Aktualizálva: 2007. november 18.

Bevezetés a kémiai termodiamikába

egyetemi jegyzet

írta Keszei Ernő



Eötvös Loránd Tudományegyetem Budapest, 2006

Előszó

Ez a jegyzet az ELTE kémia alapszak fizikai kémia című tantárgyának előadásaihoz készült. Tartalmazza mindazt a tananyagot, amelyet a fizikai kémia 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 klasszikus – a 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 jegyzet azt ígéri olvasóinak, hogy kevés, könnyen átlátható alapösszefüggés ismeretében az összes kémiai termodinamikai probléma viszonylag egyszerűen megoldható, következésképpen megérthető. A témakör ilyetén 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 legtöbbjének 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 alapos 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 jegyzet figyelembe veszi az ő szükségleteiket is, és meg kívánja könnyíteni számukra a gyakorlatban leggyakrabban előforduló, sok kémiai komponenst tartalmazó rendszerek termodinamikájának mélyebb megismerését.

Budapest, 2007. február

Keszei Ernő

Tartalomjegyzék

Előszó	3
Tartalomjegyzék	4
1. Bevezetés	7
2. A termodinamika axiómái	9
2.1. Termodinamikai rendszerek, az 1. axióma	10
2.1.1. Kényszerfeltételek és az energia mérhetősége mechanikai munka útján	12
2.2. A termodinamikai egyensúly feltétele, a 2., 3. és 4. axióma	15
2.2.1. Az entrópiafüggvény tulajdonságai	16
2.2.2. A differenciális fundamentális egyenlet tulajdonságai	19
2.2.3. A hőmérséklet és az entrópia skálája	22
2.2.4. A fundamentális egyenlet és az állapotegyenletek kapcsolata	23
2.2.5. Az ideális van der Waals fluidum fundamentális egyenlete	24 28
3. Termodinamikai egyensúly izolált és állandó entrópiájú rendszerekben	31
3.1. Termikus egyensúly	34
3.2. Termikus és mechanikai egyensúly	38
3.3. Termikus és kémiai egyensúly	39
4. Termodinamikai egyensúly egyéb feltételek esetén	41
4.1. Egyensúly állandó nyomású rendszerekben. Az entalpia	41
4.2. Egyensúly állandó hőmérsékletű, állandó térfogatú rendszerekben. A szabadenergia	43
4.3. Egyensúly állandó nyomású és hőmérsékletű rendszerekben. A szabadentalpia	45
4.4. Az egyensúlyi feltételek összefoglaló áttekintése. Az energiajellegű potenciálfüggvények	47
tulajdonsagai	4/
4.4.1. Munka es no szamitasa termodinamikai potenciálfüggyények számítása mérhető mennyiségekkel	49 50
4.4.3. Termodinamikaj mennyiségek számítása fundamentális egyenlet alapján	54
4.5. Reális gázok folyadékok és szilárd testek állanotegyenletei	55
4.5.1. Reális gázok kémiai potenciálja és a fugacitás	60
5. Termodinamikai folyamatok és gépek	63
5.1. Kvázisztatikus, reverzibilis és irreverzibilis változások	63
5.2. Hőerőgépek működése. A Carnot gép és a Carnot körfolyamat	66
5.3. Hűtőgépek és hőszivattyúk működése. A Carnot hűtőgép és a Carnot hőszivattyú	69
5.4. Hőerőgépek és hűtőgépek a gyakorlatban	71
5.4.1. Rankine körfolyamattal működő hőerőgépek	72
5.4.2. Rankine körfolyamattal működő hűtőgép és hőszivattyú	73

5.4.3. Izentalpikus folyamatok: a Joule-Thompson effektus	75
6. Elegyek (többkomponensű rendszerek) termodinamikai leírása	78
6.1. Parciális moláris mennyiségek	78
6.1.1. A kémiai potenciál mint parciális moláris mennyiség	80
6.1.2. Parciális moláris mennyiségek meghatározása kísérleti adatokból	81
6.2. Ideális elegyek termodinamikai leírása	83
6.2.1. Ideális gázok elegyei	83
6.2.2. Ideális elegyek tulajdonságai	85
6.2.3. Alternatív vonatkoztatási rendszerek	88
6.2.4. Aktivitás és standard állapot	90
6.3. Reális elegyek termodinamikai leírása	92
6.3.1. Reális gázok elegyei	93
6.3.2. A kémiai potenciál kifejezése móltörttel	96
6.3.3. A kémiai potenciál kifejezése oldatkoncentrációval	98
6.3.4. Standard állapotok és aktivitások áttekintése	99
6.3.5. Realis elegyek tulajdonságai	105
6.4. Ideális oldatok és ideálisan híg oldatok	107
7. Fázisegyensúlyok	111
7.1. Fázisok stabilitása	113
7.2. Tiszta anyagok fázisegyensúlyai	115
7.2.1. Tiszta anyagok fázisdiagramjai	120
7.2.2. Egyensúlyban lévő fázisok mennyiségének számítása: az emelőszabály	125
7.2.3. Egyensúlyi nyomás és hőmérséklet számítása: a Clausisus-Clapeyron egyenlet	126
7.2.4. Első- és másodrendű fázisátalakulások	129
7.3. Kétkomponensű ideális elegyek folyadék-gőz egyensúlya	132
7.4. Kétkomponensű reális elegyek folyadék-gőz egyensúlya	138
7.5. Korlátlanul elegyedő kétkomponensű ideális elegyek szilárd-folyadék egyensúlya	142
7.6. Kétkomponensű rendszerek fázisegyensúlyai korlátoltan elegyedő komponensek esetén	143
7.6.1. Folyadék-folyadék fázisdiagramok	145
7.6.2. Folyadék-szilárd fázisdiagramok	147
7.6.3. Kolligatív tulajdonságok: kétkomponensű elegyek egyensúlya az egyik komponenst tartalma:	zó fázissal 148
7.7. Komponensek elválasztása különböző fázisdiagramok esetén	149
7.8. Többkomponensű elegyek fázisdiagramjai	149
Függelék	151
F1. Többváltozós függvényekre vonatkozó néhány fontos összefüggés	151
F1.1. Többváltozós függvények differenciálása	151
F1.2. Összetett függvények differenciálása	154
F1.3. Implicit függvények differenciálása	154
F1.4. Többváltozós függvények integrálása	155
F1.5. Homogén elsőfokú függvényekre vonatkozó Euler egyenlet	156
F2. Extenzív változók cseréje intenzív változóra. A Legendre transzformáció	158
F2.1. A Legendre transzformáció	158
F2.1. Az entrópiafüggvény Legendre transzformációja	160

