, ezért a q^E értéke általában 1. Kivételt képeznek ez alól az olyan molekulák, amelyeknek elektronikus alapállapota degenerált. Az ilyen molekulák elektronikus partíciós függvénye megegyezik a g^E elektronikus degenerációfokkal:

$$q^E = g^E \quad (10.92)$$

Érdekes kivételt jelentenek azok a molekulák, amelyeknek elektrongerjesztett állapota igen közel van az alapállapothoz. Ilyen pl. a NO molekula, amelynek két degenerált alapállapota mellett két degenerált gerjesztett állapota van. Alapállapotának energiáját zérusnak tekintve elektronikus partíciós függvénye így

$$q_{\text{NO}}^E = 2 + 2e^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}} \quad (10.93)$$

alakú, ahol ε^* a gerjesztett állapot energiája az alapállapothoz képest. (A korábbi szóhasználatnál ezt nevezhetjük a „kétszer degenerált kétállapotú rendszernek” is.)

Miután a fenti összefüggések alkalmazásával kiszámítottuk az ideális gázokat alkotó molekulák partíciós függvény járulékait, a sokaság partíciós függvénye

$$Q = \frac{1}{N!} (q^T \cdot q^R \cdot q^V \cdot q^E)^N \quad (10.94)$$

alakban írható fel. Amennyiben az ideális gáz több komponensű, és az azt reprezentáló sokaságban a j -edik fajta molekulából N_j darab van, akkor a partíciós függvény értelemszerűen

$$Q = \prod_{j=1}^K \frac{1}{N_j!} (q_j^T \cdot q_j^R \cdot q_j^V \cdot q_j^E)^{N_j} \quad (10.95)$$

alakú lesz. (K a komponensek száma.) Ennek segítségével már nemcsak egyatomos ideális gázok állapotegyenleteit írhatjuk fel, hanem bonyolultabb molekulákból álló, több komponensű gázokét is. A molekuláris partíciós függvények konkrét alakja természetesen mindig a molekulák szerkezetétől függ.

10.2.5. A kanonikus energiafüggvény statisztikai jellemzése

A kanonikus sűrűségfüggvény, a (10.37) egyenletben megismert

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}}$$

segítségével kiszámítottuk a belső energia várható értékét, ami a (10.40) egyenlet szerint

$$M(E) = U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}$$

A sűrűségfüggvény segítségével kiszámíthatjuk a belső energia szórásnégyzetét is, ami a valószínűségi számításból ismert módon az energia várható értéktől való eltérése négyzetének várható értéke:

$$\sigma^2(E) = M([E - M(E)]^2) = M(E^2 - 2EM(E) + [M(E)]^2) = M(E^2) - [M(E)]^2 \quad (10.96)$$

A várható érték definíciója alapján ezt a következőképpen számíthatjuk:

$$\sigma^2(E) = \sum E_i^2 \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} - \left(\sum E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \right)^2 \quad (10.97)$$

A második tag a már ismert várható érték négyzete:

$$U^2 = \left(-\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)^2 \quad (10.98)$$

A $Q = \sum e^{-\beta E_i}$ alapján látható, hogy

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} = \sum E_i^2 e^{-\beta E_i}, \quad (10.99)$$

így a szórásnégyzetre felírható:

$$\sigma^2(E) = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)^2 \quad (10.100)$$

Belátható, hogy ez éppen az $M(E) = U$ deriváltja:

$$\frac{\partial M(E)}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right] = -\frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} + \frac{1}{Q^2} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \quad (10.101)$$

Az energia szórásnégyzetére tehát felírható:

$$\sigma^2(E) = -\frac{\partial M(E)}{\partial \beta} = -\frac{\partial U}{\partial \beta} \quad (10.102)$$

Az ismert módon – a (10.41) egyenlet szerint – áttérve a β szerinti deriválásról a T szerintre, ezt átírhatjuk az alábbi alakba:

$$\sigma^2(E) = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 N c_V \quad (10.103)$$

Az energia szórása (vagy más néven *átlagos fluktuációja*) éppen a fenti kifejezés négyzetgyöke. A várható értékre vonatkoztatott *relatív fluktuáció* pedig

$$\frac{\sigma}{M(E)} = \frac{\sqrt{\sigma^2}}{U} = \frac{1}{U} \sqrt{kT^2 N c_V} \quad (10.104)$$

alakú. A nevezőben szereplő U belső energia extenzív mennyiség, azaz arányos az N részecskeszámmal, ezért a relatív fluktuáció fordítottan arányos az N részecskeszám négyzetgyökével. Az N részecskeszám növekedésével az U belső energia arányosan nő, miközben annak relatív szórása $1/\sqrt{N}$ szerint csökken. Ahogy tehát N tart a végtelenhez, a belső energia relatív szórása tart zérushoz. Emlékezzünk vissza arra, hogy mikrokanonikus sokaságban az energia értéke állandó. Ez tehát azt jelenti, hogy elegendően nagy részecskeszám esetén a kanonikus sokaságon számított mennyiségek azonosak lesznek a mikrokanonikus sokaságon számítottakkal. Vizsgáljuk meg, mekkora részecskeszám esetén lehet elhanyagolni a kanonikus energia szórását.

Makroszkopikus anyagmennyiség esetén a részecskeszám 10^{23} nagyságrendű, aminek a négyzetgyöke kb. 10^{11} . Eszerint a belső energia ingadozása olyan kicsi, hogy pl. 100 kJ/mol energia esetében az energia „bizonytalansága” mindössze 10^{-9} kJ/mol, azaz 0,000000001 kJ/mol. Ekkora különbséget makroszkopikus mérésekkel nem lehet meghatározni, így valóban elhanyagolható az energiaringadozás.

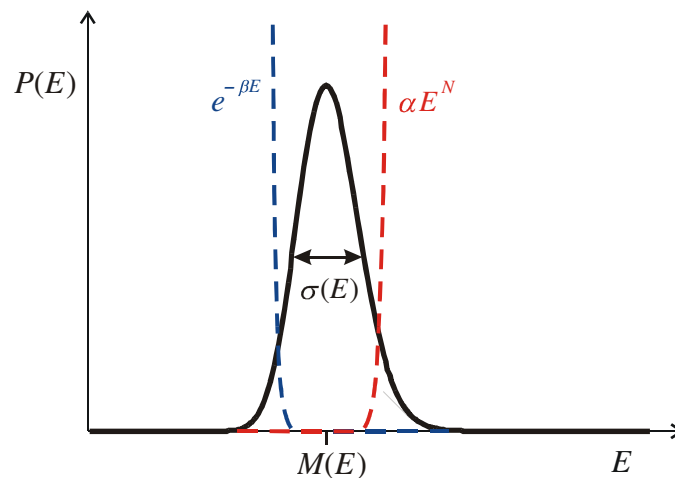
A mikroállapotok (állapot szerinti) kanonikus eloszlásáról tudjuk, hogy az a

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q}$$

alakú exponenciális függvény, ahol E_i a sokaság i -edik állapotú elemének energiája. Ebből a sokaság ún. sokrészcseke-energiaeloszlása (a mikroállapottól függetlenül csak az *energiát* figyelembe véve) a következő megfontolások alapján számítható. A kanonikus sokaság adott E energiájához tartozó mikrokanonikus partíciós függvény $\Omega(E)$, ami azt jelenti, hogy az adott E energia ennyi különböző mikroállapotban valósulhat meg, másszóval az E energiájú sokaságelem $\Omega(E)$ -szeresen degenerált. Ennek megfelelően a sűrűségfüggvénybe ennyi állapot (azonos) valószínűségeit kell összegezni:

$$P(E) = \Omega(E) \frac{e^{-\beta E}}{Q} \quad (10.105)$$

Termodinamikai rendszerekben $\Omega(E)$ arányos E^N -nel. Ha tehát a makroállapot E energiájának valószínűségét tekintjük, abban (az $1/Q$ konstans szorzó mellett) szerepel még az $\Omega(E)$ állapotsűrűség (az energia nagyon gyorsan növekvő függvénye), valamint az $e^{-\beta E}$ Boltzmann-faktor (az energia nagyon gyorsan csökkenő függvénye).



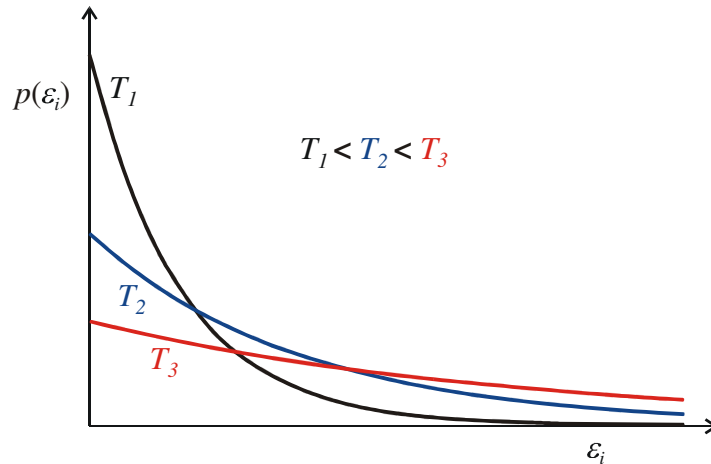
10.5. ábra. Kanonikus sokaság sokrészcseke-energiaeloszlásának $P(E)$ sűrűségfüggvénye.

Az E sűrűségfüggvénye ennek a kettőnek a szorzata, ami a gyorsan lecsengő/felfutó függvények zérushoz közeli intervallumainak találkozásánál egy igen éles csúcs. Mivel ez a sűrűségfüggvény sok molekuláris energiaeloszlás átlagából tevődik össze, a központi határeloszlás tétel következményeként annak normális eloszlásúnak, azaz egy Gauss-függvénynek kell lennie.

Fontos megjegyezni, hogy miközben a sokrészcseke-energia (a kanonikus sokaság makroszkópikus energiája) sűrűségfüggvénye a 10.5. ábrának megfelelően egy igen éles csúcs, addig a

benne lévő egyes részecskék (nem degenerált) molekuláris energiaszintjei Boltzmann-eloszlásúak, amely eloszlás sűrűségfüggvénye az ε_i részecskeenergiától függ:

$$p(\varepsilon_i) = \frac{1}{q} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (10.106)$$



10.6. ábra. Kanonikus sokaság egyrészecske-energiaeloszlásának $p(\varepsilon_i)$ sűrűségfüggvénye.

A 10.6. ábrán az egyrészecske-eloszlás sűrűségfüggvénye látható három különböző hőmérsékleten. Amint azt várjuk, kis hőmérsékleten a kisebb energiájú állapotok nagyobb valószínűséggel töltődnek be, a hőmérséklet növekedésével pedig a nagyobb energiájú állapotok betöltöttsége növekszik. (Végtelen nagy hőmérséklet esetén az eloszlás egyenletes lenne.) Mivel a sűrűségfüggvény integrálja nullától végtelen energiáig mindig egyet ad, ezért a folytonos eloszlás görbéi az ábrán láthatóan a hőmérséklet növekedésével nulla körül alacsonyabban, nagyobb energiáknál magasabban futnak. Ha az eloszlás diszkrét, akkor a diszkrét sűrűségfüggvény-értékek összegének kell egyet kiadniuk, így azok magassága változhat a q „normáló osztó” változásával, de arányuk két különböző energiánál mindig azonos:

$$\frac{p(\varepsilon_i)}{p(\varepsilon_j)} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}} = e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{kT}} \quad (10.107)$$

Ez minden egyes részecske esetén így alakul, ezért a fenti arány az adott energiájú részecskék számára nézve is érvényes:

$$\frac{N(\varepsilon_i)}{N(\varepsilon_j)} = e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{kT}} \quad (10.108)$$

10.2.6. Az ekvipartíció tétele

Az energiaeloszlásnak van még egy fontos tulajdonsága, ami a molekuláris mozgási szabadsági fokok feletti eloszlást jellemzi. Ennek felderítéséhez vizsgáljuk meg az (10.106) egyrészeskes-sűrűségfüggvény felhasználásával a különböző molekuláris módusokhoz tartozó energia várható értékét, amit a (10.40) egyenlet analógiájára az alábbi alakban számíthatunk:

$$M(\varepsilon_i) = \sum \varepsilon_i p_i = -\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \quad (10.109)$$

Alkalmazzuk ezt először a 3 szabadsági fokú translációra, amelynek molekuláris partíciós függvénye

$$q^T = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V \quad (10.110)$$

Ebből β szerinti deriválással a

$$-\frac{\partial \ln q^T}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} - \frac{3}{2} \ln \beta \right] = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} kT \quad (10.111)$$

eredményhez jutunk.

A 2 szabadsági fokú merev lineáris rotor rotációs molekuláris partíciós függvénye a

$$q^R = \frac{kT}{hcB} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{hcB}, \quad (10.112)$$

amiből az energia várható értékére

$$-\frac{\partial \ln q^R}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} [-\ln \beta - \ln(hcB)] = \frac{1}{\beta} = kT \quad (10.113)$$

adódik.

Az 1 szabadsági fokú rezgés partíciós függvénye

$$q^V = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}, \quad (10.114)$$

aminek alapján az energia várható értéke

$$-\frac{\partial \ln q^V}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} [-\ln(1 - e^{-\beta h\nu})] = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} \cdot h\nu e^{-\beta h\nu} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (10.115)$$

Észrevehetjük, hogy míg a translációs és rotációs energia várható értéke kT többszöröseként adható meg, a rezgési energia várható értéke nem ilyen alakú. Megvizsgálva azonban a kapott eredményt, arra a következtetésre juthatunk, hogy ha $kT \gg h\nu$, akkor az exponenciális függvény kitevője egynél sokkal kisebb, így a függvény helyett jó közelítéssel használható annak sorfejtése

úgy, hogy az elsőfokúnál magasabb tagokat elhanyagoljuk. Ezzel a közelítéssel $e^{\beta h\nu} \cong 1 - \beta h\nu$, és a rezgési energia várható értéke:

$$\frac{h\nu}{1 + \beta h\nu - 1} = \frac{1}{\beta} = kT \quad (10.116)$$

Ezzel a rezgési energia várható értéke is kT alakú – bár csak kellően nagy hőmérsékleten, ahol a $h\nu$ rezgési energia sokkal kisebb, mint a kT energia.

Foglaljuk össze a fenti eredményeket egy táblázatba, amelyben feltüntetjük az adott energia kiszámítására alkalmazható klasszikus mechanikai összefüggéseket is. Az energia várható értékét az $\frac{1}{2} kT$ energia többszöröseként megadva észrevehetjük, hogy az transláció és forgás esetében éppen a szabadsági fokok számával szorzott $\frac{1}{2} kT$, a rezgés esetében viszont ennek kétszerese.

10.2. táblázat. Molekuláris módusok energiájának várható értéke a hőmérséklet függvényében

molekuláris módus	az energia klasszikus mechanikai kifejezése	az energia várható értéke	szabadsági fokokkal kifejezve
transzláció	$\frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$	$\frac{3}{2} kT$	$3 \cdot \frac{1}{2} kT$
forgás	$\frac{1}{2} (I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2)$	$\frac{2}{2} kT$	$\nu^R \cdot \frac{1}{2} kT$
rezgés	$\frac{1}{2} (m v_x^2 + k x^2)$	$\frac{2}{2} kT$	$2 \nu^V \cdot \frac{1}{2} kT$

Ha megvizsgáljuk a megfelelő energiát leíró klasszikus fizikai egyenleteket, azt láthatjuk, hogy transláció esetén mindhárom szabadsági fokhoz a megfelelő irányú v sebességgel és az m tömeggel felírható $\frac{1}{2} m v^2$ energia tartozik. Hasonló a helyzet a forgás esetében is, ahol a tömeg helyett az I tehetetlenségi nyomaték, a sebesség helyett pedig az ω szögsebesség szerepel, a forgási energia pedig szabadsági fokonként $\frac{1}{2} I \omega^2$. Az 1 szabadsági fokú rezgési energia kifejezésében viszont két másodfokú tag szerepel; az $\frac{1}{2} m v^2$ a mozgási energiát, az $\frac{1}{2} k x^2$ pedig a potenciális energiát írja le, amelyek összege adja ki az állandó rezgési energiát. Ennek tükrében tehát úgy általánosíthatunk, hogy minden (klasszikus mechanikai) négyzetes energiatagra $\frac{1}{2} kT$ energia jut, legalábbis kellően nagy hőmérsékleten. Ezt nevezzük az *ekvipartíció tételének*.

