

# EGY FÁZISÚ TÖBBKOMPONENSŰ RENDSZEREK: BEVEZETÉS

## TERMODINAMIKAI VÁLTOZÓK

Eddig: egy komponens egy fázis (volt egy komponens több fázis is)

Általános eset: több komponens több fázis

Köztes eset: több komponens egy fázis. Ezek az elegyek.

Tiszta fázis – elegyfázis

Oldatok – oldószer – oldott anyag

Elegyek jellemzésére alkalmazott leggyakrabban használt állapotjelők:  $T$  és  $p$ .  
Összetétel?

### Az összetétel jellemzése

Az egyes komponensek mennyiségét az anyagmennyiség vagy az összetételi változók jellemzik.

anyagmennyiségek:  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$

vagy

intenzív összetételi változók.

Intenzív összetételi változók

- móltört
- tömegtört
- térfogattört
  
- anyagmennyiség-koncentráció, koncentráció
- tömegkoncentráció
  
- molalitás

## Termodinamikai függvények kifejezése az összetétel függvényében

Állapotegyenletek, fundamentális egyenletek:

$f(T, p)$  helyett  $f(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K)$  vagy  $f(T, p, x_1, x_2, x_3, \dots, x_K)$

A fundamentális egyenletek (ismétlés!)

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \dots + \mu_K dn_K \\ &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i\end{aligned}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

A  $i$ -ik komponens kémiai potenciálja

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

és

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} .$$

A kémiai potenciál a parciális moláris mennyiségek tipikus képviselője.

## PARCIÁLIS MOLÁRIS MENNYISÉGEK

A  $Z$  extenzív mennyiség  $i$ -ik komponens anyagmennyisége szerinti parciális differenciálhányadosát, állandó  $T$ ,  $p$  és az összes további komponens anyagmennyisége mellett, azaz, a

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

típusú mennyiségeket, parciális moláris mennyiségeknek nevezzük. Jelentőségük a többkomponensű termodinamikai rendszerek vizsgálata esetén válik világossá. Egykomponenű rendszerekre a parciális moláris mennyiségek megegyeznek a moláris mennyiségekkel. Jelölésük ...

### Tulajdonságaik

Mivel  $Z$  extenzív,

$$Z(T, p, \xi n_1, \xi n_2, \xi n_3, \dots, \xi n_K) = \xi Z(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K) .$$

Differenciáljuk mindkét oldalt  $\xi$  szerint:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [Z(T, p, \xi n_1, \xi n_2, \xi n_3, \dots, \xi n_K)]}{\partial \xi} &= Z(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K) \\ \sum_{i=1}^K \frac{\partial [Z(T, p, \xi n_1, \xi n_2, \xi n_3, \dots, \xi n_K)]}{\partial (\xi n_i)} \cdot \frac{\partial (\xi n_i)}{\partial \xi} &= Z(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K) \\ \sum_{i=1}^K \frac{\partial [Z(T, p, \xi n_1, \xi n_2, \xi n_3, \dots, \xi n_K)]}{\partial (\xi n_i)} \cdot n_i &= Z(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K) \end{aligned}$$

Ha  $\xi=1$  értéket választunk, akkor

$$\sum_{i=1}^K \frac{\partial [Z(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K)]}{\partial n_i} \cdot n_i = Z(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K) ,$$

azaz

$$\sum_{i=1}^K z_i \cdot n_i = Z(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K)$$

## Példák: parciális moláris térfogat

Az  $i$ -ik komponens parciális moláris térfogata

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

Értelmezése: adott összetételű, óriási térfogatú elegyhez 1 mol illető anyag hozzáadására történő térfogatváltozás.

Hatalmas térfogatú víz + 1 mol víz  $\rightarrow \Delta V = 18 \text{ cm}^3$ .

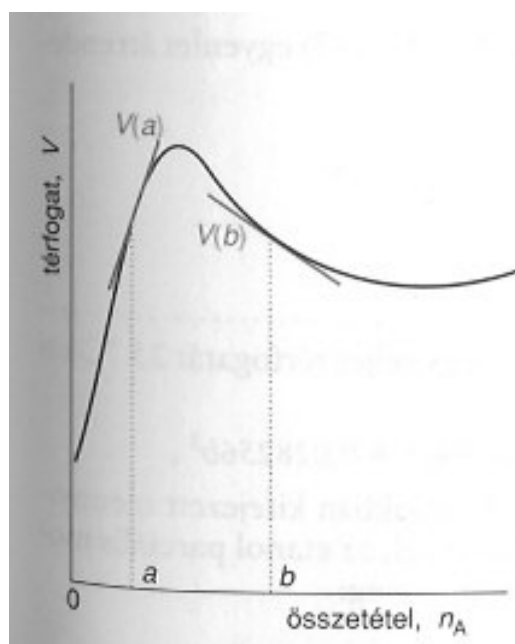
Hatalmas térfogatú etanol + 1 mol víz  $\rightarrow \Delta V = 14 \text{ cm}^3$ .

Mikroszkopikus kép: a vízmolekulák által elfoglalt térfogat függ a vízmolekulákat körülvevő molekuláktól, az azokkal kialakított kölcsönhatásoktól.