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 makroszkopikus 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 $\theta \epsilon \rho \mu \eta$ [therme] = hőség, meleg, valamint az ugyancsak görög $\delta v \alpha \mu \zeta$ [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 elektromosságtan 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 nyomonkövetésével 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 alkalmazhassuk. A tankönyv első része ezért a termodinamikai alapok leírásával foglalkozik.

Amint említtettük, 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 bizonvítható, illetve azokból származtatható. A termodinamikának ez az axiomatikus felépítése 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 kölcsönhatásaiknak 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 $(6,022 \times 10^{23}$ 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. 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 függelékből 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 sem az időtől, sem a helytől. Könnyen belátható, hogy az ilyen anyagok pl. akár áramolhatnak is, amikre pedig a termodinamika nem lenne teljes mértékben használható. 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,* kémiailag *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 $n_1, n_2, ..., n_K$ 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 $\mathbf{n} = (n_1, n_2, ..., n_K)$ anyagmennyiség-vektort –, valamint az *U* belső energiát és a *V* térfogatot megadjuk, akkor (termodinamikai szempontból) mindent tudunk az adott állapotról, az *U*, *V*, n_1 , n_2 ,... 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.

Érdemes 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 "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 létezhet; az egyik az álló, a másik a fekvő helyzet. Nyilvánvaló, hogy a fekvő helyzet kisebb energiájú, ezért stabilisabb az álló helyzetnél. 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 kevéssé 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 H₂ és O₂ 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. Érdemes 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 hullámzása, minden nukleáris és kémiai reakció lejátszódna, 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.

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
félig áteresztő	félig zárt (félig nyitott)

2.1. táblázat. Tartálytípusok és a segítségükkel megvalósítható termodinamikai rendszerek

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.

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

$$W = \int_{s_1}^{s_2} F \, ds \,. \tag{2.1}$$

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

¹ A latin *insula* = sziget szó származéka.

² A diabatikus, adiabatikus és diatermikus szavak eredete görög. A görög $\delta\iota\alpha\beta\alpha\sigma\iota\varsigma$ [diabaszisz] átkelőhelyet jelent (pl. folyón), az ebből származó $\delta\iota\alpha\beta\alpha\tau\iota\kappao\varsigma$ [diabatikosz] pedig átjárhatót. Utóbbiból a tagadást kifejező α - prefixummal képzett $\alpha\delta\iota\alpha\beta\alpha\tau\iota\kappao\varsigma$ [adiabatikosz] 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 $\theta\epsilon\rho\mu\eta$ [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.

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:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P \, dV \tag{2.2}$$

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:

$$\Delta_1^2 U = W_{adiabatikus} = -\int_{V_1}^{V_2} P \, dV \tag{2.3}$$

A $\Delta_1^2 U$ jelölés a belső energia megváltozását jelenti az 1-el 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:

$$Q = \Delta_1^2 U - W \tag{2.4}$$

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:

$$\Delta U = Q + W \tag{2.5}$$

Észrevehetjük a fentiek alapján, hogy az 1. axióma egyúttal az energia megmaradását is kifejezi, beleértve ebbe annak hőátadás útján történő megváltozását is.

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, 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, 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, mil 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 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? Megszüntetve a dugattyú rögzítését (a merevséget flexibilitásra változtatva), az elmozdulhat valamelyik irányban. Ez persze térfogatváltozásas jár, ami az U^{α} és U^{β} belső energia megváltozását vonja maga után. Megszüntetve 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 áteresztő membránra is, amely egyes kémiai komponenseket átereszt, 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 fogalmaznánk 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. a zárt, 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 $U, V, n_1, n_2, ..., n_K$ 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 ruházza 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

$$S = S(U, V, n_1, n_2, \dots n_K)$$
 (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 az 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 , ... n_K változói a teljes rendszer λV térfogatában ugyancsak λ -szorosra nőnek:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_K) = \lambda S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$
(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 $n_1, n_2, ... n_K$ anyagmennyiségek összegét – a rendszer összes anyagmennyiségét – jelöljük *n*-el. 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:

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

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

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

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

$$\sum_{i=1}^{K} x_i = 1 \tag{2.10}$$

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 $(u, v, x_1, x_2, ..., x_K)$ intenzív moláris entrópiafüggvényt megadó

$$s = s(u, v, x_1, x_2, \dots x_K)$$
 (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 faktorral történő transzformációja során változatlanok maradnak:

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

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

energiafüggvényhez. Természetesen az energiafüggvény ugyanígy invertálható, így belőle előállítható az entrópiafüggvény. Ezért az $U(S, V, n_1, n_2, ..., n_K)$ energiafüggvény megadása egyenértékű az $S(U, V, n_1, n_2, ..., n_K)$ 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, *energiaalapú* 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:

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

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 fejezeben foglalkozunk.) Érdemes ezzel kapcsolatban megjegyezni, hogy eszerint az entrópia skálájának zérus pontja egyértelműen meghatározott, akárcsak a *V* térfogaté vagy az n_1 , n_2 ,... 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 , ... n_K változók infinitezimális növekményeinek függvényében:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^{K} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} dn_i$$
(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 $\mathbf{n} = (n_1, n_2, ..., n_K)$ 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

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

azt a parciális energianövekményt jelenti, ami a térfogat és az összetétel változatlansága 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

