

EGY FÁZISÚ TÖBBKOMPONENSŰ RENDSZEREK: AZ ELEGYEK KÉPZŐDÉSE

AZ ELEGYKÉPZŐDÉS TERMODINAMIKÁJA: GÁZOK

Általános megfontolások

Különböző kémiai minőségű komponensek keveredésekor változás történik a molekuláris kölcsönhatásokban és a molekulák elrendeződésében. Ezen változások a termodinamikai mennyiségek megváltozását eredményezik az elegyítés előtti állapothoz képest. A folyamat spontaneitásának termodinamikai kritériumait már ismerjük! Ezt később ...

Milyen mennyiségek változhatnak:

- T, p, c intenzív mennyiségek kiegyenlítődnek. Óvatosan bánjunk vele!
- Az extenzív m, n szigorúan additívan viselkedik.

Additív - nem-additív. Mit is jelent itt?

Additív viselkedés X mennyiségre:

$$X_{m,mix} = \sum_i x_i X_{m,i} .$$

A további extenzív mennyiségek bizonyos körülmények között additívan, más körülmények között nem-additívan viselkednek!

- A belső energia szigorúan additív elszigetelt rendszerben!
- Az entrópia, szabadentalpia és szabadenergia nem-additív elszigetelt rendszerben!
- Állandó T mellett az entalpia additív bizonyos esetekben, bizonyos esetekben nem.
- Állandó T mellett a belső energia additív bizonyos esetekben, bizonyos esetekben nem.
- Általános esetekben az entrópia, szabadentalpia és szabadenergia nem additív mennyiségek!

Az elegyedés kézenfekvő esete: ideális gázok keveredése

Ideális gázelegy definíciója:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln x_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ},$$

ahol x_i az i -ik komponens móltörtje, p_i a parciális nyomása és $\mu_i^\circ = \mu_i(T, p^\circ)$.

Keverjünk össze szeparált tartályokból K db tiszta ideális gázt (T hőmérséklet, p'_1, p'_2, \dots nyomás)!

Az elegy szabadentalpiája:

$$G_{mix} = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i^\circ + RT \sum_{i=1}^K n_i \ln p_i$$

Az elegyítés előtti szabadentalpia:

$$G_{pure} = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i^\circ + RT \sum_{i=1}^K n_i \ln p'_i$$

A folyamat teljes szabadentalpia változása:

$$G_{mix} - G_{pure} = \Delta G = RT \sum_{i=1}^K n_i \ln p_i / p'_i,$$

Ha az összes kezdeti nyomás azonos volt (és ez természetesen megegyezik a végső nyomással is):

$$\Delta G = RT \sum_{i=1}^K n_i \ln x_i = nRT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i.$$

Az elegyedés moláris szabadentalpia változása:

$$\Delta_{mix} G = \frac{RT}{n} \sum_{i=1}^K n_i \ln x_i = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i$$

A folyamat entrópia változása ugyanezen feltételek mellett (T és p állandó az elegyedés során) az entrópia térfogatfüggéséből számítható. Mivel az i -ik komponens V_i térfogatáról a teljes V térfogatra kiterjesztéskor az entrópia megváltozása:

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{V}{V_i}.$$

Mivel a térfogat fordítottan arányos a nyomással

$$\Delta S_i = -n_i R \ln \frac{p_i}{p} = -n_i R \ln x_i.$$

A kitágulással járó entrópiaváltozások összege egyenlő a elegyedés entrópia változásával:

$$\Delta S = -\sum_i n_i R \ln \frac{p_i}{p} = -nR \sum_i x_i \ln x_i.$$

Így a moláris elegyedési entrópiaváltozás:

$$\Delta_{mix} S = -\frac{1}{n} \sum_i n_i R \ln \frac{p_i}{p} = -R \sum_i x_i \ln x_i$$

Az elegyedési entalpiaváltozás a $\Delta_{mix} H = \Delta_{mix} G + T\Delta_{mix} S$ kifejezés alkalmazásával:

$$\Delta_{mix} H = 0$$

Az ideális gázelegyekre tehát a moláris termodinamikai függvények értéke (a tiszta szeparált komponensekhez tartozó érték és a változás értékének összege):

$$G_{m,mix} = \sum_{i=1}^K x_i G_{m,i} + RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i$$

$$S_{m,mix} = \sum_{i=1}^K x_i S_{m,i} - R \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i$$

$$H_{m,mix} = \sum_{i=1}^K x_i H_{m,i}$$

Vegyünk észre két dolgot:

1. $\Delta_{mix} X$ az X mennyiség moláris megváltozása az elegyedés során, így intenzív mennyiség. Mértékegysége J/mol.
2. Ideális gázelegyekre az elegyedési entalpia (állandó T és p mellett) zérus.