Az ekvipartíció tételéből levonhatunk egy érdekes következtetést a hőkapacitásra, az energia (várható értékének) hőmérséklet szerinti deriváltjára vonatkozóan. A táblázatban összefoglaltak alapján az állandó térfogaton mérhető hőkapacitás:

$$\frac{\partial M(E)}{\partial T} = C_v \quad (10.117)$$

értékére felírhatjuk a moláris

$$c_V = \frac{1}{2} R (3 + \nu_R + 2\nu_V) \quad (10.118)$$

kifejezést. Eszerint a moláris hőkapacitásból a molekula szerkezetére is lehet következtetni. Ha a c_V értéke $3/2 RT$, akkor a gáz részecskéi csak translációs szabadsági fokokkal rendelkeznek, azaz egyatomos molekulákból állnak. Ha $c_V = 5/2 RT$, akkor a molekula lineáris szerkezetű, és a rezgések nem játszanak szerepet a moláris hőkapacitásban. $5/2 RT$ -nél nagyobb c_V esetén már rezgési módusok is szerepet játszanak a hőkapacitásban. Minél nagyobb c_V az $5/2 RT$ -hez képest, annál több rezgési szabadsági foka lehet az adott molekulának. Mielőtt kifejlődött volna az infravörös és Raman spektroszkópia – amelyekkel azonosíthatók a molekulák rezgési állapotai –, a hőkapacitás mérése gyakran segített egy molekula szerkezetének azonosításában.

10.3. Az entrópia általános statisztikus értelmezése

A partíciós függvényből kiszámított entrópia alapján azt gondolhatjuk, hogy a kanonikus és a mikrokanonikus sokaságon máshogy értelmezhető az entrópia. A statisztikus fizika kifejlesztése során azonban felismerték, hogy az entrópia teljesen általánosan, tetszőleges eloszlás várható értékeként értelmezhető az alábbiak szerint:

$$S = -k M (\ln p_i) = -k \sum_{\forall i} p_i \ln p_i, \quad (10.119)$$

azaz a szóban forgó eloszlás sűrűségfüggvénye logaritmusának várható értékét kell megszorozni mínusz 1-gyel, valamint egy konstanssal. (A konstans csak az entrópia skáláját definiálja.) A definíciót természetesen felírhatnánk folytonos eloszlásra is – az összegzést integrálásra cserélve –, de a statisztikus termodinamikában a kvantummechanikai értelemben vett állapotok mindig diszkréttek, így elegendő a (10.119) egyenlet szerinti számítását alkalmazni.

Lássuk be először a mikrokanonikus entrópiáról, hogy az kiszámítható a (10.119) egyenlet szerint. Írjuk be az egyenletbe a $p_i = 1/\Omega$ sűrűségfüggvényt:

$$-k \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \ln p_i = -k \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = -k \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{\Omega} -\ln \Omega = +k \frac{1}{\Omega} \cdot \Omega \ln \Omega = k \ln \Omega \quad (10.120)$$

Az eredmény valóban azonos a (10.5) egyenlet szerinti entrópiával.

Végezzük el a számítást a $p_i = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i}$ kanonikus sűrűségfüggvénnyel is:

$$-k \sum p_i \left[\ln \frac{1}{Q} - \beta E_i \right] = k \sum p_i \ln Q + k \sum p_i \beta E_i = k \ln Q + k \beta \sum \frac{E_i e^{-\beta E_i}}{Q} \quad (10.121)$$

A számítás során felhasználtuk, hogy az $\ln Q$ nem valószínűségi változó (nem függ az i mikroállapottól), ezért várható értéke önmaga, a második tagba pedig behelyettesítettük p_i -t, és kiemeltük

az összegzésből β -t. Az első tag így éppen a $J = -F/T$ Massieu-függvény, a második tagban pedig az összegzés az energia U várható értékét adja, aminek alapján

$$k \ln Q + k \frac{1}{kT} \sum E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} = -\frac{F}{T} + \frac{U}{T} \quad (10.122)$$

Az $F = U - TS$ összefüggés alapján látható, hogy az eredmény éppen az entrópia.

Gyakran hallhatjuk, hogy „az entrópia a rendezetlenség mértéke”. Erre a „magyarázatra” természetesen nincs szükségünk, hiszen akár a makroszkopikus termodinamika axiómáiból, akár a statisztikus termodinamikai eredményekből, akár a fenti (10.119) definícióból *pontosan ki tudjuk számítani* az entrópiát, így azt egyértelműen meghatározott mennyiségként ismerjük. Vizsgáljuk meg, milyen értelemben tarthatjuk ezt az egyértelmű mennyiséget a „rendezetlenség mértékének”. Előre kell bocsátanunk, hogy – ellentétben az entrópia kvantitatív meghatározottságával – a rendezettség, illetve a rendezetlenség *kvantitatíve nem meghatározható*, kivéve kristályos anyagok rácsszerkezetét. A rendezettség, illetve rendezetlenség inkább szubjektív véleményen alapuló kategóriák, amik ennek megfelelően nem egyértelműek.

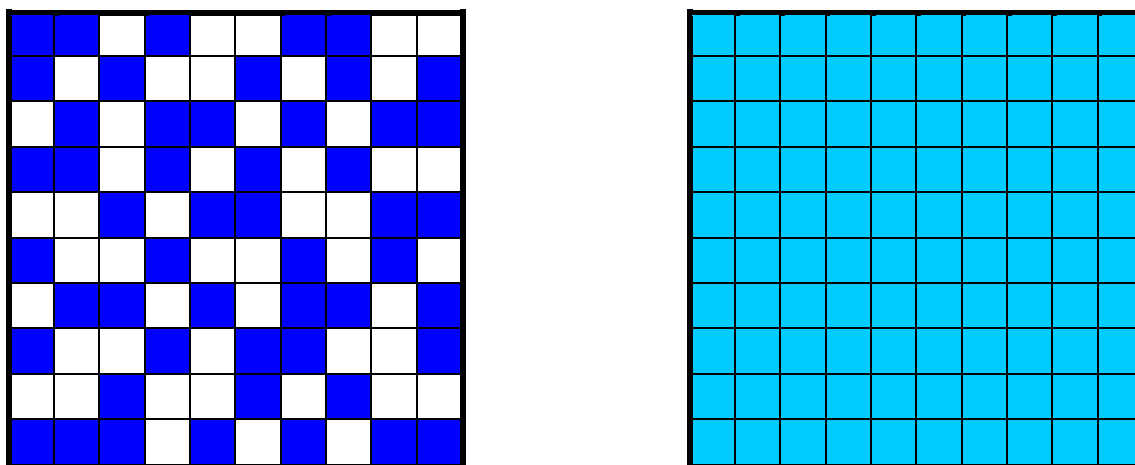
Tekintsük először az entrópia azon tulajdonságait, amelyek összhangban állnak az általánosan elfogadható „rendezetlenség mértékével”. Ha a p_i sűrűségfüggvényben valamelyik i -hez 1 tartozik (az összes többi zérus), akkor

$$S = -k \ln 1 = 0 \quad , \quad (10.123)$$

azaz a rendezetlenség mértéke zérus, ha csak egyetlen lehetséges mikroállapotban lehet egy (termodinamikai) rendszer. Hasonlóképpen megfelel a „rendezetlenségnek” az a matematikai tétel is, hogy az entrópia az egyenletes eloszlás esetén maximális. Ez ugyanis azt jelenti, hogy az állapotok bejárása véletlenszerű, egyik sincs kitüntetve, ezért a lehető legnagyobb a „rendezetlenség”. Ehhez kapcsolódik a harmadik tulajdonság, amely szerint a rendezetlenség monoton nő, ha az egyenletes eloszlásban a lehetőségek (állapotok) száma nő. Végül belátható az is, hogy a rendezetlenség nő, ha a rendszer mérete nő; ami következik abból, hogy az entrópia extenzív mennyiség (azaz additív a rendszert alkotó részrendszerek felett). Ehhez azonban el kell fogadnunk azt, hogy nagyobb teret bejárva a részecskék rendezetlensége nagyobb.

Ezzel nagyjából ki is merül az analógia a (nem kvantifikálható) rendezetlenség és az (egzakt) entrópia között. Az analógia ellenérveiből is felsorolunk néhányat. Figyeljük meg a 10.7. ábrát, és mondjuk meg, melyik oldalon nagyobb az edény rendezettsége. A megfigyelők túlnyomó többsége (ha nem mindenki) azt mondja, hogy a bal oldali, keveredés előtti edény rendezetlensége nagyobb, amiben tényleg igaza van, hiszen egy szabályos rácson valóban lehet a pozíciók betöltöttségének szabályosságával mennyiségileg is jellemezni a rendezettséget. Jól tudjuk azonban, hogy a jobb oldali, keveredés utáni edényben nagyobb az entrópia. Egyrészt a keveredés spontán folyamat,

amelynek során az entrópiának (elszigetelt rendszerben) nőni kell. Másrészt az entrópia növekedését ki is tudjuk számítani a (6.42) egyenlet segítségével. Példánk alapján tehát az entrópia *nem* a rendezetlenséget méri.



10.7. ábra. Bal oldalon: egy 10×10 rekeszes ráccsal négyzetes cellákra osztott edényt megtöltünk felerészben tiszta vízzel, felerészben rézsulfát-oldattal úgy, hogy a cellák tartalmát véletlenszerűen választjuk ki. Jobb oldalon: kiemeljük a rácsot a folyadékok szintje fölé, és hagyjuk teljesen összekeveredni a vizet és az oldatot.

Másik példa lehetne az ábra elrendezése szerint pl. két különböző hőmérsékletű folyadék betöltése (a hidegebb T_1 hőmérsékletűt a színes cellák helyére, a melegebb T_2 hőmérsékletűt a fehérek helyére). Hővezető rács esetén egy idő után minden cellában ugyanaz a T_3 ($T_1 < T_3 < T_2$) egyensúlyi hőmérséklet alakulna ki. Ebben az esetben is a nagyobb rendezetlenségű kezdeti állapotból spontán alakulna ki a rendezettebb végállapot, miközben az entrópia növekedne. Az entrópia növekedését pontosan ki is számíthatjuk a (4.42) egyenlet szerint.

Harmadik példaként a túlhűtött folyadék példáját említhetjük. Tegyük fel, hogy óvatosan lehűtünk -10°C hőmérsékletűre nagyon tiszta vizet úgy, hogy az nem fagy meg. Ez a kiindulási állapot. Ezután a vízhez képest elhanyagolható mennyiségű mikrokristállyal (vagy egyéb szilárd szemcsével) „beoltjuk” a túlhűtött vizet, aminek egy része azonnal megfagy. Erre is azt mondhatjuk, hogy a „rendezetlen” folyadék egy része „rendezett” kristállyá alakult, tehát a rendezetlenség csökkent. Tudjuk azonban, hogy a folyamat ebben az esetben is önként lezajlik, így elszigetelt rendszerben az entrópia nő, hiába csökken a rendezetlenség. A moláris hőkapacitások és a fázisátalakulás entrópiájának és entalpiájának ismeretében most is ki tudjuk számítani az entrópia növekedésének mértékét. Megjegyezzük, hogy teljesen hasonló példa lehet a túltelített gőz részbeni kondenzálásának esete is.

Mindezek alapján levonhatjuk a következtetést, hogy nem érdemes az entrópiát a rendezetlenséggel azonosítani, mert könnyen félrevezethetjük magunkat. Ha mindenképpen

egyszerű analógiát keresünk, akkor érdekesebb az entrópiát úgy felfogni, mint az adott eloszlás „kiterjedtségének” mértékét. Az eloszlás „kiterjedtségét” jól méri az entrópia (10.119) egyenlet szerinti általános kifejezése, ami akkor maximális, ha az eloszlás egyenletes, és csökken akkor, ha az eloszlást koncentrálnak egy vagy több csúcs körül.

Végezetül vizsgáljuk meg az entrópiának a 2.2.1. alfejezet végén említett érdekes tulajdonságát. Az ott olvasható negyedik axióma szerint $T = 0$ K hőmérsékleten bármely rendszer entrópiája zérus, ez azonban nem mindig teljesül, aminek gyakorlati okai vannak. A kvantummechanika szerint $T = 0$ K hőmérsékleten nem lehet degeneráció, így bármely makroszkópikus rendszernek csak egyetlen lehetséges állapota van. Tudjuk, hogy ezen a hőmérsékleten a molekulák translációs mozgása és forgása megszűnik, rezgési és elektronikus módusaik az alapállapotukban vannak. Ekkor minden molekuláris módushoz $q = 1$ partíciósfüggvény-járulék tartozik, amiknek szorzata is 1, és a hatványai is 1-et adnak. Ennek a logaritmus is zérus, így az entrópia is zérus.

$T = 0$ K hőmérsékleten az anyagok kristályosak. A kristályoknak is csak egyetlen lehetséges állapota stabilis, így ez is zérus entrópiához vezet. Ezzel kapcsolatban azonban már felléphetnek komplikációk. Ha pl. a fagyásponton még elegendő a molekulák energiája arra, hogy ne a legkisebb energiájú elrendezése valósuljon meg a kristálynak, akkor ez az állapot befagyhat, és előfordul, hogy további hűtés esetén a kristályrácsba kötött molekulák energiája nem elegendő ahhoz, hogy kimozduljanak ebből a már nem-egyensúlyi állapotból, és tökéletes kristályba rendeződjenek. Ebben az esetben a „befagyott” rendezetlen állapot akár végtelen hosszú ideig is fennmaradhat, így a kristályt a $T = 0$ K hőmérséklethez tetszőlegesen közel lehűtve is egynél több mikroállapot valósulhat meg, azaz zérusnál nagyobb lesz az entrópia. Ezt nevezzük *reziduális entrópiának*. Vegyük észre azonban, hogy ez *nem egyensúlyi* rendszer, ezért nem érinti a negyedik axióma érvényességét.

10.4. Kémiai reakciók egyensúlyi állandójának számítása kanonikus partíciós függvényekből

Az egyensúlyi állandó kiszámításához először írjuk fel tiszta gázok F szabadenergiáját a teljes q molekuláris partíciós függvény felhasználásával:

$$F = F(0) - kT \ln Q = F(0) - kT \ln \frac{q^N}{N!} \quad (10.124)$$

Az $F(0)$ tagra azért van szükség, hogy a q partíciós függvény számításakor önkényesen választott zérus energiaértékeket figyelembe véve megadja a szabadenergia-skála korrekt zérus pontját.

Alkalmazzuk a fenti összefüggésben a faktoriális Stirling-formula szerinti közelítését:

$$F = F(0) - NkT \ln q + kT(N \ln N - N) = F(0) - NkT \ln q + NkT(\ln N - 1) \quad (10.125)$$

Helyettesítsük be az NkT helyébe az $RT = N_A kT$ értéket, így a *moláris* szabadenergiára – kis átrendezés után – az alábbi kifejezést kapjuk:

$$F_m = F_m(0) - RT \ln \frac{q}{N_A} - RT \quad (10.126)$$

Állandó nyomáson és hőmérsékleten a reakció egyensúlyi állandója a reakció $\Delta_r G^\ominus$ standard szabadentalpiájával fejezhető ki, ezért az F_m -ből kiindulva számítsuk ki ezt a mennyiséget. Tudjuk, hogy $G_m = F_m + PV_m$, és ha megelégszünk az ideális gázokra érvényes összefüggéssel, akkor a PV_m szorzat helyébe RT -t írhatunk, amivel az egyszerű

$$G_m = F_m(0) - RT \ln \frac{q}{N_A} \quad (10.127)$$

kifejezéshez jutunk. A standard moláris szabadentalpiát akkor kapjuk, ha a képletben szereplő q partíciós függvényt éppen a P^\ominus nyomáson számítjuk. Ez azt jelenti, hogy a megfelelő kanonikus sokaság az N_A részecskeszám és a T hőmérséklet mellett $V^\ominus = RT/P^\ominus$ térfogatú. Jelöljük az így számított molekuláris partíciós függvényt q^\ominus -al, aminek felhasználásával a standard moláris szabadentalpia

$$G^\ominus = F_m(0) - RT \ln \frac{q^\ominus}{N_A} \quad (10.128)$$

Az ismert $F = U - TS$ összefüggés segítségével $F_m(0)$ -t visszavezethetjük $U_m(0)$ -ra:

$$F_m(0) = U_m(0) - T(0)S(0) \quad (10.129)$$

Válasszuk a $T(0) = 0$ K-t vonatkoztatási hőmérsékletnek; ekkor a $T(0)S(0)$ tag zérus lesz, így $F_m(0)$ helyére írhatunk $U_m(0)$ -t.

