

TISZTA FÁZISOK TERMODINAMIKAI FÜGGVÉNYEI

IDEÁLIS GÁZOK

Állapotegyenletből levezethető mennyiségek

Az állapotegyenlet:

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

Moláris térfogat megváltozása:

$$\begin{aligned} V_m(T_2, p_2) - V_m(T_1, p_1) &= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_{p=p_1} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T=T_2} dp \\ &= \frac{R}{p_1} (T_2 - T_1) + RT_2 \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) = \frac{RT_2}{p_2} - \frac{RT_1}{p_1} \end{aligned}$$

Termodinamikai függvények

Belső energia (monoatomos ideális gázra) – klasszikus kép:

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

Megjegyzés: diatomos ideális gázra: klasszikus kép, ekvipartíció

$$U = \frac{7}{2} nRT$$

A továbbiak monoatomos ideális gázra vonatkoznak!

Entalpia

$$H = \frac{5}{2} nRT$$

Hőkapacitások

$$C_v = \frac{3}{2} nR \qquad C_p = \frac{5}{2} nR$$

A belső energia megváltozása:

$$U(T_2, V_2) = U(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p \right) dV = U(T_1, V_1) + \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1)$$

Az entalpia megváltozása:

$$H(T_2, p_2) = H(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) dp = H(T_1, p_1) + \frac{5}{2} nR(T_2 - T_1)$$

Az entrópia megváltozása 1:

$$S(T_2, V_2) = S(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = S(T_1, V_1) + C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Felírható alternatív módon egy választott térfogat értéken (és állandó hőmérsékleten):

$$S(T, V) = S^\circ + nR \ln \frac{V}{V^\circ}, \quad \text{ahol} \quad S^\circ = S(T, V^\circ)$$

Az entrópia megváltozása 2:

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = S(T_1, p_1) + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Felírható alternatív módon egy választott nyomás értéken (és állandó hőmérsékleten):

$$S(T, p) = S^\circ - nR \ln \frac{p}{p^\circ}, \quad \text{ahol} \quad S^\circ = S(T, p^\circ)$$

A szabadenergia megváltozása (általános egyenlet!):

$$A(T_2, V_2) = A(T_1, V_1) - \int_{T_1}^{T_2} SdT - \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

Állandó hőmérsékleten (ideális gázra):

$$A(T, V_2) = A(T, V_1) + \int_{V_1}^{V_2} pdV = A(T, V_1) - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Felírható alternatív módon egy választott térfogat értéken (és állandó hőmérsékleten):

$$A(T, V) = A^\circ - nRT \ln \frac{V}{V^\circ}, \text{ ahol } A^\circ = A(T, V^\circ)$$

A szabadentalpia megváltozása (általános egyenlet!):

$$G(T_2, p_2) = G(T_1, p_1) - \int_{T_1}^{T_2} SdT + \int_{p_1}^{p_2} Vdp$$

Állandó hőmérsékleten (ideális gázra):

$$G(T, p_2) = G(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} Vdp = G(T, p_1) + nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Felírható alternatív módon egy választott nyomás értéken (és állandó hőmérsékleten):

$$G(T, p) = G^\circ + nRT \ln \frac{p}{p^\circ}, \text{ ahol } G^\circ = G(T, p^\circ)$$

Megjegyzés: A p° , V° értékeként egységnyi nyomás (1 Pa), illetve térfogat (1 m^3) értéket szokás megadni. Természetesen, a mértékegységet is meg kell adni az állapotok egyértelmű kijelöléséhez. Az S° , A° , G° mennyiségek neve az egységnyi nyomásra, illetve térfogatra vonatkozó mennyiségek. Ezek közül az egységnyi nyomásra vonatkoztatott mennyiségek a standard mennyiségek: standard entrópia, standard szabadentalpia, stb.