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

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 növekményt összeadni:

$$(dU)_{S,V} = \sum_{i=1}^{K} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i$$
(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, n) energiafüggvény térfogat szerinti deriváltja a P nyomás –1-szerese, azaz

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

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:

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

(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:

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

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

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{K} \mu_i dn_i$$
(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, n) energiafüggvény. Ebből következik, hogy a (2.15) egyenlet intenzív mennyiségei is az *S*, *V*, *n* változók függvényei:

$$T = T(S, V, \boldsymbol{n}) \tag{2.23}$$

$$P = P\left(S, V, \boldsymbol{n}\right) \tag{2.24}$$

$$\mu_i = \mu_i \left(S, \, V, \, \boldsymbol{n} \right) \tag{2.25}$$

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) entrópiaalapú fundamentális egyenlet differenciális alakját is:

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

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

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

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i}{T} (U, V, \boldsymbol{n})$$
(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 jobbára 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-féle 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-féle 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 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, forráspontja pedig 212 °F. A szobahőmérséklet 70 °F közelében van.

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-ot:

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

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

következménye, hogy az energia és a hőmérséklet azonos dimenziójúak, legfeljebb skálájukban különbözhetnek egymástól. A megfelelő egységek hányadosa a kelvin és a joule aránya, $k_{\rm B} = 1,3806 \times 10^{-23}$ 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 6.022×10^{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 mólra vonatkoztatott arányossági tényező alkalmazása. Az anyagmennyiség egységét az Avogadro állandó segítségével lehet könnyen megfogalmazni, ami $N_{\rm A} = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Ennek felhasználásával az arányossági tényező éppen $R = k_{\rm B} N_{\rm A} = 8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a hőmérséklet és a moláris entrópia hányadosa. A fentiekből következően a k_BT részecskeenergiát, az RT pedig moláris energiát jelent.

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 $f(x_1, x_2, ..., x_n)$ homogén elsőfokú függvénye az $x_1, x_2, ..., x_n$ változóknak, akkor érvényes rá Euler tétele:

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

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

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

Írjuk át ezt az egyenletet a korábban azonosított parciális deriváltakkal

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

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

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

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

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

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

Gibbs-Duhem egyenlethez jutunk. Az egyenlet azt fejezi ki, hogy a *T*, *P* és $n_1, n_2, ..., n_K$ 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*:

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

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

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

Mariotte¹, valamint a Gay-Lussac² és az Avogadro³ törvényről később kimutatták, hogy azok szigorú érvényességének feltétele, hogy *a molekulák egymástól függetlenek legyenek*, azaz – rugalmas ütközéseiken túlmenően – *ne legyen köztük 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:

$$PV = nRT \tag{2.39}$$

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

$$U = \frac{3}{2} nRT \tag{2.40}$$

(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

$$\frac{P}{T} = R\frac{n}{V} \tag{2.41}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} R \frac{n}{U} \tag{2.42}$$

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-től 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:

¹ 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.)

² Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850) francia fizikus és kémikus. Ő ismerte fel gázok hőtágulásának általános törvényét, valamint gázelegyekben a komponensek független viselkedését.

³ Amadeo Avogadro, Quaregna grófja (1776-1856) olasz kémikus. Ő fogalmazta meg azt a hipotézist, hogy azonos nyomáson és hőmérsékleten gázok azonos térfogatában azonos számú molekula van.

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v} \tag{2.43}$$

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

Az így kapott állapotegyenletek alapján már könnyen felépíthetjük a fundamentális egyenletet. Ha az extenzív fundamentális egyenletet 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:

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

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

A fenti egyenlet 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:

$$u_{0,v_{0}}^{u_{1},v_{1}}d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{3}{2}R\int_{u_{0},v_{0}}^{u_{1},v_{0}}\frac{1}{u}du - R\int_{u_{1},v_{0}}^{u_{1},v_{1}}\frac{1}{v}dv$$
(2.47)

Az integrálásokat elvégezve az alábbi állapotegyenletet kapjuk:

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

$$S = \frac{3}{2}Rn + Rn - n\left(\frac{\mu}{T}\right)_{0} + nR\left[\frac{3}{2}\ln\frac{u}{u_{0}} + \ln\frac{v}{v_{0}}\right]$$
(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:

$$S = \frac{5}{2}Rn - n\left(\frac{\mu}{T}\right)_{0} + nR\ln\left[\left(\frac{U}{U_{0}}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{V}{V_{0}}\right)\left(\frac{n}{n_{0}}\right)^{-\frac{5}{2}}\right]$$
(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

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

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

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

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv \tag{2.53}$$

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:

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

ahol a korábbiakhoz hasonlóan

$$s_0 = \frac{3}{2} R \ln \frac{1}{u_0} + R \ln \frac{1}{v_0}$$
(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 ismételten 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:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \tag{2.56}$$

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 molekulákat egyenletes eloszlásban veszi körül a többi molekula, így azok vonzása egymást kiegyenlíti, így eredő erő nem hat rájuk. Az

¹ J. D. van der Waals ()

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 az $-a/v^2$ korrekció. Máshogy érvelve azt 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, aza 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:

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

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v} = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u}$$
(2.58)

Írjuk be ebbe a feltételi egyenletbe az első deriváltakat:

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

A jobb oldalt ki tudjuk számítani:

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

A feltétel így a

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

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

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

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

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

alakban írható. A két egyenlet összehasonlítása alapján a megkívánt feltétel

$$\frac{\partial(1/T)}{\partial(1/v)} = \frac{\partial(1/T)}{\partial(u/a)}$$
(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 csak 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:

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u+a/v} \tag{2.65}$$

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:

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

A fenti két deriválttal felírhatjuk a

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv \tag{2.67}$$

teljes differenciált, és annak integrálásával eljuthatunk az

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

intenzív fundamentális egyenlethez, vagy azt az n anyagmennyiséggel beszorozva az

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

extenzív fundamentális egyenlethez, amelyben $S_0 = ns_0$.