A $\sum_{i=1}^r \nu_i A_i = 0$ általános reakció $\Delta_r G^\ominus$ standard szabadentalpiája a fentiek alapján

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r U_m(0) - RT \sum_{i=1}^r \ln \left(\frac{q_i^\ominus}{N_A} \right)^{\nu_i} = \Delta_r U_m(0) - RT \ln \prod_{i=1}^r \left(\frac{q_i^\ominus}{N_A} \right)^{\nu_i} \quad (10.130)$$

alakban írható. A $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$ összefüggés felhasználásával ebből könnyen felírható a K egyensúlyi állandó. A jelölés egyszerűsítésére a $\Delta_r U_m(0)$ helyébe írjuk be a szokásos $\Delta_r U_0$ rövidítést is. Ezzel az egyensúlyi állandó kifejezése

$$K = \prod_{i=1}^r \left(\frac{q_i^\ominus}{N_A} \right)^{\nu_i} \cdot e^{-\frac{\Delta_r U_0}{RT}} \quad (10.131)$$

Látható, hogy a standard molekuláris partíciós függvények és a zéruspontri energiák ismeretében kiszámíthatjuk kémiai reakciók egyensúlyi állandóját ideális gázok reakcióira.

A kapott összefüggés általánosan is érvényes, ha a q_i^\ominus/N_A hányados helyébe a korrektil kiszámolt Q_i^\ominus moláris partíciós függvényt helyettesítjük be:

$$K = \prod_{i=1}^r (Q_i^\ominus)^{\nu_i} \cdot e^{-\frac{\Delta_r U_0}{RT}} \quad (10.132)$$

$\Delta_r U_0$ ebben az esetben is a reakció zérusponthi energiáját jelenti. Kölcsönható, egymástól nem független molekulák Q_i^\ominus moláris partíciós függvényét pl. molekuladinamikai szimulációk eredményéből lehet meghatározni.

A kémia szempontjából a (10.131), illetve (10.132) egyenletnek kiemelkedő jelentősége van. Nem túl nagy molekulák esetén kvantumkémiai módszerekkel az összes módusra kiszámítható a megfelelő energia, amiből a partíciós függvény előállítható. Nagyobb molekulák esetén spektroszkópiai adatokból nyerhetjük a módusok energiáit, amiknek felhasználásával ugyancsak kiszámíthatjuk az egyensúlyi állandót. A fenti egyenletek alapján ugyancsak kiszámítható ismert egyensúlyi állandóból hasonló szerkezetű reaktánsokra vonatkozó ismeretlen egyensúlyi állandó is. Ebben az esetben a partíciós függvényt fel kell bontani a változatlan és a megváltozott módusok partíciósfüggvény-jarulékaiknak szorzatára, és elegendő a megváltozott tényezők arányának ismerete az ismeretlen egyensúlyi állandó kiszámításához. A (10.131) egyenletnek a reakciókinetikában is nagy jelentősége van; azon alapszik a reakciósebességet leíró átmenetiállapot-elmélet.

Erre a nagy jelentőségre tekintettel felírjuk két konkrét reakció egyensúlyi állandójának statisztikus termodinamikai kifejezését is. Az egyik a *bimolekulás reakció* (egy termékkel):



amelynek egyensúlyi állandója

$$K = \frac{N_A q_C^\ominus}{q_A^\ominus q_B^\ominus} e^{-\frac{\Delta_r U_0}{RT}} \quad (10.134)$$

A másik a *monomolekulás reakció* (egy termékkel):



amelynek egyensúlyi állandója

$$K = \frac{q_B^\ominus}{q_A^\ominus} e^{-\frac{\Delta_r U_0}{RT}} \quad (10.136)$$

Amint látható, ha a számlálóban és a nevezőben a kitevők összege azonos, akkor az N_A Avogadro-állandó nem jelenik meg a képletekben.

11. Egyensúly előtt – a transzportfolyamatok elemei

A 3. fejezetben a termikus egyensúly feltételeinek vizsgálata során megállapítottuk, hogy az egyensúly kialakulásához vezető folyamatban a hő a magasabb hőmérsékletű részrendszerből az alacsonyabb hőmérsékletűbe áramlik egészen addig, amíg a két részrendszer hőmérséklete ki nem egyenlítődik. Ehhez hasonlóan az egyes komponensek a nagyobb kémiai potenciálú helyről az alacsonyabb potenciálú tartomány felé vándorolnak az egyensúly beálltáig, amikor is az egész rendszerben szabadon mozgó részecskék kémiai potenciálja mindenhol azonossá válik. Ez az elv alkalmazható azokra a rendszerekre is, amelyekben az elektromos potenciál nem mindenütt azonos. Ha biztosított az elektromos töltéshordozók szabad átjárása a rendszer részei között, a pozitív töltés a magasabból az alacsonyabb elektromos potenciálú tartományba kerül át. (A negatív töltés ellentétes irányú mozgása egyenértékű ezzel a változással.) Mindezek alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy az intenzív mennyiségek rendszeren belüli különbözősége a hozzájuk tartozó extenzív mennyiségek transzportját váltja ki.

A fenti alapelv általános megfogalmazása érvényes a térben folytonosan változó intenzív tulajdonságokra is. Ebben az esetben az extenzív mennyiség térbeli áramát az ahhoz kapcsolódó intenzív mennyiség *gradiense* okozza. Ha a rendszeren belül valamely intenzív tulajdonság térben folytonosan változik, akkor ott nincs egyensúly, ezért az intenzív változók sem jól definiáltak¹. Amennyiben azonban a gradiens (a rendszer inhomogenitása) nem túlzottan nagy, a rendszer igen közel marad az egyensúlyhoz, és feltételezhetjük, hogy *lokális egyensúly* áll fenn kicsi, de véges ΔV térfogategységekben. Ez a térfogategység elég kicsi ahhoz, hogy egyensúlyt feltételezhessünk a belsejében, de elegendő molekula található benne ahhoz, hogy makroszkopikus térfogatként kezelhessük. Ilyen feltételek teljesülése estén az extenzív tulajdonságok transzportja leírható *lineáris transzportegyenletek* segítségével.

Ezek az egyenletek azon a kísérleti tapasztalaton alapszanak, amely szerint valamely extenzív mennyiségnek egy adott intenzív mennyiség gradiensenek hatására fellépő árama *arányos* az azt létrehozó gradienssel, amit *általános hajtóerőnek* nevezünk. A gradiens vektormennyiség, amelynek komponensei az intenzív változó helykoordináták szerinti parciális deriváltjai. Ha a transzport

¹ Ez alól a szabály alól van kivétel. Ha a rendszer valamilyen potenciáltérben helyezkedik el, egyensúlyban is lehetséges bizonyos intenzív mennyiségek folytonos változása a hely függvényében. Ismeretes pl. a légnyomás változása a tengerszint feletti magassággal. Ebben az esetben egy inhomogén rendszer biztosítja a termodinamikai egyensúlyt a gravitációs térben.

leírását egyetlen dimenzióra korlátozzuk (legyen ez pl. a z irány), akkor a gradiens csak egy derivált:

$$(\text{grad } \psi)_z = \frac{d\psi}{dz} \quad (11.1)$$

Egy X extenzív mennyiség fluxusa (az *általános fluxus*) a következőképpen definiálható:

$$J(X) = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta A} \frac{dX}{dt} \quad (11.2)$$

A fenti kifejezésben a dX/dt derivált az X mennyiség *árama*, amit a ΔA kis felülettel (amelyen át az áram folyik) való osztás változtat felületre vonatkoztatott *áramsűrűséggé*. Ezt az áramsűrűséget nevezzük *fluxusnak*. A definíció értelmében a fluxus felfogható úgy is, mint egy $X(\mathbf{r}, t)$ függvény parciális második deriváltja:

$$J(X) = \frac{\partial^2 X(\mathbf{r}, t)}{\partial t \partial \sigma}, \quad (11.3)$$

ahol \mathbf{r} a helyvektor, t az idő, $\partial \sigma$ pedig az áramlás irányára merőleges végtelen kicsi felületelemet jelenti. Ebből az is következik, hogy skaláris extenzív mennyiségek árama is vektormennyiség. Mivel egydimenziós egyenleteket sokkal egyszerűbb írni, mint háromdimenziósakat, ezért a továbbiakban az egész fejezetben egydimenziós transzportegyenletek szerepelnek. Ennek megfelelően a z irányú fluxus definícióját az alábbiak szerint fogalmazhatjuk meg:

$$J_z(X) = \frac{\partial^2 X(z, t)}{\partial t \partial a}, \quad (11.4)$$

ahol $X(z, t)$ az X extenzív mennyiséget adja meg a z helykoordináta és a t idő függvényében, ∂a pedig a z irányra merőleges végtelen kicsi felületelem.

További korlátozást jelent, hogy csak *vezetési* (konduktív) transzporttal foglalkozunk a fejezetben, így nem tárgyaljuk sem az *áramlásos* (konvektív) transzportfolyamatokat, amelyekben a közeg is elmozdul (hidrodinamikai áramlás formájában), sem a *sugárzásos* (radiatív) transzportfolyamatokat, amelyekben energia áramlik (elektromágneses sugárzás formájában).

Amennyiben a lokális egyensúly feltétele fennáll (a teljes rendszer az egyensúlyhoz közeli állapotban van), a fenti definíciók ismeretében a konduktív transzportot leíró *lineáris vezetési egyenleteket* egy dimenzióban az alábbi általános alakban írhatjuk fel:

$$J_z(X) = \alpha \frac{d\psi}{dz} \quad (11.5)$$

A fenti egyenletben $J_z(X)$ az X mennyiség fluxusa a z irányban, $d\psi/dz$ a ψ intenzív mennyiség gradiense, ami a transzportfolyamatot hajtja, α pedig a megfelelő *vezetési együttható*. A fejezet hátralevő részében röviden foglalkozunk a hővezetést, az elektromos vezetést és a viszkózus folyást

leíró lineáris transzportegyenletekkel. Mivel a kémiai komponensek „vezetése” – a *diffúzió* – a kémiában fontos szerepet játszik, ezért azzal nagyobb részletességgel foglalkozunk.

11.1. A hővezetés, elektromos vezetés és az impulzustranszport leírása

A hőmérsékletgradiens hatására fellépő energiástranszportot *hővezetésnek* nevezzük. Ennek leírása a fentiek értelmében a következő egyenlettel adható meg:

$$J_z(\text{energia}) = -\lambda \frac{dT}{dz} \quad (11.6)$$

Ez az egyenlet a *Fourier törvény*¹ egydimenziós változata, amelyben J_z a z irányú energiafluxus, dT/dz a z irányú hőmérsékletgradiens, λ pedig a *hővezetési együttható*. A negatív előjel az egyenlet jobb oldalán azt fejezi ki, hogy pozitív hőmérsékletgradiens (azaz a pozitív z irányban növekvő hőmérséklet) esetén az energia a negatív z irányba áramlik. Ez megfelel annak, hogy a hő a magasabb hőmérsékletű helyről áramlik az alacsonyabb hőmérsékletű hely felé. A hőáram fluxusának SI mértékegysége $J/(m^2 s)$, a hőmérsékletgradiensé K/m , így a hővezetési együttható egységére $J/(K m s)$ adódik, ami megegyezik a $W/(K m)$ egységgel.

Ha elektromos potenciálgradiens hatására elektromos töltés áramlik, akkor azt *elektromos áramnak* nevezzük. Ezt az áramot az alábbi egyenlettel írhatjuk le:

$$J_z(\text{elektromos töltés}) = -\kappa \frac{d\phi}{dz} \quad (11.7)$$

Ez az egyenlet az *Ohm törvény*² általános, egydimenziós változata, amelyben J_z a z irányú elektromos áramsűrűség, $d\phi/dz$ az elektromos potenciál gradiense ugyanebben az irányban, κ pedig az elektromos vezetési együttható, vagy közkeletűbb nevén a *fajlagos elektromos vezetés*. A mínusz előjel ezúttal is annak felel meg, hogy a (pozitív) elektromos töltések a nagyobb potenciálú helyről áramlanak a kisebb potenciálú hely felé. Az elektromos áramsűrűség SI egysége $C/(m^2 s)$, az elektromos potenciálgradiensé V/m , az elektromos vezetési együttható egysége így $C/(s V m)$, ami megadható $A/(V m)$ vagy S/m alakban is. (Az S egység neve siemens, és megfelel $1 V/A$ -nek.)

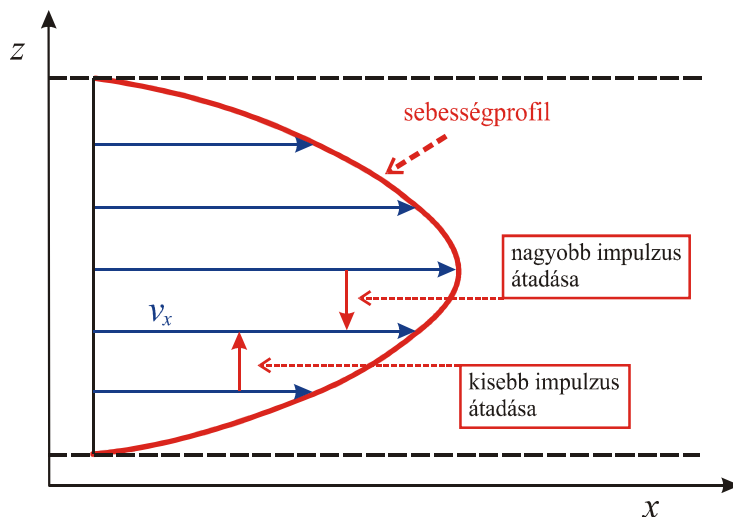
Az Ohm törvénynek egy speciális változatával találkozhatunk általános, illetve középiskolai tanönyvekben. Ez általában $I = U/R$ alakú, amiben a J áramsűrűség helyett az elektromos áram abszolút értéke, I szerepel, U az elektromos vezető két végpontja közti elektromos potenciálkülönbség, R pedig a vezető ellenállása, ami a vezetés reciproka. Folyadékfázisú elektrokémiai

¹ Jean Baptiste Joseph Fourier (1768–1830) francia matematikus és fizikus legismertebb eredménye a konvergens trigonometrikus sorokkal és azok alkalmazásával kapcsolatos, amit a hővezetés általános leírására alkalmazott. (A trigonometrikus sorokat később róla nevezték el Fourier soroknak.)

² Georg Simon Ohm (1789–1854) német fizikus volt. Elektrokémiai áramforrásokat (Volta-oszlopokat) használva kísérletileg kimutatta, hogy elektromos vezetőkön áthaladó áram erőssége arányos a vezető két vége között lévő potenciálkülönbséggel.

rendszerekben is használatosak speciális kifejezések az áramsűrűség leírására, amelyek figyelembe veszik a töltéshordozó részecskék koncentrációját is.

A viszkózus folyás a vezetési transzport érdekes esete. Ha a rendszerben hidrodinamikai áramlás lép fel, akkor az egymással érintkező, különböző sebességgel áramló folyadékrétegek között impulzusátadás történik. Ezt a transzportfolyamatot a 11.1. ábrával szemléltethetjük.



11.1. ábra. Sebességprofil egy cső keresztmetszetében lamináris áramlás esetén. A parabola alakú sebességprofil a vastag folytonos vonal. A pozitív x irányba mutató nyilak a v_x sebességvektorok. A pozitív, illetve a negatív z irányba mutató nyilak a nagyobb, illetve kisebb impulzus J_z fluxusát jelképezik.