Az elegyedés nem annyira kézenfekvő esete: reális gázok keveredése

Reális gázok elegyének definíciója:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ}$$

és

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

ahol f_i az i -ik komponens fugacitása, p_i a parciális nyomása és $\mu_i^0 = \mu_i(T, p^\circ)$, a tiszta ideális gáz kémiai potenciálja p° nyomáson. A fugacitási tényező segítségével:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i.$$

Általában az elegyedési termodinamikai függvények eltérnek az ideális esetben számolttól. Azonban van egy fontos eset, amikor reális gázok elegye ideális elegyként viselkedik!

Tételezzük fel, hogy

$$f_i(T, p, x_i) = x_i f_i^*(T, p),$$

azaz az i -ik komponens elegybeli fugacitása egyenesen arányos az i -ik komponens móltörtjével és a tiszta komponens azonos hőmérsékleten és nyomáson vett fugacitásával.

Írjuk fel a T hőmérsékletű és p nyomású állapot kémiai potenciálját, $\mu_i^*(T, p)$ -t, a tiszta állaputra vonatkozó fugacitással, f_i^* -al.

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i^*}{p^\circ}$$

Írjuk be a tiszta ideális gáz kémiai potenciálját

$$\mu_i^0 = \mu_i^*(T, p) - RT \ln \frac{f_i}{p^\circ}$$

a gázelegyek kémiai potenciáljának egyenletébe:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) - RT \ln \frac{f_i}{p^\circ} + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ} = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^*}$$

Kihasználva az $\frac{f_i}{f_i^*} = x_i$ összefüggést:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i .$$

Ez az egyenlet teljes formai hasonlóságot mutat az ideális gázelegy kémiai potenciáljának összetétel-függésével. Emlékezzünk ideális gázelegyekre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln x_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

Így aztán nem meglepő, ha a fenti tulajdonsággal bíró reális gázokból álló elegy ugyanolyan elegyedési tulajdonságokkal bír, mint az ideális gázok elegye. Ez azt jelenti, hogy ideális elegyként az elegyedési termodinamikai állapotfüggvények azonosak lesznek az ideális gázok elegyére talált összefüggésekkel:

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} G &= RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i \\ \Delta_{mix} S &= -R \sum_i x_i \ln x_i \\ \Delta_{mix} H &= 0 . \end{aligned}$$

AZ ELEGYKÉPZŐDÉS TERMODINAMIKÁJA: ÁLTALÁNOSÍTÁS

Ideális és reális elegyek

Definíció:

Azokat az elegyeket (halmazállapottól függetlenül), melyekben a kémiai potenciál összetétel függése a

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

egyenletet követi ideális elegyeknek nevezzük. Azokat az elegyeket, melyekre a fenti definiáló egyenlet nem áll fenn reális elegyeknek nevezzük.

Az ideális elegyek képződésekor állandó hőmérsékleten a térfogat, az entalpia és a belső energia additív. Ezen csoportba tartozó Y extenzív tulajdonságokra ideális elegy képződésekor tehát:

$$Y_{mix}^{id} = \sum_{i=1}^K n_i Y_{m,i}$$

ahol $Y_{m,i}$ az i -ik tiszta komponens moláris tulajdonsága.

A reális elegyek esetén a térfogat, az entalpia, és a belső energia nem additív mennyiségek. Ezen csoportba tartozó Y extenzív tulajdonságokra reális elegy képződésekor:

$$Y_{mix}^{re} = \sum_{i=1}^K n_i y_i$$

ahol y_i az i -ik komponens parciális moláris tulajdonsága az elegyben.