A fundamentális egyenletben szereplő konstansok közül *a* értéke kb. 0,003 és 1 Pa·m⁶ között, *b* értéke kb. 2,5×10⁻⁵ és 10×10⁻⁵ m³ 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, n)entrópiafüggvénnyel egyenértékű az U = U(S, V, n) függvény – ezért is nevezzük mindkét függvényt megadó egyenletet egyaránt fundamentális egyenletnek. Elvárhatjuk ezért azt is, hogy ha az S = S(U, V, n) entrópiafüggvény maximuma jellemzi összetett rendszerekben az egyensúlyi állapotot, akkor az U = U(S, V, n) függvénynek is rendelkeznie kell hasonló tulajdonsággal. Mivel az entrópia az energiának monoton növekvő függvénye, ezért az entrópiafüggvény energia szerinti parciális deriváltjára igaz a

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

összefüggés. Ennek alapján bizonyítható, hogy ott, ahol az entrópia szélső értéke maximum, az energiának is szélső értékének, minimumának kell lennie. Az összefüggés matematikailag is igazolható, de először gondoljuk meg, mi lenne, ha egyensúlyban az S = S(U, V, 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, 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 alrendszert jellemző valamely extenzív változó. (Ez hasonlóképpen lehetne a β alrendszert 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 $S(U^{\alpha}, X_{1}^{\alpha}, X_{2}^{\alpha}, ..., X_{m}^{\alpha}, U^{\beta}, X_{1}^{\beta}, X_{2}^{\beta}, ..., X_{m}^{\beta})$, 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: 3. Termodinamikai egyensúly izolált és állandó entrópiájú rendszerekben

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

(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:

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

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

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

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

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

összefüggés, amiből az következik, hogy

ha
$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2}\right)_U < 0$$
, akkor $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i^2}\right)_S > 0$. (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 \mathbf{n}^{α} változók, a β alrendszerben pedig U^{β} , V^{β} , és \mathbf{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} , \mathbf{n}^{α} és U^{β} , V^{β} , \mathbf{n}^{β} változóinak értékeit.



kezdetben hőszigetelő, majd hővezető

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

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

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

$$dS = dS^{\alpha} + dS^{\beta} \tag{3.9}$$

Az S(U, V, n) függvény teljes differenciálját változói függvényében a

$$dS = \left(\frac{\partial S^{\alpha}}{\partial U^{\alpha}}\right)_{V^{\alpha}, \mathbf{n}^{\alpha}} dU^{\alpha} + \left(\frac{\partial S^{\alpha}}{\partial V^{\alpha}}\right)_{U^{\alpha}, \mathbf{n}^{\alpha}} dV^{\alpha} + \sum_{i=1}^{K} \left(\frac{\partial S^{\alpha}}{\partial n_{i}^{\alpha}}\right)_{U^{\alpha}, V^{\alpha}, n_{j\neq i}^{\alpha}} dn_{i}^{\alpha} + \left(\frac{\partial S^{\beta}}{\partial U^{\beta}}\right)_{V^{\beta}, \mathbf{n}^{\beta}} dU^{\beta} + \left(\frac{\partial S^{\beta}}{\partial V^{\beta}}\right)_{U^{\beta}, \mathbf{n}^{\beta}} dV^{\beta} + \sum_{i=1}^{K} \left(\frac{\partial S^{\beta}}{\partial n_{i}^{\beta}}\right)_{U^{\beta}, V^{\beta}, n_{j\neq i}^{\beta}} dn_{i}^{\beta}$$
(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:

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

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

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

$$\frac{1}{T^{\alpha}} = \frac{1}{T^{\beta}} \tag{3.14}$$

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 \mathbf{n}^{α} , valamint U^{β} , V^{β} , és \mathbf{n}^{β} új értéke az egyensúly beállta után. A merev fal és a zártság miatt tudjuk, hogy V^{α} és \mathbf{n}^{α} , csakúgy, mint V^{β} és \mathbf{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:

$$U = U^{\alpha} + U^{\beta} = \text{állandó} \tag{3.15}$$

$$\frac{1}{T^{\alpha}} \left(U^{\alpha}, V^{\alpha}, \boldsymbol{n}^{\alpha} \right) = \frac{1}{T^{\beta}} \left(U^{\beta}, V^{\beta}, \boldsymbol{n}^{\beta} \right)$$
(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:

$$dU = \left(\frac{\partial U^{\alpha}}{\partial S^{\alpha}}\right)_{V^{\alpha}, \mathbf{n}^{\alpha}} dS^{\alpha} + \left(\frac{\partial U^{\alpha}}{\partial V^{\alpha}}\right)_{S^{\alpha}, \mathbf{n}^{\alpha}} dV^{\alpha} + \sum_{i=1}^{K} \left(\frac{\partial U^{\alpha}}{\partial n_{i}^{\alpha}}\right)_{S^{\alpha}, V^{\alpha}, n_{j\neq i}^{\alpha}} dn_{i}^{\alpha} + \left(\frac{\partial U^{\beta}}{\partial S^{\beta}}\right)_{V^{\beta}, \mathbf{n}^{\beta}} dS^{\beta} + \left(\frac{\partial U^{\beta}}{\partial V^{\beta}}\right)_{S^{\beta}, \mathbf{n}^{\beta}} dV^{\beta} + \sum_{i=1}^{K} \left(\frac{\partial U^{\beta}}{\partial n_{i}^{\beta}}\right)_{S^{\beta}, V^{\beta}, n_{j\neq i}^{\beta}} dn_{i}^{\beta}$$
(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 hőmérsék-leteket, a

$$dU = T^{\alpha} dS^{\alpha} + T^{\beta} dS^{\beta}$$
(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:

$$dU = \left(T^{\alpha} - T^{\beta}\right) dS^{\alpha} = 0 \tag{3.19}$$

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 csökkeni 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 \mathbf{n}^{α} , valamint V^{β} és \mathbf{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:

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

$$T^{\alpha}\left(S^{\alpha}, V^{\alpha}, n^{\alpha}\right) = T^{\beta}\left(S^{\beta}, V^{\beta}, n^{\beta}\right)$$
(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 $U = U^{\alpha}(S^{\alpha}, V^{\alpha}, \mathbf{n}^{\alpha}) + U^{\beta}(S^{\beta}, V^{\beta}, \mathbf{n}^{\beta})$ 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 egyszeresét, a deriváltak helyébe pedig írjuk be a megfelelő intenzív mennyiségeket:

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

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

$$dU = \left(T^{\alpha} - T^{\beta}\right)dS^{\alpha} - \left(P^{\alpha} - P^{\beta}\right)dV^{\alpha} = 0$$
(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:

$$S = S^{\alpha} + S^{\beta} = \text{állandó} \tag{3.25}$$

$$V = V^{\alpha} + V^{\beta} = \text{állandó} \tag{3.26}$$

$$T^{\alpha}\left(S^{\alpha}, V^{\alpha}, n^{\alpha}\right) = T^{\beta}\left(S^{\beta}, V^{\beta}, n^{\beta}\right)$$
(3.27)

$$P^{\alpha}\left(S^{\alpha}, V^{\alpha}, n^{\alpha}\right) = P^{\beta}\left(S^{\beta}, V^{\beta}, n^{\beta}\right)$$
(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:

$$dS = \frac{1}{T^{\alpha}} dU^{\alpha} + \frac{1}{T^{\beta}} dU^{\beta} - \frac{\mu_{i}^{\alpha}}{T^{\alpha}} dn_{i}^{\alpha} - \frac{\mu_{i}^{\beta}}{T^{\beta}} dn_{i}^{\beta} = 0$$
(3.29)

Használjuk ki a $-dU^{\alpha} = dU^{\beta}$ és $-dn_{i}^{\alpha} = dn_{i}^{\beta}$ egyenlőségeket, és végezzük el a kiemelést:

3. Termodinamikai egyensúly izolált és állandó entrópiájú rendszerekben

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

A dU^{α} és dn_i^{α} növekmények tetszőlegesek lehetnek, így az egyensúly feltétele az

$$\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} = 0 \tag{3.31}$$

$$\frac{\mu_i^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu_i^{\beta}}{T^{\beta}} = 0 \tag{3.32}$$

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 engedtünk meg. Több – akár az összes lehetséges – kölcsönhatás megengedése ezekhez az esetekhez hasonlóan írható le. Minden újabb kölcsönhatás egy-egy újabb tagot eredményez a szélső értékek 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-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 beállítható is 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 helyezzük, 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:

$$d(U+U^{r}) = 0 (4.1)$$

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

$$dU^r = -P^r dV^r \tag{4.2}$$



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 bele helyezett rendszer térfogatváltozásának mínusz egyszerese lehet, $dV = -dV^r$. Mindezek figyelembe vételével a teljes rendszer energiájának differenciálját

$$d(U+U^{r}) = dU - P^{r}dV^{r} = dU + P^{r}dV = 0$$
(4.3)

alakban írhatjuk. Használjuk ki a tartály és a bele helyezett rendszer nyomásainak egyenlőségét, azt, hogy $P = P^r$. Ezzel az egyensúly feltétele

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.

4. Termodinamikai egyensúly egyéb feltételek esetén

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

alakban írható. A P nyomást azért írhatjuk be a differenciálon belülre, 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 entalpiának¹ nevezzük, és fontos tulajdonságait meghatározhatjuk az U(S, V, n)függvényből kiindulva. A függvényt *H*-val jelöljük, és a (4.4) egyenlet alapján felírhatjuk annak

$$H = U + PV \tag{4.5}$$

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

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

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

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

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

$$H = H(S, P, \boldsymbol{n}) \tag{4.8}$$

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.

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

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 $θa\lambda πo g$ [thalposz] = melegítő hatás szóból az ενθαλπεια [enthalpeia], ami a befektetett hőre utal.

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:

$$d(U+U^r) = 0 \tag{4.9}$$

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

$$dU^r = T^r dS^r \tag{4.10}$$



hővezető belső fal

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

$$d(U+U^{r}) = dU + T^{r}dS^{r} = dU - T^{r}dS = 0$$
(4.11)

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

4. Termodinamikai egyensúly egyéb feltételek esetén

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

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

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*-el jelöljük¹:

$$F = U - TS \tag{4.13}$$

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

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

A TdS és – TdS tagok elhagyása után F differenciálját felírhatjuk

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

$$F = F(T, V, \boldsymbol{n}) \tag{4.16}$$

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

4.3. Egyensúly állandó nyomású és hőmérsékletű rendszerekben. A szabadentalpia

Állandó nyomású és hőmérsékletű rendszert úgy valósíthatunk meg, ha annak falai hővezetők 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"

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.

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:

$$dU^r = T^r dS^r - P^r dV^r \tag{4.17}$$



flexibilis belső fal

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:

$$d(U+U^{r}) = dU + T^{r}dS^{r} - P^{r}dV^{r} = dU - T^{r}dS + P^{r}dV = 0$$
(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:

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

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, Joshia Willard Gibbs (1839-1903) amerikai fizikus tiszteletére. Innen ered *G* jelölése is.

entalpia és a szabadenergia fenti származtatásához hasonlóan erről is könnyen belátható, hogy a G függvényt megadó

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

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

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

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

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

alakra egyszerűsödik.