Általában a parciális moláris térfogat változik az összetétellel, hiszen az összetétellel változik a molekuláris környezet. Tiszta anyag határesetében a parciális moláris térfogat átmegy a moláris térfogatba.

Ha a térfogat összetétfüggését vizsgáljuk a parciális moláris térfogat az adott összetételhez tartozó meredekséggel egyenlő.

ÁBRA: Atkins 7.2.

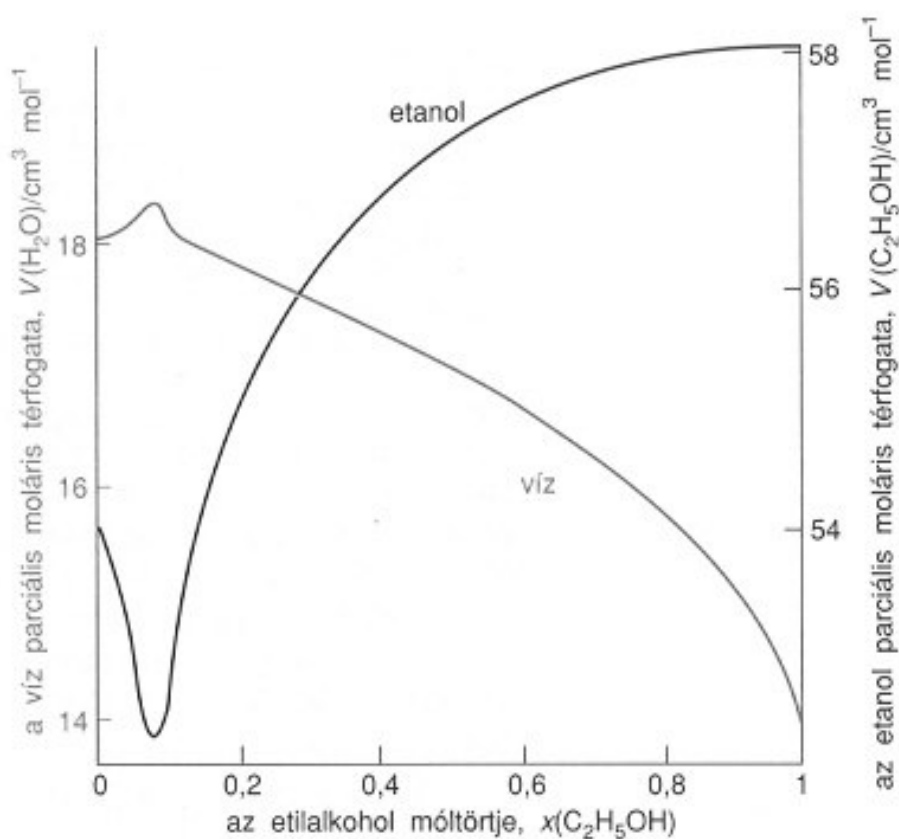


Két komponens esetén gyakori ábrázolási mód a termodinamikai mennyiség ábrázolása a móltört függvényében.

Az  $x$ -tengelyen balról jobbra az egyik komponens móltörtjét tüntetjük fel, s ennek függvényében ábrázolhatjuk az illető mennyiséget. Ezzel természetesen együttjár a másik komponens mennyiségének ábrázolása jobbról balra, hiszen  $x_A+x_B=1$ .

Ábrázoljuk a víz és az etanol parciális moláris térfogatát mindkét komponens móltörtjének függvényében!

ÁBRA: Atkins 7.1.



A parciális moláris mennyiségekre vonatkozó összefüggések alapján:

$$V(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K) = \sum_{i=1}^K v_i n_i$$

Két komponensre:

$$V(T, p, n_1, n_2) = v_1 \cdot n_1 + v_2 \cdot n_2$$

A térfogat infinitezimális megváltozására:

$$dV(T, p, n_1, n_2) = v_1 dn_1 + v_2 dn_2 + n_1 dv_1 + n_2 dv_2$$

Persze ismerjük a térfogat teljes differenciálját is! Állandó  $T$  és  $p$  mellett:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} dn_2 = v_1 dn_1 + v_2 dn_2$$

A két egyenlet különbsége:

$$0 = n_1 dv_1 + n_2 dv_2$$

A parciális térfogatok nem változhatnak szabadon!

## Példák: a parciális moláris szabadentalpia, a kémiai potenciál

A kémiai potenciál

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

Már tudjuk, hogy

$$G(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K) = \sum_{i=1}^K \mu_i n_i .$$

Az egyenlet mindkét oldalának infinitezimális kis megváltozását képezve:

$$dG(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K) = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i$$

A szabadentalpia teljes differenciálja állandó  $T$  és  $p$  mellett:

$$dG(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K) = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

A két egyenlet különbsége a Gibbs-Duhem egyenlet:

$$0 = \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i ,$$

mely azt fejezi ki, hogy elegyekben a kémiai potenciálok nem változhatnak egymástól függetlenül. Két komponens esetén

$$0 = n_A d\mu_A + n_B d\mu_B ,$$

s ebből

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$$

Az egyenlet természetesen fennáll a többi parciális moláris mennyiségre is!