A reális elegyedésre vonatkozó és az ideális elegyedésre számított extenzív mennyiség különbségét excessz mennyiségnek nevezzük:

$$Y^E = Y_{mix}^{re} - Y_{mix}^{id} = \sum_{i=1}^K n_i y_i - \sum_{i=1}^K n_i Y_{m,i}$$

Az entrópia, a szabadenergia, a szabadentalpia sem ideális, sem reális elegyedés esetén nem additív mennyiségek.

Kétkomponensű rendszerek adatainak ábrázolása

Független változó: móltört, $x_1: 0 \rightarrow 1$, $x_2: 1 \rightarrow 0$

Függő változó: Y_m intenzív mennyiség.

Ideális elegyek additív mennyiségei:

$$Y_{mix}^{id} = n_1 Y_{m,1} + n_2 Y_{m,2}.$$

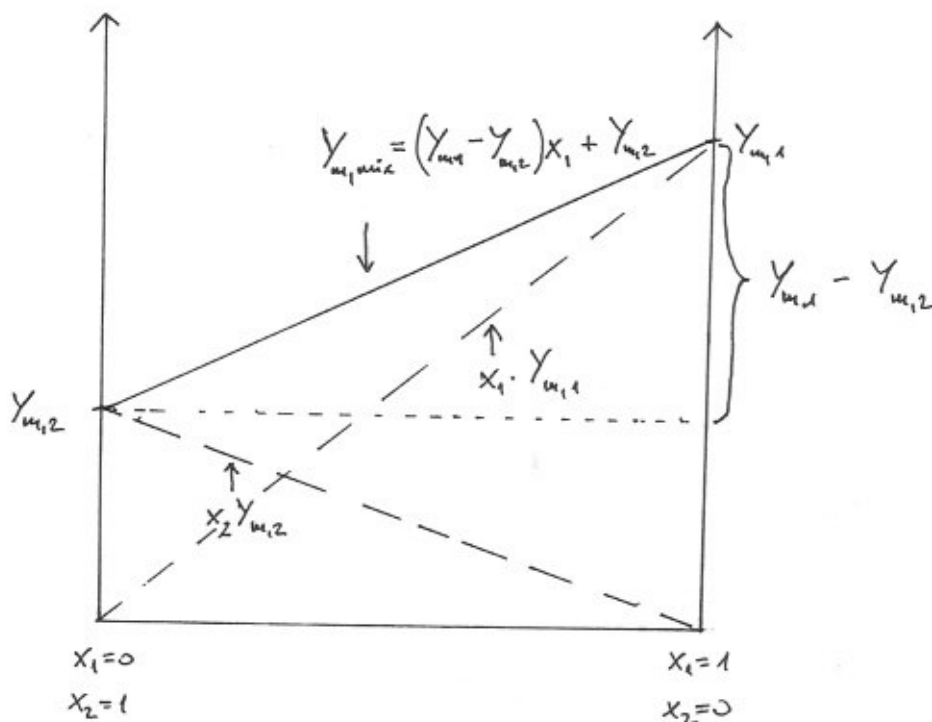
Az egyenletet elosztva a rendszer anyagmennyiségével

$$\begin{aligned} Y_{m,mix}^{id} &= x_1 Y_{m,1} + x_2 Y_{m,2} = x_1 Y_{m,1} + (1 - x_1) Y_{m,2} \\ &= (Y_{m,1} - Y_{m,2}) x_1 + Y_{m,2} \end{aligned}$$

Egyenes egyenlete!

Y lehet V , H vagy U is. Ekkor az elegyedési térfogat, elegyedési entalpia, vagy elegyedési belső energia (állandó T mellett) zérus.

ÁBRA:



Ugyanezen mennyiségek reális elegyekre:

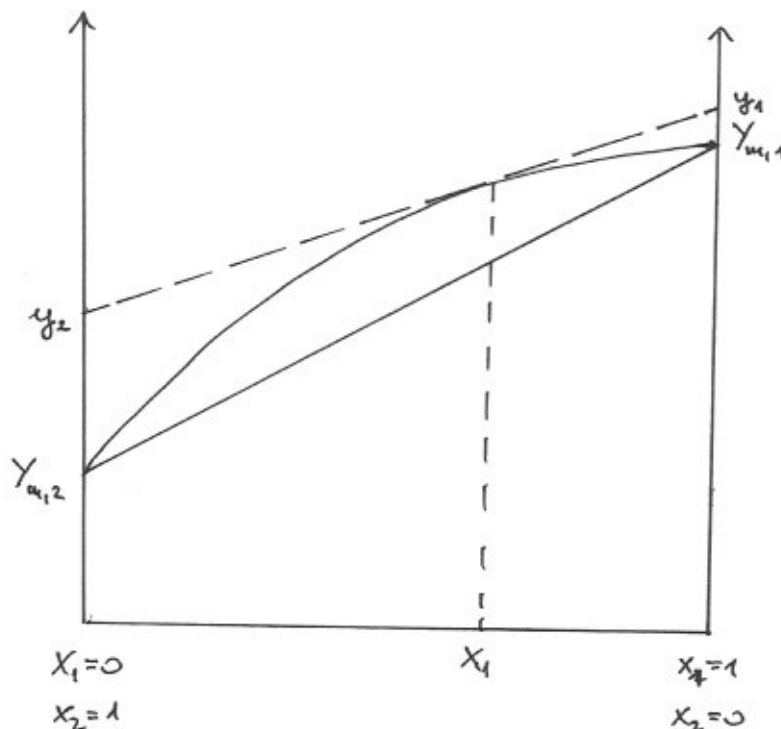
$$Y_{mix}^{re} = n_1 \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} + n_2 \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = n_1 y_1 + n_2 y_2.$$

Az egyenletet elosztva a rendszer anyagmennyiségével

$$\begin{aligned} Y_{m,mix}^{re} &= x_1 \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} + x_2 \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = x_1 y_1 + x_2 y_2 \\ &= x_1 y_1 + (1 - x_1) y_2 = (y_1 - y_2) x_1 + y_2 \end{aligned}$$

Nem egyenes egyenlete (ld. a görbét az alábbi ábrán), hiszen y_1 és y_2 , a parciális moláris mennyiségek változnak az összetétellel. Jelentése viszont jól érzékelhető a kétdimenziós ábrázoláson:

ÁBRA:



Tulajdonságok:

Görbe $Y_{m,1}$ és $Y_{m,2}$ végpontokkal: az elegyre vonatkozó Y_m intenzív mennyiség az x függvényében reális elegyedés esetén.

Egyenes $Y_{m,1}$ és $Y_{m,2}$ végpontokkal: az elegyre vonatkozó Y_m intenzív mennyiség az x függvényében ideális elegyedés esetén. (Jelöli természetesen a az elegyedés előtti Y_m intenzív mennyiséget is, ezért $\Delta_{mix}Y = 0$)

A két görbe végpontja a tiszta komponensek moláris Y -ja.

Az egyenes és a görbe távolsága egy adott móltört esetén adja az excessz mennyiséget (ez itt moláris mennyiség!). Ez a mennyiség itt egyenlő $\Delta_{mix}Y$ -
nal is!

Egy adott móltört esetén a görbe deriváltjának egyenlete:

Tudjuk, hogy $n = n_1 + n_2$ és $x_1 = n_1 / n$ és $x_2 = n_2 / n$

Legyen: $Y_{m,mix} = Y_{mix} / n$

A parciális molárisokat kifejezhetem $Y_{m,mix}$ segítségével:

$$y_1 = \left(\frac{\partial Y_{mix}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \left(\frac{\partial n Y_{m,mix}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = Y_{m,mix} + n \left(\frac{\partial Y_{m,mix}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2}$$

Mivel $x_2 = n_2 / n$,

$$\left(\frac{\partial Y_{m,mix}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \left(\frac{dY_{m,mix}}{dx_2} \right) \left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \frac{-n_2}{n^2} \left(\frac{dY_{m,mix}}{dx_2} \right)$$

Ezért

$$y_1 = Y_{m,mix} - \frac{n_2}{n} \left(\frac{dY_{m,mix}}{dx_2} \right),$$

vagy

$$Y_{m,mix} = y_1 + x_2 \left(\frac{dY_{m,mix}}{dx_2} \right)$$

Vagyis a parciális moláris mennyiségek különbsége adja a görbe meredekségét egy adott móltört mellett. Az érintők tengelymetszete ez alapján értelmezhető, mint az adott móltörtnél a parciális moláris Y értéke (y_1 és y_2 az ábrán).