4.4. Az egyensúlyi feltételek összefoglaló áttekintése. Az energiajellegű 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 alrendszerekben 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:

Termikus egyensúlyban:
$$T_j \equiv T$$
, $\forall j$ (4.23)

Mechanikai egyensúlyban:
$$P_j \equiv P$$
, $\forall j$ (4.24)

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

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	<i>S</i> (<i>U</i> , <i>V</i> , <i>n</i>) 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	<i>U</i> (<i>S</i> , <i>V</i> , <i>n</i>) minimuma	$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{K} \mu_i dn_i = 0$	$d^2 U > 0$
S és P állandó	$H(S, P, \mathbf{n})$ minimuma	$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{K} \mu_i dn_i = 0$	$d^2H > 0$
<i>T</i> és <i>V</i> állandó	$F(T, V, \boldsymbol{n})$ minimuma	$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^{K} \mu_i dn_i = 0$	$d^2F > 0$
<i>T</i> és <i>P</i> állandó	<i>G</i> (<i>T</i> , <i>P</i> , <i>n</i>) 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, n) függvényben mindegyik változó extenzív, és az extenzív mennyiségek (S, V és 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, 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 n) függvény valamelyik változóját a transzformáció során lecseréljük, akkor az új változó éppen az lesz, amelyik az U(S, V, 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.

$$\begin{array}{ll} A \ H(S, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = T \\ Az \ F(T, V, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ AG(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ AG(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ AG(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ AG(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \textbf{\textit{n}}} = -S \\ CO(T, P, \textbf{\textit{n}) \ \text{függvény deriváltjai:} & \left(\frac$$

Természetesen minden derivált ugyanazon független változók függvénye, mint az a potenciálfüggvény, 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 $(dU)_{V,n} = TdS$, állandó entrópia és összetétel esetén pedig $(dU)_{S,n} = -PdV$. Hasonlóképpen állandó nyomáson és összetételnél a (4.7) egyenlet alapján $(dH)_{P,n} = TdS$, 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

4. Termodinamikai egyensúly egyéb feltételek esetén

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, kémiailag 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*. 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 hozzáférhetők 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 táblázata alapján hőátadással kapcsolatos mérhető mennyiségeket definiálhatunk. *Állandó nyomáson mért moláris hőkapacitásnak* nevezzük a következő mennyiséget:

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

Állandó térfogaton mért moláris hőkapacitásnak nevezzük a következő mennyiséget:

$$c_{V} \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V,n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n}$$
(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 hőmérséklettartományban 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:

$$c_{P} \equiv \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,n}$$
(4.28)

$$c_{V} \equiv \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n}$$
(4.29)

A hőtágulási együttható az

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \tag{4.30}$$

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

Az izoterm kompresszibilitás a

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

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 $n_1, n_2, ..., n_K$ 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 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:

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

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

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

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

egyenletből, 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

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

alakban. Az α hőtágulási együttható – amint fentebb beláttuk – a G(T, P, 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:

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

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

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

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

$$dS = \frac{nc_P}{T} dT - \alpha V dP \tag{4.39}$$

Az entrópia ebből integrálással határozható meg:

$$S_{1}(T_{1}, P_{1}, \boldsymbol{n}) = S_{0}(T_{0}, P_{0}, \boldsymbol{n}) + \int_{P_{0}, T_{0}}^{P_{1}, T_{1}} \left(\frac{nc_{P}}{T} dT - \alpha V dP\right)$$
(4.40)

Mivel az S(T, P, n) állapotfüggvény, ezért az integrálás az alábbiak szerint is elvégezhető:

$$S_{1}(T_{1}, P_{1}, \boldsymbol{n}) = S_{0}(T_{0}, P_{0}, \boldsymbol{n}) + \int_{T_{0}, P_{0}}^{T_{1}, P_{0}} \frac{nc_{P}}{T} dT - \int_{T_{1}, P_{0}}^{T_{1}, P_{1}} dV dP$$
(4.41)

Tudjuk, hogy az entrópia értéke T = 0 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.

Érdemes megjegyezni, hogy ha egy összefüggésben c_P helyett c_V -re lenne szükség, akkor a deriváltak közötti összefüggés és a fenti eredmény 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:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} = \frac{nc_{P}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{V} - \alpha V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}$$
(4.42)

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

$$c_{V} = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V} = c_{P} - \frac{\alpha T V}{n} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{V}$$
(4.43)

Szokás ezt a két moláris hőkapacitás különbségeként felírni:

$$c_P - c_V = \frac{\alpha T V}{n} \left(\frac{dP}{dT}\right)_V \tag{4.44}$$

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 megmérhető mennyiség, de azt a ciklikus szabály alkalmazásával kifejezhetjük más deriváltakkal, amelyek mérhető mennyiségeket határoznak meg:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} \left/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T} = -\frac{V\alpha}{-V\kappa_{T}} = \frac{\alpha}{\kappa_{T}}$$
(4.45)

Ezt a (4.44) egyenletbe helyettesítve a

$$c_P - c_V = \frac{\alpha^2 T V}{n \kappa_T} \tag{4.46}$$

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

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T} \quad \text{és} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{nRT}{P^2 V} = \frac{1}{P} \quad (4.47)$$

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

$$c_{P} - c_{V} = \frac{1}{T^{2}} \frac{TVP}{n} = \frac{PV}{nT} = R$$
(4.48)

Fontos hangsúlyozni, hogy a $c_P - c_V = R$ összefüggés *csak ideális gázokra* érvényes; viszont általában *minden anyagra* alkalmazható a (4.46) 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

$$G = G(T, P, \boldsymbol{n}) \tag{4.49}$$

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 $\mathbf{n} = (n_1, n_2, ..., n_K)$ 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, n) entrópiafüggvény a (4.22) egyenlet értelmében előállítható

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} \tag{4.50}$$

alakban. A térfogat a V(T, P, n) függvényből határozható meg, amelyet a

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} \tag{4.51}$$

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

4. Termodinamikai egyensúly egyéb feltételek esetén

$$U = G - P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\mathbf{n}} - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\mathbf{n}}$$
(4.52)

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

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

$$F = G - P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{P,\mathbf{n}} \tag{4.54}$$

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

$$\mu_{i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i}}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$
(4.55)

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 *kompresszibilitási 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

$$v_{id} = \frac{RT}{P} \tag{4.56}$$

alakban írhatjuk. Ennek alapján ideális gázokra felírható az

$$\frac{RT}{Pv_{id}} = 1 \tag{4.57}$$

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

$$Z = \frac{RT}{Pv} \tag{4.58}$$

55

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

$$v = \frac{RT}{ZP}$$
 és a $P = \frac{RT}{Zv}$ (4.59)