Lamináris áramlás esetén (amikor nincsenek turbulenciák a közegben) az áramló közeget tartalmazó cső (az ábrán szaggatott vonal) belsejében a sebességprofil parabola alakú. Ilyenkor a cső falával közvetlenül érintkező réteg sebessége zérus, a cső középvonalában a sebesség maximális, a kettő között pedig a z koordináta mentén a középponttól mért távolság második hatványának megfelelően csökken zérusra a cső faláig. Az áramlás során az egymással érintkező, különböző sebességgel mozgó folyadékrétegek súrlódnak. A súrlódás következtében x irányú impulzus adódik át a sebesség (illetve az azzal járó impulzus) irányára merőlegesen, azaz a z irányban. Az impulzus transzportját ebben az esetben is a (11.5) egyenletnek megfelelően írhatjuk fel az alábbi alakban:

$$J_z(x \text{ irányú impulzus átadása}) = -\eta \frac{dv_x}{dz} \quad (11.8)$$

Ez az egyenlet a *Newton törvény*¹ egydimenziós alakja, amelyben J_z az x irányú impulzus fluxusa a z irány mentén, dv_x/dz az x irányú sebesség gradiense a z irány mentén, az η együttható

¹ A neves angol fizikus, Isaac Newton (1643–1727) folyadékok mechanikájával is foglalkozott. A hidrodinamikai folyás leírására ő alkalmazta először az itt is felírt lineáris transzportegyenlet egy változatát, amit később róla neveztek el. Azokat a folyadékokat, amelyekre ez a törvény érvényes, *newtoni folyadékoknak* nevezzük. (Ezek az összenyomhatatlan folyadékok.)

neve pedig *viszkózitás*.¹ A negatív előjel ezúttal is azt fejezi ki, hogy a pozitív sebesség-gradiens a (nagyobb) impulzus negatív z irányba történő átadást „hajtja” a lassúbb réteg irányába, és megfordítva. Az impulzus fluxusának SI egysége $(\text{kg m/s})/(\text{m}^2 \text{s})$, a sebesség-gradiensé $(\text{m/s})/\text{m}$, így a viszkózitás egységére $\text{kg}/(\text{m s})$ adódik, ami megfelel a $\text{N s}/\text{m}^2$ -nek. Ezt az egységet azonban általában nem szokás alkalmazni, mivel a nem túl viszkózus folyadékok (pl. a víz) viszkózitása ennél az egységnél sokkal kisebb, tipikusan $0.001 \text{ kg}/(\text{m s})$ nagyságrendbe esik. A gyakorlatban helyette használt egységet Poiseulle-ről² nevezték el. $1 \text{ Poise} = 0.1 \text{ kg}/(\text{m s})$, de helyette általában annak századrésze, a centipoise használatos; $1 \text{ cP} = 0.001 \text{ kg}/(\text{m s})$.

A viszkózus folyás másik érdekes tulajdonsága, hogy a transzport során átadott impulzus vektormennyiség, nem pedig skalár, mint a korábban tárgyalt esetekben. Az egydimenziós impulzustranszport esetén ez semmilyen körültekintést nem igényel, mivel a vektornak csak egyik komponense szerepel az egyenletekben. Ha azonban háromdimenziós mozgást leíró transzport-egyenlettel van dolgunk, azt az impulzus vektortermészetének figyelembevételével kell megfogalmazni.

11.2. A diffúziós anyagtranszport leírása

A diffúziós anyagtranszport, vagy egyszerűbb nevén a *diffúzió* kémiai komponensek transzportja azok koncentráció-gradiensének hatására. A tisztán diffúzív anyagtranszport esetén a közeg (oldószer) nem mozog, csak azoknak a komponenseknek a molekulái vándorolnak abban, amelyeknek koncentráció-gradiense zérustól különbözik. Ez a transzportfolyamat a kémiai gyakorlatban fontos szerepet játszik, ezért részletesebben foglalkozunk vele; nem csak a lineáris transzportegyenletet írjuk fel, hanem ebből származtatjuk a diffundáló komponensek koncentráció-jának időbeli alakulását is. Kezdjük a leírást ezúttal is a lineáris transzportegyenlettel.

11.2.1. Fick első törvénye: a diffúziós fluxus

Az i -edik komponens diffúziós fluxusát ezen komponens koncentrációgradiense határozza meg, a (11.5) egyenletben leírtaknak megfelelően:

$$J_z(n_i) = -D_i \frac{dc_i}{dz} \quad (11.9)$$

¹ A viszkózus szó a latin *viscum* származéka, ami a fagyöngyből főzött madárlép késő latin neve. (A madárlép enyvszerű anyag, amit faágra kenve az oda leszálló madarak lába abba beleszagad.) A szó eredetileg a fagyöngy (egy fákon élősködő növény) neve volt, aminek a botanikai elnevezése ma is *viscum album*. Ha a viszkózitás értéke kicsi, akkor a folyadék könnyen folyik (pl. víz), míg egy nagy viszkózitású folyadék (pl. méz) „ragadós”, és igen nehezen folyik.

² Jean Louis Marie Poiseuille (1797–1869) francia orvos és fiziológus volt. Kiváló fizikai és matematikai ismeretekkel rendelkezett, amelyeknek köszönhetően mennyiségi leírást dolgozott ki a vér áramlására erekben. Az általa bevezetett egyenlet newtoni folyadék lamináris áramlását írja le kör keresztmetszetű hengeres csőben. Az egyenlet általánosan alkalmazható csőben történő lamináris áramlás esetén. Manapság használatos neve a Hagen-Poiseuille egyenlet.

Ez az egyenlet *Fick I. törvényének*¹ egydimenziós alakja, amelyben $J_z(n_i)$ az i -edik komponens anyagárama a z irány mentén, dc_i/dz ugyanezen komponens koncentráció-gradiense azonos irányban, D_i pedig a komponens *diffúziós együtthatója*. A negatív előjel ezúttal is azt fejezi ki, hogy pozitív koncentráció-gradiens (azaz a pozitív z irányban növekvő koncentráció) esetén az adott komponens molekulái a negatív z irányba vándorolnak. Ez megfelel annak, hogy a kémiai komponensek a magasabb koncentrációjú helyről áramlanak az alacsonyabb koncentrációjú hely felé. Az anyagfluxus SI mértékegysége mol/(m²s), a koncentrációgradiensé (mol/m³)/m, így a diffúziós együttható egységére m²/s adódik.

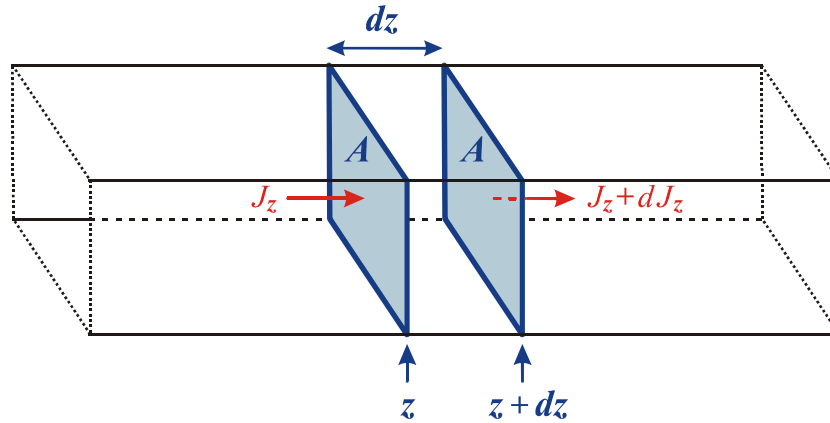
Fontos megemlíteni még azt, hogy a kémiai komponens anyagmennyiségének megfelelő intenzív mennyiség a termodinamikában nem a koncentráció, hanem a *kémiai potenciál*. Ennek megfelelően valójában nem a koncentráció, hanem a kémiai potenciál gradiense a diffúzió hajtóereje. Azonban ha a kémiai potenciál gradiense nem túl nagy (pl. a lokális egyensúly fennállása esetén), akkor az jó közelítéssel arányos a koncentráció gradiensevel. A közelítés érvényességi korlátai miatt azonban nagyobb koncentrációtartomány esetén a D_i diffúziós együttható már függ a koncentrációtól is.

11.2.2. Fick második törvénye: a koncentrációprofil változásának sebessége

A fejezetben eddig tárgyalt transzportfolyamatokban szereplő extenzív mennyiségek mindegyike *megmaradó* mennyiség; az energiára, az elektromos töltésre, az impulzusra, valamint (kémiai reakciók hiányában) az anyagmennyiségre egyránt érvényes egy-egy megmaradási tétel. A megmaradási tételt *anyagmérleg*, vagy másnéven *kontinuitási egyenlet* formájában fogalmazhatjuk meg. A továbbiakban ezt a diffúzió példáján mutatjuk be.

Egy megmaradó mennyiség (esetünkben az i -edik komponens anyagmennyisége) valamely térrészben csak az oda beáramló, illetve az onnan kiáramló mennyiséggel változhat meg. (A diffúzió során az anyagmegmaradás érvényességéhez ki kell zárni kémiai reakciók lehetőségét, amelyek termelhetnek vagy fogyaszthatnak komponenseket.) Ennek az elvnek a felhasználásával kiszámíthatjuk, hogyan változik időben a koncentráció a diffúzió következtében. Az egyszerűbb jelölésmód kedvéért hagyjuk el az i indexet az anyagmérleg felírásakor. Induljunk ki Fick I. törvényéből, használva a 11.2. ábra jelöléseit.

¹ Adolf Eugen Fick (1829–1901) német orvos volt. 1855-ben közölte azt a cikkét, amelyben a diffúzió kvantitatív leírása szerepel. A leírást saját kísérletei alapján dolgozta ki, amelyekben sokat diffundáltatott két tartály között egy csőben.



11.2. ábra. A rendszer kis részletének szemléltetése z irányú diffúzió esetén. Az ábrán két, egyenként A keresztmetszetű, a diffúziós fluxus irányára merőleges felületelemet tüntettünk fel, amelyek között a (végtelen kicsi) távolság dz . A két felületelem közé belépő diffúziós fluxus a z koordinátánál J_z , a közülük kilépő fluxus pedig a $z + dz$ koordinátánál $J_z + dJ_z$.

A két felületelem közötti térrész – a *cella* – térfogata Adz . Jelölje c a (végtelenül vékony) cella belsejében a koncentrációt. Számítsuk ki először a koncentráció megváltozását a cellába belépő diffúziós fluxus hatására. A (11.9) egyenlet alapján a diffundáló komponens *anyagmennyiségének* időbeli megváltozása a cellában a belépő fluxus következtében

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_{be} = J_z A \quad (11.10)$$

Ebből a *koncentráció* megváltozását az Adz térfogattal osztás eredményeként kapjuk:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right)_{be} = \frac{J_z A}{Adz} = \frac{J_z}{dz} \quad (11.11)$$

Hasonlóképpen számíthatjuk a koncentráció megváltozásának sebességét a kimenő fluxus hatására:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right)_{ki} = \frac{-(J_z + dJ_z)A}{Adz} = -\frac{(J_z + dJ_z)}{dz} \quad (11.12)$$

A fenti eredményekből már kiszámítható a koncentrációváltozás sebessége a cellában, kihasználva azt, hogy ez csak a bemenő és a kilépő fluxus hatására változhat:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right) = \left(\frac{dc}{dt} \right)_{be} - \left(\frac{dc}{dt} \right)_{ki} = \frac{J_z - (J_z + dJ_z)}{dz} = -\frac{dJ_z}{dz} \quad (11.13)$$

Helyettesítsük vissza ebbe a dJ_z fluxus kifejezését Fick I. törvényéből:

$$-\frac{dJ_z}{dz} = -\left[\frac{d}{dz} J_z\right] = -\left[\frac{d}{dz} \left(-D \frac{\partial c}{\partial z}\right)\right] = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) \quad (11.14)$$

A két egyenlet összevetéséből felírhatjuk a koncentráció változásának sebességét arra az esetre, ha a változás hajtóereje a koncentrációgradiens:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) \quad (11.15)$$

Ez az egyenlet *Fick II. törvényének* egydimenziós alakja. Az egyenlet könnyen értelmezhető, ha észrevevessük, hogy a jobboldalon szereplő második derivált éppen a z irányú koncentrációprofil *görbülete*. Fick II. törvénye eszerint azt fejezi ki, hogy a koncentrációváltozás sebessége a diffúzió következtében egy adott pontban arányos a koncentrációprofil görbületével, az arányossági tényező pedig megegyezik a Fick I. törvényében is szereplő diffúziós együtthatóval. Ennek pl. az is a következménye, hogy ha a görbület végtelen nagy (pl. amikor két különböző koncentrációjú oldatot hirtelen érintkezésbe hozunk egymással), akkor ebben a pillanatban végtelen nagy lesz a diffúzió sebessége, következésképpen az azonnal „kisimítja” a koncentrációprofil szakadását, ezzel véges sebességre „lassítva” a diffúziót. Minél tovább folytatódik ezután a diffúzió, annál lassúbbá válik, miközben a koncentrációprofil is tovább laposodik.

Fick II. törvényének van egy másik érdekes következménye is. Ha az oldatbeli koncentrációprofil lineáris, akkor a koncentrációváltozás sebessége zérus, mivel az egyenes deriváltja zérus. (Ez annak alapján is könnyen érthető, hogy a cellába belépő és az onnan kilépő fluxus szükségképpen azonos, mivel a koncentrációgradiens a belépésnél ugyanakkora, mint a kilépésnél.)

A (11.15) egy parciális differenciálegyenlet, amelynek megoldásával kiszámíthatjuk az időfüggő koncentrációprofil. Az egyenleten látható, hogy az egy idő szerinti *első deriváltat*, valamint egy hely szerinti *második deriváltat* tartalmaz. Ennek megfelelően a partikuláris megoldáshoz szükség van egy időbeli (kezdeti) feltételre, valamint két térbeli peremfeltételre. Keressünk megoldást az ún. *fél-végtelen* diffúzió esetére, amelynek kezdetén egy oldószerrel töltött cső egyik (zárt) végén egyenletesen „szétkenjük” a diffundáló anyagot egy végtelen vékony rétegben (ami az egydimenziós viselkedést biztosítja), és innen indul a diffúzió a végtelen hosszú csőben. A kezdeti- és peremfeltételek ekkor a következőképpen írhatók fel. A $t = 0$ időpillanatban n_0 mol anyag helyezkedik el a cső végén, a keresztmetszetnek megfelelő A felületen, $z = 0$ koordinátánál az xy síkban. A diffúzió során minden z helykoordinátánál és t időpillanatban fennáll a $0 \leq c < \infty$ feltétel, továbbá az $A \int_V c dz \equiv n_0$ feltétel is. (A \int_V jel a cső egész térfogatára történő integrálást jelenti.) A differenciálegyenlet megoldása a megadott feltételek mellett a következő függvény:

$$c = \frac{n_0}{A\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \quad (11.16)$$

Hasonlítsuk ezt össze egy standard normális eloszlás sűrűségfüggvényével (a Gauss függvényvel):

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}. \quad (11.17)$$

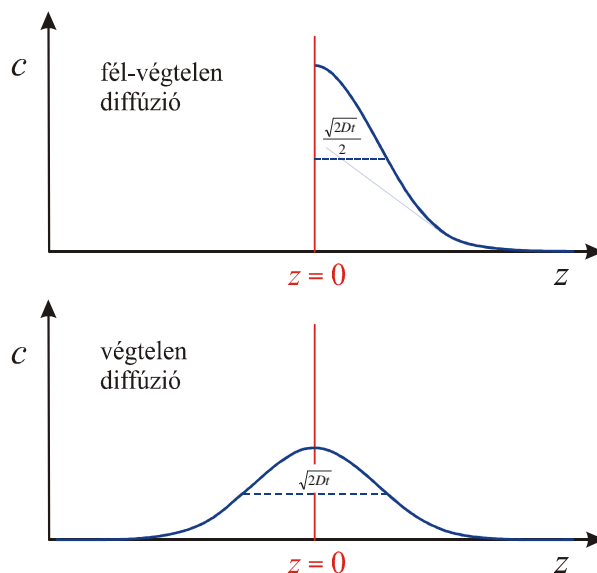
Az összehasonlításból látható, hogy a koncentrácioprofil időfüggő szétterülése (σ) éppen $\sqrt{2Dt}$, aminek ismeretében átírhatjuk a megoldásfüggvényt a következő alakba:

$$c = \frac{n_0}{A/2} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \quad (11.18)$$

A nevezőben szereplő $A/2$ a diffúzió fél-végtelen elrendezését tükrözi vissza. Végtelen diffúzió esetén – amikor az anyag mindkét irányban végtelen kiterjedésű csőben diffundálhat –, hasonló kezdeti- és peremfeltételekkel a megoldás mindössze abban különbözik az előzőtől, hogy az $A/2$ helyébe a nevezőben A kerül. A két koncentrácioprofil vázlatosan a 11.3. ábrán látható. Mindkettő Gauss függvény, amelynek a kiterjedése (a szélessége félmagasságban) időfüggő, $\sqrt{2Dt}$. Mivel a kitevőnek dimenziómentesnek kell lenni, könnyű belátni, hogy a Dt szorzat dimenziója szükségképpen hosszúság-négyzet, így a Gauss függvény kiterjedése – a $2Dt$ négyzetgyöke – hosszúság dimenziójú.