Y lehet V , H vagy U is, elegyedési térfogat, elegyedési entalpia, vagy elegyedési belső energia (állandó T mellett).

Az elegyedési entalpiaváltozás

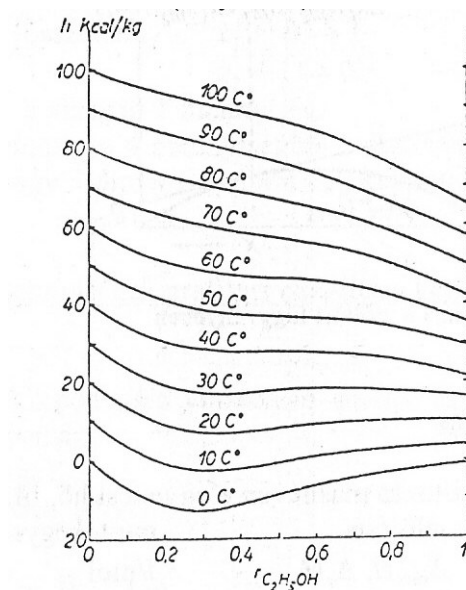
Alternatív kifejezések: elegyedési hő, oldáshő

Típusai (ld. RM jegyzet):

- integrális
- differenciális
- utolsó
- hígítás
- végtelen hígítás

Mivel az elegyek entalpiája hőmérsékletfüggő, az entalpiát három dimenzióban, vagy szintvonalas ábrán ábrázolhatjuk.

ÁBRA: RM jegyzet 6.2.
Etanol-víz elegy entalpia-összetétel diagramja



Az elegyedési entrópiaváltozás és szabadentalpia-változás: ideális elegyek

Ideális elegyekre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

Ebből következően az elegyedésre jellemző termodinamikai függvények:

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i$$

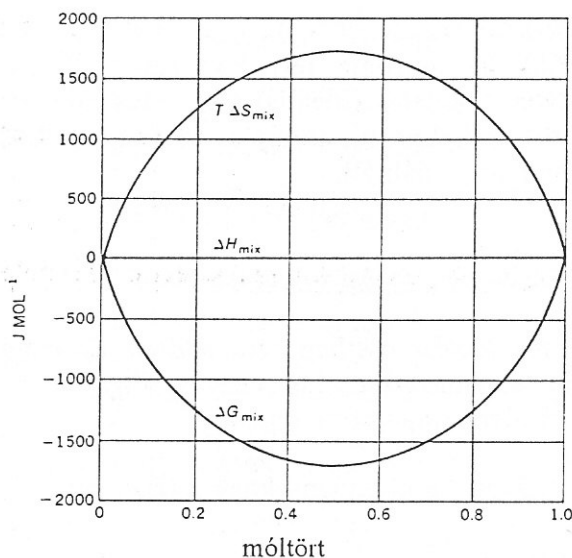
$$\Delta_{mix} S = -R \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i$$

$$\Delta_{mix} H = 0$$

$$\Delta_{mix} V = 0.$$

Az ideális elegy képződésekor a rendszer termodinamikai függvényeinek változása:

ÁBRA: RM jegyzet 6.3.



Az ábráról látható, hogy bármilyen összetételű ideális elegy képződése a tiszta komponensekből önként lejátszódó folyamat.

Az elegyedési entrópiaváltozás és szabadentalpia-változás: reális elegyek

Azokat az elegyeket (halmazállapottól függetlenül), melyekben a kémiai potenciál összetétel függése NEM követi a

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

egyenletet reális elegyeknek nevezzük.

Azonban reális elegyeket alkotó komponensek kémiai potenciálja is felírható az ideális elegyek alakjához hasonlóan (a fugacitás bevezetésének filozófiáját követve):

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i$$

ahol a_i az i -ik komponens aktivitása.

Az aktivitás fogalmára rögtön visszatérünk!