állapotegyenleteket. Ez a megoldás azonban csak látszólag egyszerű, mivel a Z kompresszibilitási együttható 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. *viriálegyenlet*, 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

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v} \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right)$$
(4.60)

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

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$
(4.61)

kifejezés 1/v szerinti hatványsoraként írták fel. Ennek oka az volt, hogy az előzőekben leírt Z = Pv/RT komresszibilitási együttható 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 (4.60) *viriálegyenlet*¹ éppen ebben az alakjában használatos. A viriálegyenletet

$$P = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right)$$
(4.62)

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

$$v = \frac{RT}{P} + B + C'P + \dots$$
(4.63)

alak is, amit ugyancsak viriálegyenletnek 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 viriálegyüttható*, míg *C*-t *harmadik viriálegyütthatónak* nevezzük. (Az "első viriálegyüttható" a konstans A = RT/v lenne.) Néha használatosak a *D*, *E*, stb... *magasabb viriálegyütthatók* is, amennyiben nagyobb pontosság elérése kívánatos a számításokban. Nyilvánvaló, hogy tetszőleges pontosság érhető el, ha a Taylor sor megfelelően magas

¹ A *viriálegyenlet* és az abban szereplő *viriálegyütthatók* 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.

fokszámú tagjáig megadjuk a viriálegyenletet. Szobahőmérséklet környékén a második viriálegyüttható a legtöbb gázra már jó közelítést ad.

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

$$f = f^{id} + RT \left(\frac{B}{v} + \frac{C}{2v^2} + ...\right)$$
(4.64)

sorában szereplő *B*, *C*, stb. együtthatók megegyeznek a (4.60) viriálegyenlet együtthatóival. Ez az f(T, v) függvény *v* szerinti deriválásával könnyen belátható:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T} = \left(\frac{\partial f^{\text{id}}}{\partial v}\right)_{T} + RT\left(-\frac{B}{v^{2}} - \frac{2C}{2v^{3}} + ...\right)$$
(4.65)

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

$$-P = -\frac{RT}{v} - \frac{RT}{v} \left(\frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + ...\right)$$
(4.66)

összefüggéshez jutunk, ami megegyezik a 4.62 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 *hőmérsékletfüggőek*. 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 függnek, 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 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 $Z_{cr} = P_{cr}v_{cr}/RT_{cr}$

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 kompresszibilitás értéke kb. 0,27. Ez azt jelenti, hogy a $P_{\rm cr}$ kritikus nyomás, a $T_{\rm cr}$ kritikus hőmérséklet és a $v_{\rm cr}$ 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

$$P_{\rm r} = \frac{P}{P_{\rm cr}}, \qquad T_{\rm r} = \frac{T}{T_{\rm cr}} \qquad \text{és} \qquad v_{\rm r} = \frac{v}{v_{\rm cr}}$$
(4.67)

redukált mennyiségeket. A kritikus nyomás és a kritikus hőmérséklet ismeretében kiszámítható a kritikus moláris térfogat, ezekkel pedig felírható egy "általánosan érvényes" állapotegyenlet: $P_{\rm r}v_{\rm r} = RT_{\rm r}$. 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 hátterében lévő molekuláris kép alapján érthetjük meg. A molekulák között igen rövid hatótávolságú taszítóerők működnek, amik a molekulák átmérőjétől függnek, 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:

$$P_{\rm r} = \frac{8T_{\rm r}}{3v_{\rm r} - 1} - \frac{3}{v_{\rm r}^2} \tag{4.68}$$

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:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} = -\frac{P}{nRT} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nRT}{P} \right) = -P \left(\frac{\partial (1/P)}{\partial P} \right)_{T,n} = \frac{1}{P}$$
(4.69)

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

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n} = \kappa_T = \text{állandó}$$
(4.70)

összefüggés, amelynek integrálásával a

$$V = V_0 e^{-\kappa_T P} \tag{4.71}$$

állapotegyenletet kapjuk. (Ezt beláthatjuk úgy, hogy a fenti *V* függvényt deriválva *P* szerint visszakapjuk a – $\kappa_T V$ kifejezést.) Az egyenletben V_0 a térfogat határértéke az adott hőmérsékleten, zérus nyomáson. Ha kihasználjuk, hogy az atmoszférikustól 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

$$v = v_0 \left(1 - \kappa_T P \right) \tag{4.72}$$

állapotegyenletet kapjuk. Állandó hőmérsékleten és változatlan összetétel mellett a kémiai potenciál a nyomás függvényében a *vdP* kifejezés integrálásával számítható (ld. (6.31) egyenlet):

$$\mu(T,P) = \mu_0 + \int_0^P v \, dp \quad , \tag{4.73}$$

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

$$\mu = \mu_0 + v_0 \int_0^P (1 - \kappa_T p) dp = \mu_0 + v_0 P (1 - \frac{1}{2} \kappa_T P)$$
(4.74)

(v_0 itt a moláris a 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 az

$$f = \mu_0 + \frac{1}{2}\kappa_T P^2 v_0 \tag{4.75}$$

eredményre vezet. A második tag általában itt is elhanyagolható.