Az egydimenziós végtelen diffúzió (amit *szabad diffúzió* is szokás nevezni) meghatározó szerepe van a kromatográfok működésének leírásában, így a kromatogramok értelmezésében is. Ezekben általában egy vékony csőben áramló oldószerbe pillanatszerűen injektálják be a szétválasztandó elegyet, amely azután szabadon diffundál. Amennyiben az áramlás a csőben lamináris, a komponensek elválasztásán túlmenően a diffúzió lassan kiszélesíti a befecskendezés helyén koncentrálódó anyag koncentrácioprofilját.

A pontszerű forrásból induló két-, illetve háromdimenziós diffúzió megoldásfüggvénye is két-, illetve háromdimenziós Gauss függvény. A kétdimenziós esetet úgy képzelhetjük el, mint egy végtelen hosszú, nagy átmérőjű csőben történő diffúziót, amely a cső középpontjából indul. A háromdimenziós végtelen diffúzió feltételei igen egyszerűek; egy pontban koncentrált anyag diffundál végtelen kiterjedésű oldószerben. Ez utóbbi eset megoldásfüggvénye egy háromdimenziós Gauss függvény, amelynek alakja megegyezik az atomi s elektronok sűrűségét leíró függvényvel azzal a különbséggel, hogy a függvényt jellemző „szétterülés” időfüggő.



11.3. ábra. Egydimenziós fél-végtelen és végtelen diffúzió koncentrációprofilja. A koncentrációprofilok térbeli kiterjedése időfüggő.

11.3. Főeffektusok, kereszt effektusok és csatolt transzport

Eddig csak olyan lineáris transzportegyenletekkel foglalkoztunk, amelyekben adott extenzív mennyiség transzportját a termodinamikailag ahhoz tartozó (konjugált) intenzív változó gradiense idézi elő. Eszerint a termikus energiatranszportot a hőmérsékletgradiens, az elektromos töltés-transzportot az elektromos potenciálgradiens, a kémiai anyagtranszportot pedig a koncentrációgradiens hajtja. A hajtóerőnek ezt a változatát *fő effektusnak* nevezzük, amelyet a *konjugált erő* hajt. Van azonban egy másik lehetőség is transzportfolyamatok előidézésére, amikor a hajtóerő nem a transzportált extenzív mennyiséghez, hanem egy másik extenzív mennyiséghez konjugált intenzív mennyiség gradiense. A hajtóerőnek ezt a változatát *kereszt effektusnak* nevezzük.

A *termodiffúzió* pl. az a folyamat, amelyben hőmérsékletgradiens hatására lép fel diffúzió; a *termoelektromos folyamat* (másnéven *Seebeck effektus*) során a hőmérsékletgradiens idézi elő az elektromos töltés transzportját. A termodiffúzió fordítottját, amikor koncentrációgradiens hatására lép fel hőáram, *Dufour effektusnak* nevezzük, a Seebeck effektus fordítottját pedig – amikor elektromos potenciálgradiens hatására lép fel hőáram – *Peltier effektusnak*.

Kereszt effektusok is leírhatók lineáris vezetési egyenletekkel, amennyiben az adott rendszer az egyensúlyhoz közeli állapotban van abban az értelemben, ahogy a fejezet elején megfogalmaztuk. Ennek megfelelően a fluxusok megadhatók a (11.5)-höz hasonló egyenletekkel, amelyekben a vezetési együtthatókat *kereszt koefficienseknek* nevezzük. A kereszt effektusok következtében fellépő áramok általában sokkal kisebbek, mint a fő effektusok által kiváltott áramok, azonban nem mindig elhanyagolhatók, és sokszor gyakorlati szempontból hasznosak.

Egyik fontos példa erre az izotópok elválasztása termodiffúzióval; ha azok termodiffúziós együtthatója kellő mértékben különbözik, akkor hőmérsékletgradiens hatására különböző sebességgel diffundálnak, így egymástól elválaszthatók. A Peltier effektust gyakran használják nem túl nagy tömegű tárgyak hűtésére pusztán elektromos feszültség fenntartásával.

Érdekes változata a keresztjeffektusoknak az ún. *kotranszport*, amikor egy kémiai komponens koncentrációgradiense egy másik komponens transzportját eredményezi. Ennek két változata lehet. Az egyik az, amikor a transzportot hajtó gradienst biztosító komponens áramával azonos irányba áramlik a kotranszportált komponens is. Ebben az esetben a meghajtó komponenst *szimporternek* nevezzük. Ha a kotranszportált komponens árama a meghajtó komponensével ellenkező irányú, akkor azt *antiporternek* nevezzük. Ezeknek a folyamatoknak nagy jelentőségük van élő sejtek membránjain keresztül történő anyagtranszportban, és tág lehetőséget biztosítanak a biológiai folyamatok szabályozására. Az első felfedezés, amely a kotranszport jelenségének megismeréséhez vezetett, a glukóz nátrium-ionok gradienseinek hatására fellépő transzportja volt.

Fontos megemlíteni még a keresztjeffektusokkal kapcsolatos két fontos alapelvet. *Curie tétele* szerint csak azonos rangú erő és áram között léphet fel keresztjeffektus, egyébként az tiltott. Ez azt jelenti, hogy skalármennyiség áramát csak skalármennyiség gradiense, vektormennyiség áramát csak vektormennyiség gradiense hajthat. *Onsager reciprocitási relációja* szerint egy X_1 extenzív mennyiség áramát hajtó olyan intenzív mennyiség gradiense esetén, amely az X_2 extenzív mennyiséghez konjugált, a vezetési egyenletben szereplő együttható – jelöljük ezt α_{12} -vel – azonos a fordított eset egyenletében szereplő α_{21} együtthatóval. (Természetesen csak a lokális egyensúly feltételének teljesülése esetén.)

Függelék

F1. Többváltozós függvényekre vonatkozó néhány fontos összefüggés

A termodinamika matematikai szempontból tekintve többváltozós függvények differenciáljai és differenciálhányadosai között fennálló összefüggések alkalmazását foglalja magában. Ezen összefüggések közül soknak a termodinamikában kiemelt jelentősége van. Ebben a függelékben összegyűjtöttünk ezekből néhányat, és általában bizonyítás nélkül közöljük őket, alkalmazható „szabályok” formájában. A könyv termodinamikai fejezeteiben nem mindig hivatkozunk a függelék megfelelő helyére, de az adott „szabály” mindig a függelékben említett néven szerepel a szövegben.

F1.1. Többváltozós függvények differenciálása

Tekintsük azt az f kétváltozós függvényt, amely az x_1 és x_2 változóktól függ. Az erre vonatkozó szabályok könnyen általánosíthatók kettőnél több változós függvényekre is, megfogalmazásuk és leírásuk azonban egyszerűbb, ha csak két változót kell szerepeltetni.

Az f függvény *parciális deriváltján*¹ (vagy más néven *parciális differenciálhányadosán*) azt a függvényt értjük, amelyet az egyváltozós függvényeknél megszokott deriválási művelettel kapunk az $f = f(x_1, x_2)$ függvényből, ha annak egyik változóját a deriválás során állandóként kezeljük.

Kétváltozós függvénynek értelemszerűen kettő parciális deriváltja lehet:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \quad (\text{F1.1})$$

A parciális deriválás megkülönböztető jelzésére a ∂ jel szolgál. (Kimondva a ∂ jel is d-nek hangzik: „dé ef per dé iksz egy”, vagy ha hangsúlyozni akarjuk a parciális deriválás tényét, akkor „parciális dé ef per dé iksz egy”.) Mivel a termodinamikában minden olyan függvényt, aminek értékkészlete ugyanaz a mennyiség, ugyanazzal a betűvel jelölünk, ezért nem mindig egyértelmű, hogy éppen melyik függvényről van szó. Az egyértelműséget úgy biztosítjuk, hogy a parciális deriváltat zárójelbe tesszük, és a deriválás műveletében nem szereplő változókat feltüntetjük a zárójel jobb alsó indexeként. Az ennek megfelelő olvasat általában úgy hangzik, hogy „az f függvény x_1 szerinti parciális deriváltja, miközben x_2 állandó”. Felhívjuk a figyelmet arra, hogy ebben a tekintetben az x_2

¹ A *parciális* a latin részleges (*partialis*) szó magyar átírata. A *derivált* származtatott (függvényt) jelent, a latin *derivo* = származtat, levezet szóból ered. A *differenciál* és *differenciálhányados* szavak a latin *differentia* = különbség szóból erednek, végtelenül kis különbséget, illetve végtelenül kicsi különbségek hányadosát jelentik.

állandósága mindössze annyit jelent, hogy az adott változó a *deriválás szempontjából* állandó, hiszen tudjuk, hogy az egyik változó szerinti parciális derivált *mindegyik* változónak függvénye.

A parciális deriváltak segítségével felírható az $f(x_1, x_2)$ függvény *teljes differenciálja*:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2 \quad (\text{F1.2})$$

A df jelenti a függvény megváltozását, miközben az x_1 és x_2 változók (infinitezimális¹) *növekménye* dx_1 és dx_2 . Mivel parciális deriváltak és növekmények segítségével nemcsak egy függvény teljes differenciálja adható meg (a fenti alakban), hanem elvileg tetszőleges növekményeket képezhetünk parciális deriváltak és a megfelelő változók növekményeinek szorzatait összegezve, ezért a *teljes differenciál* (más nevén *egzakt differenciál*) elnevezés azt is jelenti egyúttal, hogy a bal oldali növekményben szereplő mennyiség megadható a jobb oldali parciális deriváltakban szereplő változók egyértelmű függvényeként. Termodinamikai szempontból ez azt jelenti, hogy f állapotfüggvény, amit x_1 és x_2 állapotváltozók egyértelműen meghatároznak.

Az f függvény *második parciális deriváltja* alatt – az egyváltozós függvényekhez hasonló módon – az első derivált parciális deriváltjait értjük. Ezekből több van, mint első parciális deriváltból, hiszen az egyik változó szerinti (első) parciális deriváltat ugyanazon változó, de más változók szerint is deriválhatunk még egyszer. (Kétváltozós esetben természetesen csak két lehetőség van; vagy ugyanaz a változó, vagy a másik.) Jelöljük a továbbiakban az első parciális deriváltakat a következőképpen:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} = g_1 \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} = g_2 \quad (\text{F1.3})$$

Ennek alapján a „tisztá” második parciális deriváltakat a következőképpen írhatjuk fel:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} \right)_{x_2} = \left(\frac{\partial g_1}{\partial x_1} \right)_{x_2}, \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_2} \right)_{x_1}, \quad (\text{F1.4})$$

a „vegyes” második parciális deriváltakat pedig az alábbiak szerint:

$$\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} \right) = \left(\frac{\partial g_1}{\partial x_2} \right)_{x_1}, \quad \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} \right) = \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_1} \right)_{x_2} \quad (\text{F1.5})$$

A $\partial/\partial x_2$ az x_2 szerinti deriválás műveletét jelenti, ezért *differenciáloperátornak* nevezzük. A mögéje írt függvényre nézve jelenti a deriválás műveletét. (Esetünkben lehet *parciális differenciáloperátornak* is nevezni.) A $(\partial^2 f / \partial x_1^2)_{x_2}$ kifejezést „dé kettő ef per dé iksz egy kettő” szerint

¹ Az *infinitezimális* szó végtelen kicsit jelent, a latin *infinitus* = végtelen, meghatározatlan melléknév származéka.

olvassuk, mivel nem a differenciáloperátorok szorzatát („négyzet”), hanem egymás utáni alkalmazását jelenti.

Többváltozós függvények második parciális deriváltjaira érvényes Young tétele, amely szerint a vegyes második parciális deriváltak azonosak, függetlenül a deriválás sorrendjétől:¹

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}\right) \quad (\text{F1.6})$$

A második deriváltak segítségével felírhatjuk az $f(x, y)$ függvény másodrendű differenciálját:

$$d^2 f = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}\right)_{x_2} (dx_1)^2 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}\right)_{x_1} (dx_2)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}\right) dx_1 dx_2 \quad (\text{F1.7})$$

A fenti kifejezésben kihasználtuk a vegyes második parciális deriváltak azonosságát. Írjuk át az (F1.6) egyenletet az (F1.3) egyenletnek megfelelő jelölések szerint:

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_1}\right)_{x_2} \quad (\text{F1.8})$$

A vegyes második parciális deriváltak azonosságát kimondó tételre a termodinamikában nem Young tételeként hivatkoznak. A fenti alakjában felírva külön néven, *Maxwell relációként*. A két változóról több változóra történő általánosítás megkönnyítésére megadjuk a megfelelő Maxwell relációkat és a másodrendű differenciált három változó esetén a $h(x_1, x_2, x_3)$ függvényre vonatkoztatva. A Maxwell relációkban az alábbi deriváltak szerepelnek:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3} = g_1, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3} = g_2 \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial x_3}\right)_{x_1, x_2} = g_3 \quad (\text{F1.9})$$

A lehetséges Maxwell relációk második deriváltakkal felírva:

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_2 \partial x_1}\right)_{x_3} = \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1 \partial x_2}\right)_{x_3}, \quad \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_3 \partial x_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1 \partial x_3}\right)_{x_2}, \quad \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_2 \partial x_3}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_3 \partial x_2}\right)_{x_1} \quad (\text{F1.10})$$

Ezeket átírhatjuk a megfelelő első deriváltak behelyettesítésével az alábbi alakba (szűkebb értelemben ezeket nevezzük Maxwell relációknak):

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3}, \quad \left(\frac{\partial g_1}{\partial x_3}\right)_{x_1, x_2} = \left(\frac{\partial g_3}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3}, \quad \left(\frac{\partial g_3}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_3}\right)_{x_1, x_2} \quad (\text{F1.11})$$

A $h(x_1, x_2, x_3)$ háromváltozós függvény másodrendű differenciálja

¹ A második vegyes parciális deriváltak felírhatók egy mátrix alakjában, amit *Hesse mátrixnak* nevezünk, a német matematikus, Ludwig Otto Hesse (1811–1874) tiszteletére. A Young tétel értelmében a Hesse mátrix szimmetrikus.

$$d^2h = \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1^2} \right)_{x_2, x_3} (dx_1)^2 + \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_2^2} \right)_{x_1, x_3} (dx_2)^2 + \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_3^2} \right)_{x_1, x_2} (dx_3)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_{x_3} dx_1 dx_2 + 2 \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1 \partial x_3} \right)_{x_2} dx_1 dx_3 + 2 \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_2 \partial x_3} \right)_{x_1} dx_2 dx_3 \quad (\text{F1.12})$$

F1.2. Összetett függvények differenciálása

Legyenek az előbbi $f(x_1, x_2)$ függvény változói egy harmadik változó, u függvényei. Az F1.2 teljes differenciálban szereplő dx_1 és dx_2 . növekményeket ekkor felírhatjuk

$$dx_1 = \frac{dx_1}{du} du \quad \text{és} \quad dx_2 = \frac{dx_2}{du} du \quad (\text{F1.13})$$

alakban. Behelyettesítve ezt a teljes differenciál (F1.2) kifejezésébe, a

$$df = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} \frac{dx_1}{du} + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \frac{dx_2}{du} \right] du \quad (\text{F1.14})$$

eredményt kapjuk, amit

$$\frac{df}{du} = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} \frac{dx_1}{du} + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \frac{dx_2}{du} \quad (\text{F1.15})$$

alakban is írhatunk. Ez az ismert *lányszabály* többváltozós függvények differenciálására vonatkozó alkalmazása.