Az aktivitás segítségével az elegyedés termodinamikai függvényei:

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln a_i$$

vagy

$$G_{m,mix} = \sum_{i=1}^K x_i G_{m,i} + RT \sum_{i=1}^K x_i \ln a_i$$

A további mennyiségekre általában:

$$\Delta_{mix} H \neq 0$$

$$\Delta_{mix} V \neq 0$$

Még néhány gondolat a kémiai potenciálról

A kémiai potenciál hőmérséklet és nyomásfüggését már ismerjük korábbról:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,n_j}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}\right)_{p,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} (-S)\right)_{p,n_j} = -s_i$$
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{p,n} = v_i$$

Összetétel-függés:

$$\mu = \mu(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_K) \text{ vagy } \mu = \mu(T, p, x_1, x_2, x_3, \dots, x_K)$$

Az utóbbi függvénykapcsolatot választva (a két függvény ekvivalens) az ideális elegyekre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i,$$

így

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{p,x} = \frac{RT}{x_i},$$

vagy kényelmesebben ($\ln x_i$ -t választva összetételi változónak):

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \ln x_i}\right)_{p,x} = RT$$

Ideális elegyekre:

$$d\mu_i = v_i dp - s_i dT + RT d \ln x_i$$

AZ AKTIVITÁS

Praktikus okokból érdemes a nem-ideális elegyek komponenseinek kémiai potenciálját is felírni az ideális elegyekéhez hasonló alakba:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i$$

ahol a_i az i -ik komponens aktivitása.

Az egyenlet felírásának szempontjai:

- a kémiai potenciál nem csak az $\ln x$ szerint változik reális elegyekben
- minden fázisra alkalmazható kifejezéshez jussunk
- más-más összetételi változóval is kifejezhető egyenletet kapjunk

Az ideális elegyekkel való formai hasonlóság megtartása miatt az egyenletet felírhatjuk a további módon is:

$$\begin{aligned}\mu_i(T, p) &= \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i \\ &= \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \\ &= \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i\end{aligned}$$

a_i : aktivitás (relatív aktivitás), dimenzió nélküli mennyiség

γ_i : aktivitási tényező, dimenzió nélküli mennyiség

Mind a_i , mind γ_i függenek az állapotjelzőktől és az összetételi változóktól is.

Az aktivitás pontos definíciója azonban függ attól, hogy az elegy milyen feltételek mellett közelíti meg az ideális állapotot, valamint függ az alkalmazott összetételi változóktól is.

Definíció #1:

$$\begin{aligned}\mu_i(T, p) &= \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \\ &\text{és} \\ \gamma_i &\rightarrow 1, \text{ ha } x_i \rightarrow 1 \text{ minden komponensre}\end{aligned}$$

Általában olyan elegyekre használják, ahol a komponensek mindegyike tiszta állapotban folyadék. Ekkor $\mu_i^*(T, p)$ az illető tiszta komponens kémiai potenciálja.

Definíció #2:

Általában olyan elegyekre használják, melyekben egy vagy több komponens gáz vagy szilárd halmazállapotú. Ilyen elegyekre általában megkülönböztetünk oldószeret és oldott anyagokat.

Az oldószerre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{és} \quad \gamma_i \rightarrow 1, \text{ ha } x_i \rightarrow 1$$

Az oldott komponensekre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{és} \quad \gamma_i \rightarrow 1, \text{ ha } x_i \rightarrow 0$$

Az oldószerre az aktivitási koefficiens a tiszta fázisban válik egységnyivé, míg az oldott anyagra a végtelen hígítás határesetében elképzelt tiszta anyag kémiai potenciálja felel meg $\mu_i^*(T, p)$ -nek.

Definíció #3:

Szorosan kapcsolódik a 2. definícióhoz, azzal a különbséggel, hogy nem móltört, hanem molalitás (vagy koncentráció) összetételi változót használunk az oldott anyag kémiai potenciálja összetétel-függésének megadásához.

Az oldószerre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{és} \quad \gamma_i \rightarrow 1, \text{ ha } x_i \rightarrow 1$$

Az oldott komponensekre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i \frac{m_i}{m^\circ} \quad \text{és} \quad \gamma_i \rightarrow 1, \text{ ha } m_i \rightarrow 0$$

vagy

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i \frac{c_i}{c} \quad \text{és} \quad \gamma_i \rightarrow 1, \text{ ha } c_i \rightarrow 0$$

A megfelelő definíció kiválasztása a vizsgált jelenségtől függ.