A fenti kifejezések természetesen felírhatók moláris mennyiségekkel is. Így például a moláris szabadentalpia megváltozása állandó hőmérsékleten:

$$G_m(T, p_2) = G_m(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V_m dp = G_m(T, p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1},$$

egy választott nyomás érték esetén:

$$G_m(T, p) = G_m^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}, \text{ ahol } G_m^\circ = G_m(T, p^\circ)$$

Teljesen hasonló a kémia potenciál megváltozásának felírása. Ehhez azonban fel kell írni a kémiai potenciál megváltozásának általános egyenletét, mely könnyen levezethető a szabadentalpiára vonatkozó kifejezésből (általános egyenlet!):

$$\mu(T_2, p_2) = \mu(T_1, p_1) - \int_{T_1}^{T_2} s dT + \int_{p_1}^{p_2} v dp.$$

Tiszta fázisra a kifejezés megegyezik a moláris szabadentalpia megváltozásával! (Persze ez nem csoda!).

Állandó hőmérsékleten ideális gázra:

$$\mu(T, p_2) = \mu(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} v dp = \mu(T, p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

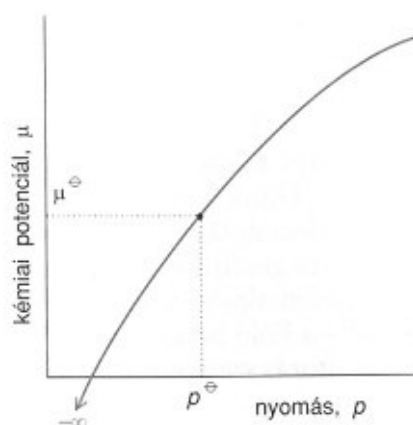
egy választott nyomás érték esetén:

$$\mu(T, p) = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}, \text{ ahol } \mu^\circ = \mu(T, p^\circ).$$

Az adott nyomásértékre (1 Pa v. egy 1 bar) vonatkoztatott μ° kémiai potenciált standard kémiai potenciálnak nevezzük.

ÁBRA: Atkins 5.5

170



5.5. ábra A tökéletes gáz (μ) kémiai potenciálja arányos $\ln p$ -vel és a standard állapotot p^\ominus -ban éri el. Jegyezzük meg, hogyha $p \rightarrow 0$, akkor μ a negatív végtelenhez tart.

Vegyük észre: A kémiai potenciálra vonatkozó egyenletünket az ideális gázok állapotegyenletéből vezettük le. Természetesen ebből az egyenletből az ideális gázok állapotegyenlete is levezethető. Ezért nem meglepő, hogy a

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

egyenletet igen gyakran szokták az ideális gáz definiálására használni!

REÁLIS GÁZOK

A reális gázokra vonatkozó egyenletek az általános összefüggésekből és a reális gázokra vonatkozó állapotegyenletekből viszonylag problémamentesen levezethetők.

Az ideális gázok definiálására használt kémiai potenciálra vonatkozó összefüggéshez formailag hasonló egyenletet felírhatunk a reális gázokra is. Várható, hogy a részecskék közötti kölcsönhatások következtében az egyenlet nem teljesül a nyomásokkal. Mindazonáltal a logaritmus argumentumában a nyomást kicserélhetjük egy olyan nyomás dimenziójú mennyiségre (fiktív nyomásra), melyre fennáll az egyenlet:

$$\mu(T, p) = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{p^\circ}$$

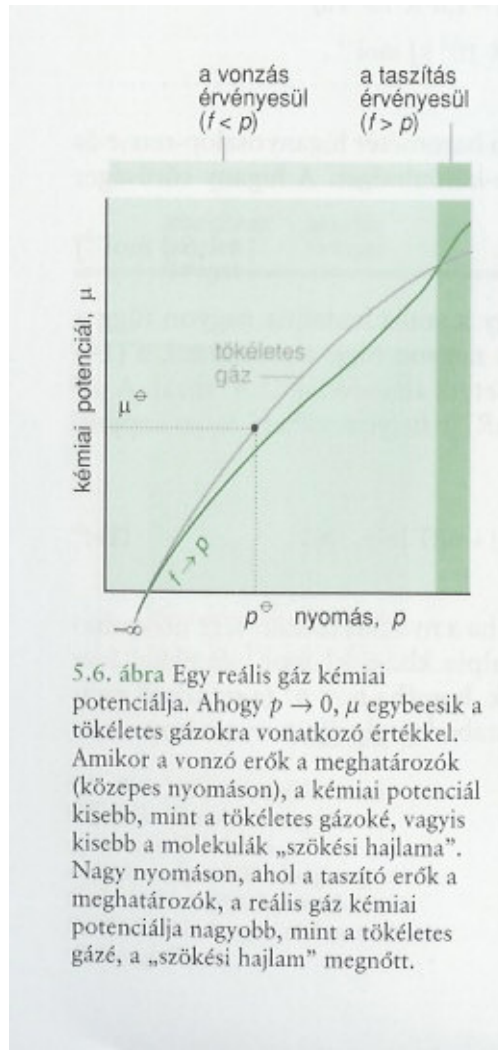
és

$$f \rightarrow p \quad (f/p \rightarrow 1), \text{ ha } p \rightarrow 0.$$

Az f mennyiség neve fugacitás. Az utóbbi feltétel biztosítja azt, hogy a fugacitás egyenlővé váljon a nyomással olyan körülmények között, ahol a reális gáz is engedelmeskedik az ideális gáz törvénynek. A fugacitás függ a hőmérséklettől, a nyomástól és az anyagi minőségtől.

De mi legyen μ° ? Kézenfekvő lenne, hogy μ° a reális gáz kémiai potenciálja legyen egységnyi fugacitásnál, ugyanis itt a logaritmusos tag eltűnik. A legtöbb gázra azonban az f/p tag kicsit ugyan, de eltér az egységtől a kis és atmoszferikus nyomás környékén. Ha azt akarjuk, hogy a reális gázunkra vonatkozó egyenlet általános alakú legyen, akkor μ° legyen egyenlő az ideális gáz standard kémiai potenciáljával!

ÁBRA: Atkins 5.6.



A fugacitást definiálhatjuk mint a nyomás és egy fugacitási tényező (γ) szorzatát:

$$f = \gamma \cdot p$$

A kémiai potenciál alakja így:

$$\mu(T, p) = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln \gamma$$

Ha a fugacitási együttható egyhez tart, akkor a fugacitás a nyomáshoz tart. A fugacitási tényező függ a hőmérséklettől, a nyomástól és az anyagi minőségtől.

A fugacitási tényező és a kompressziós tényező összefüggése

A kompressziós tényező:

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

A kémiai potenciálról tudjuk:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$

azaz

$$[d\mu = vdp]_T.$$

A reális gáz kémiai potenciáljából:

$$[d\mu = RTd \ln f]_T$$

A két egyenlet egyenlőségéből:

$$[RTd \ln f = vdp]_T$$

Mindkét oldalból $RTd \ln p$ -t kivonva állandó hőmérsékleten:

$$RTd \ln f / p = \left(v - \frac{RT}{p}\right)dp$$

Ezért

$$d \ln f / p = \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p}\right)dp$$

Integrálva $p=0$ nyomástól az aktuális $p=p'$ nyomásig:

$$\ln(f / p)_{p=p'} - \ln(f / p)_{p=0} = \int_0^{p'} \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p}\right)dp$$

Kihasználva a peremfeltételeket ($f/p \rightarrow 1$, ha a nyomás nullához tart, valamint, hogy $v=V_m$ egykomponensű rendszerekre)

$$\ln(f / p') = \ln \gamma = \int_0^{p'} \left(\frac{Z - 1}{p} \right) dp$$

Ez az egyenlet lehetőséget ad a fugacitási tényező kiszámítására kísérletileg hozzáférhető adatokból.

FOLYADÉKOK ÉS SZILÁRD ANYAGOK

A termodinamika alapozó részében levezetett általános összefüggések érvényesek a folyadék és szilárd halmazállapotú termodinamikai rendszerekre is. Mivel az állapotegyenletek csak a legritkább esetben állnak rendelkezésünkre, a termodinamikai állapotfüggvények megváltozását leíró egyenletek azon formái a leghasznosabbak, melyek kísérletileg meghatározható mennyiségeket tartalmaznak (tágulási együttható, izoterm kompresszibilitás, hőkapacitások).

Emlékszünk még?

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{és} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Egy példa:

$$\begin{aligned} U(T_2, V_2) &= U(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right) dV \\ &= U(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p \right) dV \end{aligned}$$