Összetett függvények differenciálásával kapcsolatos függvények összegének (különbségének), szorzatának, illetve hányadosának differenciálási szabálya is. Egy f és egy h függvény példáján a megfelelő leegyszerűsített összefüggéseket az alábbi alakban írhatjuk:

$$d(f + h) = df + dh \quad (\text{F1.16})$$

$$d(fh) = fdh + hdf \quad (\text{F1.17})$$

$$d\left(\frac{f}{h}\right) = \frac{hdf - fdh}{h^2} \quad (\text{F1.18})$$

F1.3. Implicit függvények differenciálása

Tekintsük az $F(x, y, z) = 0$ egyenlettel megadott implicit függvényt, valamint a w változót, amely előállítható az x, y, z változók közül bármely kettő függvényeként. (A termodinamikában ez azt jelenti, hogy x, y, z és w állapotváltozók, az F implicit függvényből kifejezhető x, y és z is explicit alakban, és a „rendszer”, amelynek állapotát ezek leírják, 2 szabadsági fokkal rendelkezik.)

A *parciális deriváltakra vonatkozó lányszabálynak* nevezhetjük az alábbi összefüggést:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z \quad (\text{F1.19})$$

Ennek a láncszabálynak a segítségével egy adott függvény parciális deriváltját két másik függvény parciális deriváltjának ismeretében ki tudjuk számítani, ha azok változói megfelelnek a fenti összefüggésnek.

Inverz függvények deriváltjára érvényes az alábbi összefüggés:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (\text{F1.20})$$

Egyik *változó cseréjekor* egy másikra alkalmazható a következő azonosság, amelyben példaképpen a w változót cseréljük z -re:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \quad (\text{F1.21})$$

Gyakran hasznosan alkalmazható a *hármasszorzatnak* vagy *ciklikus szabálynak* is nevezhető összefüggés:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (\text{F1.22})$$

Ebben az összefüggésben a három deriváltban a nevezőben, a számlálóban és a zárójelen kívül megjelenő változók az x - y - z sorrendből származó *ciklikus permutációt* alkotnak, amelyben a sorrend megmarad, csak a változók szerepe permutálódik ciklikusan. Az összefüggést pl. akkor használhatjuk, ha az állandóan tartott változót (ami a zárójelen kívül van) be akarjuk vinni a deriváltba, közben más változókat tartva állandóként. A z változónak a deriváltba beviteléhez megfelelő kifejezést pl. az alábbi átrendezésekkel kaphatjuk:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \quad \text{vagy} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \quad (\text{F1.23})$$

Megjegyezni azonban egyszerűbb a ciklikus permutációkat tartalmazó hármasszorzatot, amelynek eredménye -1 .

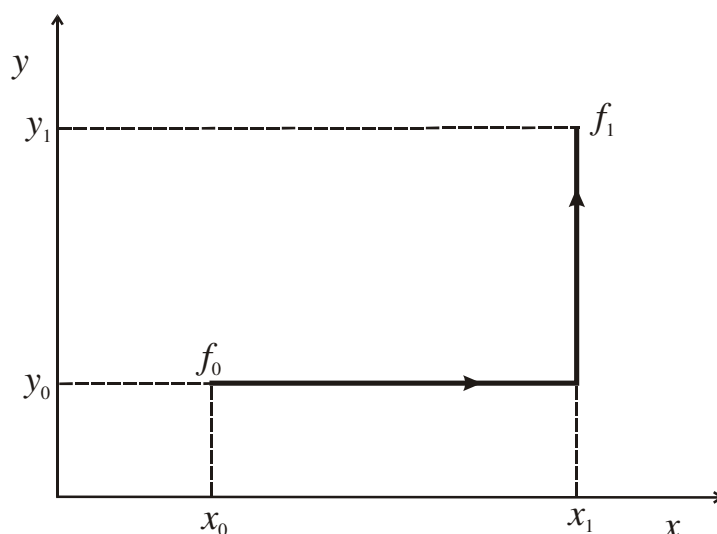
F1.4. Többváltozós függvények integrálása

Az $f(x, y)$ függvény teljes differenciálját írjuk fel a következő alakban:

$$df = \left(\frac{df}{dx}\right)_y dx + \left(\frac{df}{dy}\right)_x dy = g_1 dx + g_2 dy \quad (\text{F1.24})$$

Ezt a kifejezést többféleképpen is integrálhatjuk. A termodinamikában szokásos az egyszerű kényszerfeltételek alkalmazása. Ennek megfelelően először állandó y mellett, azaz a $dy = 0$ feltétel alkalmazásával integrálhatunk, ami csak az első tagot érinti. Ennek az integrálásnak az elvégzése után folytathatjuk az integrálást a második taggal, ezúttal az állandó x , azaz a $dx = 0$ feltétel alkalmazásával. Az eljárást összefoglalhatjuk az alábbiak szerint:

$$\Delta_0^1 f = f_1(x_1, y_1) - f_0(x_0, y_0) = \int_{x_0, y_0}^{x_1, y_1} df = \int_{x_0, y_0}^{x_1, y_0} g_1 dx + \int_{x_1, y_0}^{x_1, y_1} g_2 dy \quad (\text{F1.25})$$



F1.1. ábra. Kétféle változós függvény integrálása először az egyik, majd a másik változó szerint.

Az $f(x, y)$ állapotfüggvények integrálására érvényes az alábbi – a termodinamikában is hasznosan alkalmazható – összefüggés:

$$\oint df = \oint (g_1 dx + g_2 dy) \equiv 0 \quad (\text{F1.26})$$

A \oint jel (olvasva: *körintegrál*) a zárt görbe mentén történő integrálást jelenti. Hogy ennek értéke zérus, az azt jelenti, hogy ha egy folyamat során a rendszer állapota visszatér a kiindulási állapotba (ezt nevezzük körfolyamatnak), akkor az állapotfüggvények megváltozása eközben zérus. (Tulajdonképpen ebből következik az (F1.25) egyenlet szerint elvégezhető integrálás is.)

F1.5. Homogén elsőfokú függvényekre vonatkozó Euler egyenlet

Homogén n -ed fokúknak nevezzük azokat a függvényeket, amelyeknek értéke változóiknak egy λ szorzóval történő transzformációjának hatására az

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_r) \quad (\text{F1.27})$$

összefüggés szerint λ^n -szeresére változik.

Deriváljuk az egyenlet mindkét oldalát λ szerint. A jobb oldalon az $f(x_1, x_2, \dots, x_r)$ nem függ λ -tól, ezért a deriválás eredménye $n\lambda^{n-1}f$. A bal oldalon a deriválást a láncszabály szerint elvégezve össze kell adni minden x_i változóra a

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r)}{\partial(\lambda x_i)} \frac{\partial(\lambda x_i)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial f}{\partial(\lambda x_i)} \right)_{x_j \neq i} x_i \quad (\text{F1.28})$$

deriváltakat. Az eredmény minden λ -ra igaz, ezért igaz $\lambda = 1$ -re is, amit behelyettesítve a következő eredményt kapjuk:

$$n f(x_1, x_2, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} x_i \quad (\text{F1.29})$$

A fenti összefüggést nevezzük Euler egyenletnek. Ha $f(x_1, x_2, \dots, x_r)$ *homogén elsőfokú* függvénye az x_1, x_2, \dots, x_r változóknak, akkor ez az alábbi alakba írható

$$f(x_1, x_2, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} x_i, \quad (\text{F1.30})$$

amelyet a termodinamikában gyakran alkalmazunk.

Megjegyezzük, hogy a fenti egyenletet úgy is megkaphatjuk, ha a

$$d f(x_1, x_2, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} dx_i \quad (\text{F1.31})$$

teljes differenciálba beírjuk a homogén elsőfokú tulajdonságnak megfelelően az $(1 + dv):1$ arányban megnövelt változók növekménye $(x_i dv)$ függvényében az f növekményét:

$$d f(x_1, x_2, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} x_i dv, \quad (\text{F1.32})$$

majd ezt integráljuk $v = 0$ -tól 1-ig. Ez utóbbi származtatásból az is jól látszik, hogy ha a változók között lenne olyan is, amelynek az f homogén nulladrendű függvénye, az zérus növekménnyel járulna hozzá df -hez, így egyszerűen kimaradna az összegzésből.

F2. Extenzív változók cseréje intenzív változóra. A Legendre transzformáció

Az energiajellegű termodinamikai potenciálfüggvények összefoglalásakor a 4.4. alfejezetben említettük, hogy azok az $U(S, V, \mathbf{n})$ függvényből *részleges Legendre transzformációval* állíthatók elő, amelynek során az $S, V, n_1, n_2, \dots, n_K$ független változók közül egyet vagy kettőt a megfelelő változó deriváltjára cserélünk le. Ebben a függelékben először a Legendre transzformáció tisztán matematikai leírását mutatjuk be, majd bemutatjuk az $S(U, V, \mathbf{n})$ entrópiafüggvényből Legendre transzformációval képezhető fontosabb entrópiajellegű potenciálfüggvényeket.

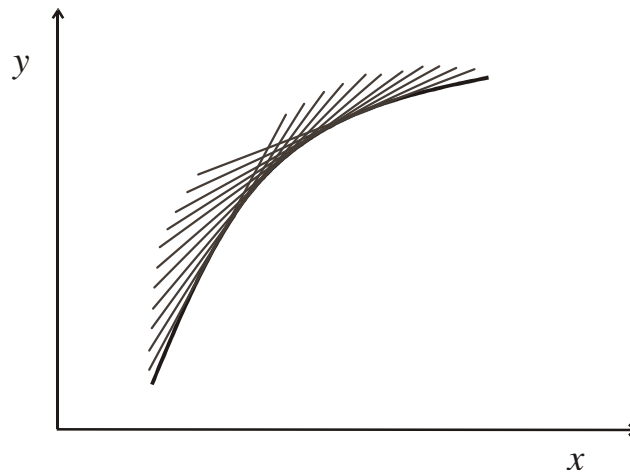
F2.1. A Legendre transzformáció

Az egyszerűség kedvéért tekintsük az $y = f(x)$ egyváltozós függvényt, és jelöljük annak x szerinti differenciálhányadosát m -mel:

$$\frac{dy}{dx} = f'(x) = m \quad (\text{F2.1})$$

Célunk az, hogy az $f(x)$ függvény helyett egy vele egyenértékű $g(m)$ függvényt állítsunk elő, amelyből kiszámítható az eredeti $y = f(x)$ függvény is. Világos, hogy erre a célra nem megfelelő az $y = h(m)$ függvény, hiszen az egyenlet, amely ezt a függvényt leírja, az y -ra vonatkozó *differenciálegyenlet*, amelyet megoldva az $y = f(x)$ függvény csak egy additív integrációs állandóval együtt adható meg, aminek értéke tetszőleges lehet. Az egyértelmű transzformációhoz pl. az a geometriai felismerés vezethet, hogy a deriváltak a függvény képének (egyváltozós függvényünk esetén a kétdimenziós görbének) érintői. Minden érintő meghatározza a függvény egy pontját, az összes érintő pedig a függvény összes pontját meghatározza, amint azt az F2.1. ábra szemlélteti.

A megfelelő transzformációt az érintő egyeneseket leíró egyenlet alapján remélhetjük előállítani; az $y = f(x)$ függvénynek megfelelő (x, y) összetartozó pontokat az érintőket meghatározó két paraméter, az m meredekség és az a tengelymetszet segítségével megadni. Ezzel a módszerrel az $y = f(x)$ függvény helyett az $a = g(m)$ függvény segítségével határozzuk meg a görbét, így elérjük eredeti célunkat, az x változó lecserélését az m deriváltra, a kapott $g(m)$ függvény pedig egyértelműen meghatározza az eredeti függvényt. A Legendre transzformáció pontosan az, amely az $y = f(x)$ függvényből előállítja az $a = g(m)$ függvényt.



F2.1. ábra. az $y = f(x)$ függvény érintőinek burkológörbéje kirajzolja a függvényt.

A transzformáció analitikus geometriai formalizálása az egyenes egyenletének felhasználásával történhet. Az érintő átmegy az (x, y) ponton, meredeksége m , tengelymetszete pedig a . Az egy ponton átmenő egyenes egyenlete alapján az m meredekségre felírhatjuk az alábbi egyenletet:

$$m = \frac{y - a}{x - 0}, \quad (\text{F2.2})$$

amiből kifejezhető a keresett összefüggés:

$$a = y - mx \quad (\text{F2.3})$$

Az eredeti

$$y = f(x) \quad (\text{F2.4})$$

és annak x szerinti deriváltja,

$$m = f'(x) \quad (\text{F2.5})$$

ismeretében megadható a transzformált függvény explicit alakja is:

$$a = g(m) \quad (\text{F2.6})$$

A g függvényt nevezzük az f függvény Legendre transzformáltjának.

A fenti egyenletek alapján a $g' = da/dm$ derivált is könnyen meghatározható. Az (F2.3) egyenlet alapján írjuk fel az abban szereplő különbség és szorzat differenciálját, majd helyettesítsük be abba a $dy = m dx$ összefüggést:

$$da = dy - m dx - x dm = -x dm \quad (\text{F2.7})$$

A $da = -x dm$ összefüggés alapján világos, hogy a keresett derivált

$$\frac{da}{dm} = -x \quad (\text{F2.8})$$

Összefoglalva a következőket mondhatjuk. Ha az $y(x)$ függvény helyett egy olyan függvényt akarunk bevezetni, amelynek változója nem az x , hanem m , az y -nak x szerinti deriváltja, és amelynek ismeretében az $y(x)$ függvény egyértelműen meghatározható, akkor a következőképpen járhatunk el. A keresett függvény $a = y - mx$, amely az m -nek függvénye, és annak m szerinti deriváltja éppen $-x$. Belőle az eredeti $y(x)$ függvény inverz transzformációval állítható elő, az $y = a + mx$ összefüggés alapján. (Ezeket a „szabályokat” fogalmazzuk meg a 4.4. alfejezetben.)

Többváltozós függvények esetében is hasonló módon járhatunk el, ha egyetlen változó szerint végezzük a Legendre transzformációt; ebben az esetben a többi változót a transzformáció nem érinti. Ha két változó szerint transzformálunk, akkor azt nem egyetlen változó szerinti kétdimenziós metszetben, hanem két változó szerinti háromdimenziós altérben kell elvégezni. Ebben az altérben a függvény „metszete” egy összefüggő háromdimenziós felület, a két változó szerinti parciális deriváltak pedig érintősíkokat határoznak meg. Az érintősíkokra felírható feltételi egyenletek alapján az egydimenziós esethez hasonló módon meghatározhatjuk a transzformált függvényt és annak deriváltjait is. Az eljárás kiterjeszhető akár az összes változóra is. Amennyiben egy függvénynek nem minden változója szerint végezzük el a Legendre transzformációt, akkor azt *részleges Legendre transzformációnak* nevezzük. Ezt alkalmaztuk akkor is, amikor az $U(S, V, \mathbf{n})$ függvényből előállítottuk az S szerinti transzformációval az $F(T, V, \mathbf{n})$, a V szerinti transzformációval a $H(S, P, \mathbf{n})$, az S és V szerinti transzformációval pedig a $G(T, P, \mathbf{n})$ függvényt.

F2.1. Az entrópiafüggvény Legendre transzformációja

Az $U(S, V, \mathbf{n})$ függvény részleges Legendre transzformációjával előállítható energiajellegetű potenciálfüggvényeket Gibbs vezette be a termodinamikába 1875-ben. Hat évvel korábban, 1869-ben azonban Massieu¹ az $S(U, V, \mathbf{n})$ függvény részleges Legendre transzformációjával előállítható entrópiajellegetű potenciálfüggvények alkalmazását javasolta bizonyos termodinamikai problémák egyszerű megoldására (F. Massieu, *Comptes rendus*, **69**, 858. oldal, 1869). Amint a két változó szerinti energia-transzformált neve azóta Gibbs függvény formájában is elterjedt, az U változó szerinti entrópia-transzformált elterjedt neve ma is *Massieu függvény*. Az U és V szerinti transzformáltat Planck használta gyakran statisztikus termodinamikai munkáiban, ezért *Planck függvény* néven is említik. (Szokás azonban mindkét függvényt gyűjtőnéven Massieu függvényekként emlegetni.)

A transzformációkat az $S(U, V, \mathbf{n})$ függvényből annak U és V szerinti parciális deriváltjai ($1/T$, illetve P/T) felhasználásával az alábbiak szerint végezhetjük el. A V szerinti transzformációval az

$$X = S - \frac{P}{T}V \quad (\text{F2.9})$$

¹ François Jacques Dominique Massieu (1832-1896) francia matematikus és fizikus.

függvény állítható elő, amelyet $X = X(U, P/T, \mathbf{n})$ alakban megadva fundamentális egyenletet kapunk. Az X függvény teljes differenciálja

$$dX = \frac{1}{T} dU - Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (\text{F2.10})$$

Az X függvény nem fejezhető ki egyszerűen az energiajellegű potenciálfüggvényekkel, és a termodinamikai gyakorlatban sem használatos, ezért külön neve sincsen. (Nem is illeszkedik semmilyen gyakorlatban érdekes körülményhez, hiszen olyan tartályt feltételez, amelyben a P/T állandó, miközben az $1/T$ változhat, ami nem egykönnyen megvalósítható.)

Az U szerinti transzformációval a

$$J = S - \frac{1}{T} U \quad (\text{F2.11})$$

Massieu függvény állítható elő, amelyet $J = J(1/T, V, \mathbf{n})$ alakban megadva fundamentális egyenletet kapunk. A Massieu függvény teljes differenciálja

$$dJ = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (\text{F2.12})$$

A J függvény kifejezhető az F szabadenergia segítségével:

$$J = S - \frac{U}{T} = -\frac{F}{T} \quad (\text{F2.13})$$

A J függvényt ezért szokás $J = J(T, V, \mathbf{n})$ alakban is megadni. Ennek teljes differenciálja a fenti egyenlet alapján képezhető a

$$dJ = dS - \frac{TdU - UdT}{T^2} \quad (\text{F2.14})$$

kifejezésbe az entrópiafüggvény (2.26) teljes differenciáljának behelyettesítésével:

$$dJ = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} dn_i - \frac{1}{T} dU + \frac{U}{T^2} dT \quad (\text{F2.15})$$

Ebből az egymást zérusra kiegészítő tagok elhagyása után átrendezéssel kapjuk a $J = J(T, V, \mathbf{n})$ függvény teljes differenciálját:

$$dJ = \frac{U}{T^2} dT + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (\text{F2.16})$$

A fenti eredményből következik, hogy a J függvény T szerinti parciális deriváltja U/T^2 , amit szokás

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_{V, \mathbf{n}} = -\frac{U}{T^2} \quad (\text{F2.17})$$

alakban is felírni.

Az U és V szerinti transzformációval az

$$Y = S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V \quad (\text{F2.18})$$

Planck függvény állítható elő, amelyet $Y = Y(1/T, P/T, \mathbf{n})$ alakban megadva fundamentális egyenletet kapunk. A Planck függvény teljes differenciálja

$$dY = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) - Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (\text{F2.19})$$

Az Y függvény kifejezhető a G szabadentalpia segítségével:

$$Y = S - \frac{U}{T} - \frac{PV}{T} = -\frac{G}{T}, \quad (\text{F2.20})$$

szokás ezért azt $Y = Y(T, P, \mathbf{n})$ alakban is megadni. Ennek teljes differenciálja a fenti egyenlet alapján a

$$dY = dS - \frac{TdU - UdT}{T^2} - \frac{T(PdV + VdP) - PVdT}{T^2} \quad (\text{F2.21})$$

kifejezésbe az entrópiafüggvény (2.26) teljes differenciáljának behelyettesítésével nyerhető az egymást zérusra kiegészítő tagok elhagyása, valamint az $U - PV$ helyébe a H beírása után:

$$dY = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dP - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (\text{F2.22})$$

A fenti eredményből az is következik, hogy a Planck függvény T szerinti parciális deriváltja H/T^2 , amit szokás

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_{P, \mathbf{n}} = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{F2.23})$$

alakban is felírni. Az (F2.23) összefüggésnek külön neve is van; ez a *Gibbs-Helmholtz egyenlet*. (A nagyon hasonló (F2.17) egyenletet is szokás Gibbs-Helmholtz egyenletnek nevezni, de ezzel a kémiai gyakorlatban ritkábban találkozunk.)

F3. A klasszikus termodinamika főtételei

A „klasszikus” szó ebben az esetben azt jelenti, hogy a tudományterület első, a kezdeteket jelentő megfogalmazásáról van szó. Amint a bevezetésben már említettük, a termodinamika a hőnek munkává alakítása körüli gyakorlati problémák megoldásának elméleti megközelítése során alakult ki még a 19. század közepén. A gőzgépet már a 18. században is használták, tökéletesített változatai közül pedig a gőzturbinák manapság is használatosak hőerőművekben és atomerőművekben egyaránt. A gőzgépeket kezdetben gépszerelők építették tapasztalati alapon, megfelelő elméleti háttér nélkül. Tökéletesítésük meghatározó lépését James Watt¹ tette meg, aki a mechanikai szerkezetek fejlesztése során már az 1760-as években felhívta a figyelmet a hőtechnikai fejlesztésekhez szükséges elméleti háttér szükségességére.

Az első valóban nagyhatású tanulmányt Sadi Carnot írta a gőzgépek hőtechnikai elméletéről, ami 1824-ben jelent meg (ld. 5.2. alfejezet), de több mint 20 évig nem került be a tudományos köztudatba. Az elmélet fejlődésének igen nagy lökést adott James Joule munkássága (ld. 5.4.3. alfejezet), aki gondos mérésorozattal igazolta, hogy a hő mennyisége „egyenértékű” meghatározott munkamennyiséggel. Ezt követően egyre többen foglalkoztak a termodinamika elméletével, végül annak átfogó összefoglalását elsőként Rudolf Clausius 1867-ben, majd még általánosabb értelmezésben Henri Poincaré² 1892-ben írta le. A 20. század elején többen átfogalmazták az elméleti alapokat, amelynek következményeként pl. a 2. főtételnek tíznél is több egyenértékű megfogalmazása ismeretes.

A klasszikus termodinamika máig magán hordozza a történeti kialakulás nyomait. A fizikában megszokott mennyiségeket és összefüggéseket szorosán a hőerőgépekkel kapcsolatos kísérleti tapasztalatok „nyelvén” fogalmazza meg. Ehhez még az is hozzátartozik, hogy az atomelmélet és az ahhoz kapcsolódó mikroszkopikus szemléletű statisztikus fizika a klasszikus termodinamika kialakulásának idején nem volt sikeres, ezért a „hő” önálló szubsztanciaként szerepel. Ez azt jelenti, hogy a hőről mint súlytalan „folyadékról” szólnak a főtételek, ami egyik testből átáramolhat egy másikba. (Erről árulkodnak pl. máig használatos hőkapacitás és hővezetés szavaink is.) A továbbiakban a klasszikus termodinamikának egy olyan vázát ismertetjük, amely figyelembe veszi a háttérben meghúzódó matematikailag pontos felépítést, de hűen visszatükrözi a főtételek jelentését.

¹ James Watt (1736-1819) skót mérnök 1757-ben a Glasgow-i Egyetemhez tartozó üzemet nyitott, ahol 1763-tól a gőzgép tökéletesítésén dolgozott. Ő fejlesztette ki a gőzgépek több mint száz éven keresztül használt változatát.

² Jules Henri Poincaré (1852-1912) francia matematikus és elméleti fizikus. Fizikai tevékenysége elsősorban a relativitáselmülethez kapcsolódott, de foglalkozott termodinamikával és kvantummechanikával is.

Az ismertetés során nem térünk ki minden részletre; ahol lehet, visszautalunk az axiomatikus felépítés ismertetése során leírtakra.

F3.1. A nulladik főtétel és a termikus egyensúly

A klasszikus termodinamika alapvető törvényeit magyarul *főtételeknek* nevezzük, ami a német *Hauptsatz* szó fordítása. Angolul ezeket „law”, azaz törvény néven emlegetik, de ez nem terjedt el a magyar nyelvben. A főtételek számozásának sorrendje nem azok felismerése, illetve az alaptörvények közé történt beillesztése szerint történt. Először a második főtételt ismerték fel (Carnot, 1824), majd az elsőt (Joule, 1847), azután a harmadikat (Nernst¹, 1907, illetve Planck², 1911), végül a főtételek teljessége megkívánta egy negyedik alaptörvény megfogalmazását, amit alapvető jelentőségére tekintettel *nulladik* főtételnek neveztek. Ez az a főtétel, amelyik a rendszer és az egyensúly fogalmát tisztázza.

A termodinamika kialakulása során csak lassan vált világossá, hogy az tulajdonképpen csak egyensúlyi rendszerekre érvényes, így eleinte magának a (termodinamikai) rendszernek a definiálásával sem foglalkoztak. Hallgatólagosan megkülönböztettek elszigetelt, adiabatikus, zárt és nyílt rendszereket. Az elméleti megfontolások alapját az elszigetelt, illetve a zárt adiabatikus rendszerek képezték. Ennek a hiányzó definíciónak tudható be több egyszerűsítő tankönyvnek az a meghatározása, hogy a (termodinamikai) rendszer „a világ minket érdeklő része”, a világ többi része pedig a *környezet*. A klasszikus termodinamikában általában úgy jelenik meg az egyensúly, hogy sok összefüggésben \leq vagy \geq jel szerepel, amiből az egyenlőség az egyensúlyra, illetve kvázisztatikus változásra vonatkozik, az egyenlőtlenség pedig a nem egyensúlyi változásokra.

A termodinamika kialakulása előtt már pontosan ismertek voltak a mechanikai mennyiségek (energia, munka, nyomás, kompresszibilitás), a geometriai mennyiségek (térfogat, felület), valamint az elektromos, mágneses és gravitációs kölcsönhatásokkal kapcsolatos mennyiségek. Az is ismert volt, hogy egyszerű, zárt rendszerek állapotát két változóval, a nyomással és a térfogattal meg lehet határozni. (Az egyszerű rendszert itt abban az értelemben használjuk, mint a 2.1. alfejezetben, az 1. axióma kapcsán – azaz környezetével csak hőt és térfogati munkát cserélhet. A zártság is azt jelenti, hogy a kémiai összetétel nem változhat.) A feladat ezek alapján a hővel kapcsolatos mennyiségek meghatározása volt.

A **nulladik főtétel** megfogalmazása pontosan ezt tükrözi: kimondja a *termikus egyensúly* létezését, és meghatározza az azzal kapcsolatos intenzív mennyiséget, a hőmérsékletet. A főtétel

¹ Walter Hermann Nernst (1864-1941) német fizikus és kémikus. Nevét az elektródpotenciált megadó összefüggés mellett a termodinamika harmadik főtétele is őrzi, amelynek segítségével kiszámítható kémiai reakciók egyensúlyi állandója. Ez utóbbi eredményéért kapta a kémiai Nobel-díjat 1920-ban.

² Max Planck (1858-1947) német fizikus, aki a termodinamika második főtételéről írta doktori dolgozatát. A feketetest-sugárzás törvényszerűségének felismerésével a kvantumelmélet elindítója. Kvantummechanikai alapon megmagyarázta az entrópia zérus értékét 0 K hőmérsékleten.

szerint az (egyensúlyi) termodinamikai rendszerek termikus állapotuk szerint *sorba rendezhetők*. Ha a rendezés során két rendszer sorrendje nem állapítható meg – azaz azonos helyre kerülnek –, akkor azok *hőmérséklete* azonos, köztük *termikus egyensúly* van, ami eszerint *tranzitív*. A tranzitivitás a rendezhetőség következménye: ha A és B rendszer egyensúlyban van egymással, valamint A és C is egyensúlyban van egymással, akkor mindháromnak ugyanazon a helyen kell lennie a sorban, így B-nek C-vel is egyensúlyban kell lennie. A főtételből az is következik, hogy az így definiált hőmérséklet (jelöljük a görög θ betűvel) szükségképpen állapotfüggvény, így $\theta = f(P, V)$ alakban, azaz a P nyomás és a V térfogat függvényében megadható. Mivel ez egyértelmű függvény, ezért mindkét változójára nézve invertálható, így előállítható belőle a $V = f_1(P, \theta)$, valamint a $P = f_2(V, \theta)$ állapotfüggvény is. A továbbiakban látni fogjuk, ezeknek a következményeknek fontos szerepük lesz az első főtétel megfogalmazásában.

F3.2. Az első főtétel és a belső energia

Amint az előző alfejezetben említettük, a munka fogalma a termodinamika kialakulása előtt már ismert volt a mechanikából, az elktromosságban és a mágnességben is. A munka ismert infinitezimális kifejezései pl. a $-PdV$, γdA , σdl , $-Edq$, ahol A a felület, γ a felületi feszültség, l a hosszúság, σ a rugalmassági együttható, q az elektromos töltés, E pedig az elektromos potenciál.

A hőtől elszigetelt – adiabatikus – rendszereknek nagy szerepe volt a termodinamika megalapozásában. Joule 1843 és 1848 között végzett kísérletsorozataiban hőszigetelt tartályokba vizet töltött, és azt vizsgálta, hogy a tartályba különböző módon bejuttatott munka a víz állapotában milyen változást okoz. A következő módszerekkel juttatott be munkát a tartályba:

- Egy tengelyt vezetett be a tartályba, amin kis lapátok voltak, és a tengelyt kívülről forgatta. A lapátok a vízben turbulens áramlást idéztek elő, ami felmelegítette a vizet.
- Egy hővezető falú hengert helyezett a tartályba, amiben egy kívülről mozgatható dugattyúval összenyomta a benne lévő gázt, ami felmelegítette a vizet.
- A tartályba két vaslemezt helyezett, amelyek szorosan érintkeztek egymással. Ezeket kívülről rudak segítségével összedörzsölte, aminek hatására a víz felmelegedett.
- Egy ellenállástekercset helyezett a tartályba a víztől elszigetelve. Ebbe egy elektromos generátorból áramot vezetett, ami felmelegítette a vizet.

A tengelyen, a dugattyún, a rudakon és az elektromos generátor meghajtása során oly módon fejtett ki azonos munkát, hogy mindig egy ugyanakkora súlynak ugyanolyan magasságú elmozdulásával végeztette azt. Tapasztalata alapján 1 font víz hőmérsékletének 1 °F-kal történt melegítéséhez a hibahatáron belül ugyanakkora elmozdulásra, következésképpen ugyanakkora munkára volt szükség. Mivel ugyanezt a változást érthette el azzal is, hogy 1 font vizet érintkezésbe hozott a tartályban lévő vízzel – ekkor természetesen a tartály fala hővezető volt –, aminek a

hőmérséklete 1 °F-kal csökkent, ezért bizonyította, hogy a munka vagy a hő *közlési módjától függetlenül* ugyanakkora változás történik a tartályban lévő víz állapotában. Ez a tulajdonság már ismert volt a gravitációs, elektromos vagy mágneses terek elméletéből. Mindegyik esetben arra utaló kísérleti tapasztalat volt, hogy létezik egy olyan *potenciál*, amelynek értéke csak az adott állapottól (a Föld gravitációs terében pl. a magasságtól) függ, a változás módjától (más szóval az odakerülés *útvonalától*) nem.

A kísérletek alapján tehát adódott az a következtetés, hogy *létezik egy U belső energia*, amelynek megváltozására adiabatikus rendszerekben felírható az

$$U_2 - U_1 = W \quad (\text{F3.1})$$

összefüggés. Hasonlóképpen, ha teljes mértékben – hővezető falon keresztül történő – hőközléssel változik meg a belső energia, akkor ugyanarra a változásra felírhatjuk a

$$U_2 - U_1 = Q \quad (\text{F3.2})$$

egyenlőséget. Mivel a zárt rendszerben a rendszer állapota csak a környezettel történő hőcsere vagy munkavégzés hatására változhat, ezért mind hőcsere, mind munkavégzés lehetővé tétele esetén igaznak kell lenni a

$$U_2 - U_1 = Q + W \quad (\text{F3.3})$$

összefüggésnek is. A termodinamikai elmélet szempontjából a legfontosabb következmény természetesen az, hogy létezik egy $U = f(V, \theta)$ állapotfüggvény, amely egyértelmű, azaz következik belőle, hogy a $\Delta U = U_2 - U_1$ különbség nem függ a változás módjától (az „úttól” a P, V vagy P, θ vagy θ, V síkban). Ezt megfogalmazhatjuk úgy is, hogy egy zárt görbe mentén (ahol a változás végén visszajutunk a kiindulási állapotba) U megváltozása zérus:

$$\oint dU = 0 \quad (\text{F3.4})$$

Hasonlóképpen az is következik belőle, hogy pl. a

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta \quad (\text{F3.5})$$

teljes differenciál. Mindezek ellenére az **első főtételt** nem a fenti kijelentések valamelyikének formájában fogalmazzák meg, hanem az *energiamegmaradás* hőhatást is magában foglaló kifejezésének differenciális alakjában:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{F3.6})$$

Ez a megfogalmazás azt jelenti, hogy az energiamegmaradás érvényes akkor is, ha a hőhatást is figyelembe vesszük. A képletben szereplő δ jelek azt fejezik ki, hogy amíg az U függvény a rendszer állapota által meghatározott (differenciálja megadható az állapotváltozók parciális differenciáljainak összegeként), addig mindez nem igaz sem a Q hő, sem a W munka esetén. Ennek

következménye az is, hogy azok nem csak a rendszer kezdeti és végállapotától függenek, hanem attól az úttól is, amelyen a hőátadás vagy a munkavégzés történt. Azt is mondhatjuk, hogy az elmélet *alapfogalmai*, a munka és a hő nem jellemzők a rendszerre, ezért kellett azokból a rendszerre egyértelműen jellemző állapotfüggvényeket származtatni. Az egyik ilyen származtatott függvény az első főtételben szereplő belső energia.

F3.3. A második főtétel és az entrópia

Az energiamegmaradás az első főtétel alapján a termodinamikában is érvényes. Van azonban egy olyan probléma, amely sem a mechanikában, sem az elektromosságban vagy mágnességben nem fordul elő: a változásoknak határozott iránya van, és maguktól nem játszódnak le visszafelé. (Ha egy súrlódásmentesen mozgó tömegpont A pontból B-be jutott, és ott adott impulzusa van, akkor az impulzus irányát megfordítva az visszajut az A pontba, miközben energiája ugyanannyit változik, mint az A pontból B pontba jutás során.) Ha a változások során hőhatás is fellép, akkor az eredeti állapot visszaállítása általában nem valósítható meg ugyanakkora energia befektetésével, kivéve egyes speciális eseteket. Ugyanennek a következménye az is, hogy ha hő felhasználásával mechanikai munkát végeztetünk egy erre a célra szolgáló berendezéssel (hőerőgéppel), akkor a hő nem alakítható át teljes mértékben munkává. Ezzel a problémával foglalkozott Carnot 1824-ben megjelent könyve, amelynek 38. oldalán a szerző – mai szóhasználatú magyar fordításban¹ – a következőket írja: „A hőnek mechanikai munkává alakítható része független az átalakítást végző anyagtól és berendezéstől, az csak a két hőtartály hőmérsékletétől függ, amelyek között a berendezés a hőtranszportot megvalósítja.”

Amint az a hőerőgépekről szóló 5.2. alfejezetben is olvasható, a hőerőgépek hatásfoka kifejezhető az első főtétel által megfogalmazott energiamegmaradás alapján. Eszerint az F3.1. a) ábrán látható Carnot körfolyamat energiamérlege felírható

$$0 = \Delta U = Q + W = |Q_{be}| - |Q_{ki}| + |W_{be}| - |W_{ki}| \quad (\text{F3.7})$$

alakban, amiből a kinyerhető nettó munka kifejezhető:

$$W_{\text{nettó}} = |W_{ki}| - |W_{be}| = |Q_{be}| - |Q_{ki}| \quad (\text{F3.8})$$

A hatásfokot a nettó munka és a betáplált hő hányadosaként számíthatjuk:

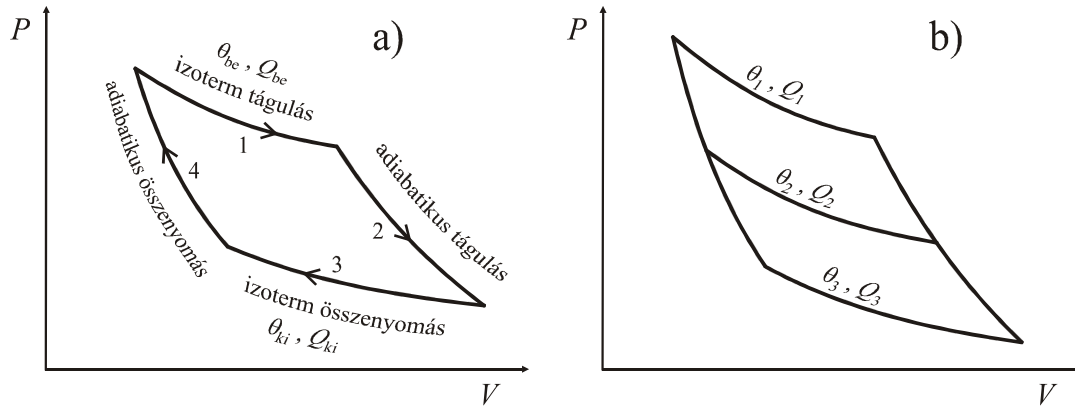
$$\eta = \frac{|Q_{be}| - |Q_{ki}|}{|Q_{be}|} = 1 - \frac{|Q_{ki}|}{|Q_{be}|} \quad (\text{F3.9})$$

¹ Az eredeti szöveg Carnot könyvének 38. oldalán a következőképpen szól: „La puissance motrice du feu est indépendante des agens mis en œuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique.”

Megállapíthatjuk tehát, hogy a hatásfok csak a két izoterm lépésben cserélt Q_{be} és Q_{ki} hő arányától függ. Carnot fent idézett tétele szerint a hatásfok csak a két hőtartály hőmérsékletétől függ, ezért felírható a

$$\frac{|Q_{be}|}{|Q_{ki}|} = f(\theta_m, \theta_h) \quad (F3.10)$$

egyenlőség, amelyben θ_m a melegebb, θ_h pedig a hidegebb hőtartály hőmérséklete.



F3.1. ábra. Carnot körfolyamat ábrázolása P - V síkban. Az a) diagramban feltüntettük a hőerőgép körfolyamatának egyes lépéseit is, valamint az izoterm hőtartályok θ_{be} , illetve θ_{ki} hőmérsékleteit és az azokból felvett Q_{be} , illetve leadott Q_{ki} hőt is. A b) diagramon három Carnot ciklus látható, amelyek rendre a θ_1 és θ_2 , θ_2 és θ_3 , illetve a θ_1 és θ_3 hőmérsékletű hőtartályok között működnek.

Vizsgáljuk meg most a b) diagramon szereplő három hőtartály között lehetséges három Carnot körfolyamatot, és alkalmazzuk rájuk az (F3.10) egyenlőséget:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = f(\theta_1, \theta_2) \quad \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = f(\theta_2, \theta_3) \quad \frac{|Q_1|}{|Q_3|} = f(\theta_1, \theta_3) \quad (F3.11)$$

Bővítsük a fenti harmadik egyenlőség bal oldalán található arányt az alábbi módon:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_3|} = \frac{|Q_1| |Q_2|}{|Q_3| |Q_2|} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \frac{|Q_2|}{|Q_3|} \quad (F3.12)$$

A kapott azonosságba helyettesítsük be az előbbi három egyenlőség jobb oldalait:

$$f(\theta_1, \theta_3) = f(\theta_1, \theta_2) f(\theta_2, \theta_3) \quad (F3.13)$$

Az így kapott egyenlőség bal oldala nem függ θ_2 -től, ezért a jobb oldal sem függhet tőle. Ez a feltétel teljesül akkor, ha az $f(\theta_1, \theta_3)$ kifejezhető

$$f(\theta_1, \theta_3) = \frac{T(\theta_1)}{T(\theta_3)} \quad (F3.14)$$

alakban, ahol T csak a megfelelő θ_i hőmérséklet függvénye. Ebben az esetben ugyanis teljesül a feltétel:

$$f(\theta_1, \theta_3) = \frac{T(\theta_1)}{T(\theta_3)} = \frac{T(\theta_1)}{T(\theta_2)} \frac{T(\theta_2)}{T(\theta_3)} = f(\theta_1, \theta_2) f(\theta_2, \theta_3) \quad (\text{F3.15})$$

A T függvény tehát egy olyan hőmérsékletskálát definiál, amely szerint a Carnot körfolyamatban a két hőtartállyal cserélt hők aránya éppen megegyezik a megfelelő hőtartályok hőmérsékleteinek arányával:

$$\frac{|Q_m|}{|Q_h|} = \frac{T_m}{T_h} \quad (\text{F3.16})$$

Vegyük észre, hogy az így definiált hőmérsékletskála teljesen független mind a hőtartályok, mind pedig a Carnot gép munkaközegének anyagától. A hőmérsékletnek ezt a meghatározási módját először William Thomson, a későbbi Lord Kelvin ismerte fel, ezért annak egységét róla nevezték el. *Abszolút hőmérsékletnek* pedig azért szokás nevezni, mert nem kellett hozzá a korábbi hőmérsékletskálák értelmezéséhez használt ideális gáz állapotegyenlete, így azt a továbbiakban nem kellett egy konkrét anyagra vonatkoztatni.

A fenti eredménynek azonban van egy ennél sokkal messzebbre mutató következménye is. Figyelembe véve, hogy a felvett Q_m és a leadott Q_h előjele ellentétes (így a két hő hányadosa abszolút értékek számítása nélkül eleve negatív), a Carnot körfolyamat hatásfokára az alábbi két összefüggést írhatjuk fel:

$$\eta = 1 + \frac{Q_h}{Q_m}, \quad \text{illetve} \quad \eta = 1 - \frac{T_h}{T_m} \quad (\text{F3.17})$$

Igaz tehát az alábbi három összefüggés:

$$\frac{Q_h}{Q_m} = -\frac{T_h}{T_m}, \quad \frac{T_h}{T_m} + \frac{Q_h}{Q_m} = 0, \quad \frac{Q_m}{T_m} + \frac{Q_h}{T_h} = 0 \quad (\text{F3.18})$$

A harmadik összefüggés is a Carnot körfolyamat egészére igaz, ami azt jelenti, hogy létezik egy olyan hőmérsékleti skála, amelyen mért hőmérséklettel az izoterm változások kvázisztatikus hőjét elosztva *állapotfüggvényt* kapunk, mivel az így kapott mennyiségek összege a körfolyamatra nézve zérus. Ezt ismerte fel Clausius, és ennek alapján vezette be a később S -sel jelölt entrópiát. Az összefüggés felírható infinitezimális változásokra is:

$$\frac{dQ_{\text{kvázisztatikus}}}{T} = dS \quad (\text{F3.19})$$

Az ily módon definiált S függvény rendelkezik az állapotfüggvények minden tulajdonságával: megváltozása az állapottérbeni úttól nem, csak a kezdeti- és végállapottól függ, zárt görbe mentén

számított integrálja pedig zérus. Miközben tehát a kvázisztatikus hő nem állapotfüggvény, a T osztó az integrálás során biztosítja, hogy a hányados értéke csak a kezdeti és a végállapottól függjön.

Térjünk vissza most a folyamatok irányának problémájára. Tapasztalatból tudjuk, hogy amennyiben a hőerőgép nem kvázisztatikus folyamatot valósít meg, akkor veszteségek lépnek fel, amik a hasznos munkát csökkentik, ezért a valóságos folyamatokra $\eta \leq \eta_{qs}$. (A kvázisztatikus folyamatokra ezentúl a qs index utal.) Írjuk fel a hatásfokokat a Carnot körfolyamat hőtartályaival cserélt hő segítségével:

$$1 + \frac{Q_h}{Q_m} \leq 1 + \frac{Q_{h,qs}}{Q_{m,qs}} \quad (\text{F3.20})$$

Vonjunk ki mindkét oldalból 1-et, majd szorozzuk meg a kapott egyenlet mindkét oldalát mínusz eggyel:

$$-\frac{Q_h}{Q_m} \geq -\frac{Q_{h,qs}}{Q_{m,qs}} \quad (\text{F3.21})$$

A jobb oldal helyébe az (F3.18) alapján beírhatjuk a megfelelő hőmérsékletek arányát:

$$-\frac{Q_h}{Q_m} \geq \frac{T_h}{T_m} \quad 0 \geq \frac{Q_m}{T_m} + \frac{Q_h}{T_h} \quad (\text{F3.22})$$

Az eredményből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az izoterm folyamatok során a Q/T függvény megváltozása körfolyamatokban általában *kisebb* mint zérus, kivéve, ha a folyamat kvázisztatikus, amikor is a megváltozás pontosan zérus. Hasonlóképpen megfogalmazható ez zárt görbék mentén történő integrálás esetére is:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (\text{F3.23})$$

Alkalmazzuk ezt az eredményt egy olyan folyamatra, amelynek során először egy veszteséges (a klasszikus termodinamikában *irreverzibilisnek* nevezett) folyamatban az A állapotból a rendszer egy B állapotba jut, majd ezt követően egy kvázisztatikus folyamatban azt visszajuttatjuk az eredeti A állapotba:

$$A \xrightarrow{\text{irreverzibilis}} B \xrightarrow{\text{kvázisztatikus}} A \quad (\text{F3.24})$$

A folyamatot kísérő teljes megváltozást az előbbieknél megfelelően írhatjuk fel:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{qs}}{T} < 0 \quad (\text{F3.25})$$

A második integrálásban kvázisztatikus hő szerepel, így a dQ_{qs}/T hányados helyébe írhatunk dS -t:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A dS < 0 \quad (\text{F3.26})$$

Az egyenlőtlenség igaz az infinitezimális változásokra is (azaz ha A és B minden határon túl megközelíti egymást):

$$\frac{dQ}{T} < dS \quad (\text{F3.27})$$

A fenti egyenlőtlenséget arra az esetre kaptuk, ha biztosan irreverzibilis az egyik részfolyamat. A korábbiakkal összhangban az egyenlőséget is meg kell engednünk, ha a relációt kvázisztatikus változásokra is ki akarjuk terjeszteni:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (\text{F3.28})$$

A fenti általános egyenlőtlenséget szokás a **második főtétel** tömör matematikai megfogalmazásának tekinteni. A folyamatok irányára vonatkozó jelentést akkor kaphatjuk meg a legegyszerűbb alakban, ha az egyenlőtlenséget elszigetelt rendszerekre alkalmazzuk, amelyek környezetükkel hőt sem cserélhetnek. Ekkor az egyenlet a

$$dS \geq 0 \quad (\text{F3.29})$$

alakba egyszerűsödik. Ez azt fejezi ki, hogy elszigetelt rendszerek entrópiája magától lejátszódó (spontán) folyamatok során növekszik, míg egyensúlyban nem változik. A folyamatok természetes iránya tehát elszigetelt rendszerekben az entrópia növekedésének felel meg, azok fordítva nem játszódhatnak le.

Érdemes megjegyezni, hogy ez ugyan egy fontos eredmény, de számításokra csak *egyensúlyi rendszerek esetén* kínál lehetőséget. Azt mondhatjuk tehát, hogy a második főtétel termodinamikailag legfontosabb tartalma az entrópia mint állapotfüggvény definíciója.

F3.4. A harmadik főtétel és az entrópia meghatározottsága

Amint a kémiai egyensúlyok tárgyalásánál láttuk, az egyensúlyi állandó egyértelműségét az entrópia egyértelműsége biztosítja. (Ld. (8.67) egyenlet.) Ennek megfogalmazása a harmadik főtétel. Történetileg először Nernst javasolta egy „gyengébb” változatát kísérleti eredmények alapján, amelyek szerint szilárd fázisú anyagok átalakulási entrópiája a hőmérséklet csökkenésével egyre csökken, és a 0 K hőmérséklet megközelítésével zérushoz tart. Planck erősebb fogalmazást adott ennek a kijelentésnek. A kvantummechanika alapján azt mondta, hogy 0 K hőmérsékleten megszűnik a kristályok degenerációja, azok csak egyetlen állapotban lehetnek egyensúlyban, ezért 0 K hőmérsékleten minden anyag entrópiája zérus.

Fontos megjegyezni, hogy az atommagok állapotainak degenerációjáról nem igazán lehet tudni, viszont az nem is szokott megváltozni kémiai reakciók során, ezért az ebből eredő entrópia nem játszik szerepet termodinamikai változásokban. Érdemes megjegyezni még azt is, hogy a nem degenerált egyensúlyi állapotok nem mindig tudnak kialakulni az anyagok lehűlése során, mert a

kristályrács megfelelő átrendeződéséhez az adott (igen kis) hőmérsékleten gyakran már nincs lehetőség. Ilyen esetekben van egy ún. *maradék entrópia*, amely további hűtés hatására sem tűnik el. Az anyagok túlnyomó többségére azonban igaz, hogy entrópiájuk 0 K hőmérsékleten zérus. Ezt mondja ki a **harmadik főtétel**. Érdeemes megjegyezni, hogy a négy főtételből ez az egy pontosan megegyezik az egyik axiómával (a negyedikkel).