A moláris térfogat hőmérsékletfüggését a

$$\frac{dv_0}{dT} = \alpha_0 v_0 \tag{4.76}$$

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 (4.74) összefüggésből kaphatunk:

$$s = -\frac{d\mu_0}{dT} - \alpha P v_0 (1 - \frac{1}{2} \kappa_T P)$$
(4.77)

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

$$s = -\frac{d\mu_0}{dT} - \alpha P v_0 \tag{4.78}$$

összefüggés. Ebből a $h = \mu + Ts$ összefüggés alapján felírhatjuk a moláris entalpiát is, amihez a μ -t a (4.74) egyenletből helyettesíthetjük be:

$$h = \mu_0 - T \frac{d\mu_0}{dT} + P v_0 (1 - \frac{1}{2}\kappa_T P - \alpha T)$$
(4.79)

A korábbi érveléssel összhangban általában ebben a kifejezésben is elhanyagolható a Pv_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*):

$$dG = -SdT + VdP + \mu \,dn \tag{4.80}$$

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

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \tag{4.81}$$

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

$$\mu = \left(\frac{\partial [gn]}{\partial n}\right)_{T,P} = g \quad , \tag{4.82}$$

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

$$d\mu = -sdT + vdP \tag{4.83}$$

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

$$d\mu = RT \frac{1}{P} dP = RTd \ln P \quad . \tag{4.84}$$

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:

$$d\mu = vdP = RTd\ln f \tag{4.85}$$

A fenti egyenlet átírható

$$RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T} = v \tag{4.86}$$

alakba. Vonjuk ki ebből az ideális gázokra érvényes

$$RT\left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_{T} = \frac{RT}{P}$$
(4.87)

egyenletet:

$$RT\left[\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T} - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_{T}\right] = v - \frac{RT}{P}$$
(4.88)

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:

$$RT\left(\frac{\partial \ln[f/P]}{\partial P}\right)_{T} = v - \frac{RT}{P}$$
(4.89)

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

4. Termodinamikai egyensúly egyéb feltételek esetén

$$RT\left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial P}\right)_{T} = v - \frac{RT}{P}$$
(4.90)

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:

$$RT\int_{0}^{p} d\ln\varphi = \int_{0}^{p} \left(v - \frac{RT}{p}\right) dp$$
(4.91)

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:

$$RT\ln\varphi = \int_{0}^{P} \left(v - \frac{RT}{p}\right) dp$$
(4.92)

Az integrálás a jobb oldalon is elvégezhető, mivel P = 0 nyomáson v = RT/P, ezért az integrandus itt is mindig véges. A (4.85) egyenletet tehát átírhatjuk

$$d\mu = RTd\ln f = RTd\ln(\varphi P) \tag{4.93}$$

alakba. Így látszólag igen egyszerű összefüggéshez jutottunk, hiszen az ideális gázra érvényes (4.85) egyenletbe mindössze a φ korrekciós tényezőt (a fugacitási tényezőt) kellett beírni. Ne felejtsük el azonban, hogy a fugacitási tényező a (4.92) 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 (4.92) 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 függvényeiként 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 koordinátarendszerben ábrázoljuk, akkor annak képe egy olyan összefüggő felületet 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 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 *kvázisztatikus^l 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 μ 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 $1\mu m/0.001$ másodperc megfelel 10^{-3} m/s sebességnek, amely már biztosítja a kvázisztatikus változás feltételeit. A gyakorlatban alkalmazott sebességek azonban ennél általában nagyobbak. Vizsgáljuk meg, milyen következménye van a folyamatok kvázisztatikustól való eltérésének.

¹ A sztatikus név a *στατικος* [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".

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 veszteségként jelentkezne. Általánosítva azt mondhatjuk, hogy a kvázisztatikustól eltérő folyamatok munkavégzés szempontjából mindig *veszteséget* 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

$$TdS \ge \delta Q$$
 vagy $dS \ge \frac{\delta Q}{T}$ (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 meg-változtatásával 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 visszafele 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 C-be) és visszafelé (C-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 entrópianövekedéssel 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.

 $\Delta S > 0: \text{ természetes (irreverzibilis) folyamat}$ $\Delta S = 0: \text{ reverzibilis folyamat}$ $\Delta S < 0: \text{ nem természetes (nem spontán) folyamat}$ $dS > \frac{\delta Q}{T}: \text{ nem kvázisztatikus (irreverzibilis) folyamat}$ $dS = \frac{\delta Q}{T}: \text{ kvázisztatikus (reverzibilis) folyamat}$ $dS < \frac{\delta Q}{T}: \text{ lehetetlen folyamat}$

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. A 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 hőmérséklet-változás csak munkavégzéssel járó folyamatokban fordulhat elő, és a hőmérséklet változásával járó munkavégzés is veszteségmentes. A Carnot gép működése során megvalósuló körfolyamatot az 5.2. ábra szemlélteti.

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.



5.1. ábra. Hőerőgépek működésének elvi vázlata. 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

$$\eta = \frac{\text{kinyert munka}}{\text{felvett energia}(h\delta)}$$
(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-el és 3-al 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* ΔS 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. Felírhatjuk ezért a

$$W_{\rm be}|-|W_{\rm ki}|+|Q_{\rm be}|-|Q_{\rm ki}|=0$$
(5.3)

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

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

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

$$\eta = \frac{\text{kinyert munka}}{\text{felvett energia}(h\delta)} = \frac{|W_{ki}| - |W_{be}|}{|Q_{be}|} = \frac{|Q_{be}| - |Q_{ki}|}{|Q_{be}|}$$
(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:

$$\eta = \frac{T_{\rm m}\Delta S - T_{\rm h}\Delta S}{T_{\rm m}\Delta S} = \frac{T_{\rm m} - T_{\rm h}}{T_{\rm m}}$$
(5.6)

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

$$\eta = 1 - \frac{T_{\rm h}}{T_{\rm m}} \tag{5.7}$$

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 a 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.



5.3. ábra. Hűtőgép és hőszivattyú működésének elvi vázlata. A hűtőgép a kompresszor által végzett *W* munka felhasználásával a $T_{\rm h}$ hőmérsékletű hűtött térből $Q_{\rm h}$ hőt von el, a $T_{\rm m}$ hőmérsékletű melegtérbe pedig $Q_{\rm m}$ hőt ad le. A hőszivattyú a kompresszor által végzett *W* munka felhasználásával a $T_{\rm h}$ hőmérsékletű hidegtérből elvon $Q_{\rm h}$ hőt, a $T_{\rm m}$ hőmérsékletű fűtött térbe pedig $Q_{\rm m}$ hőt ad le. 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:

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

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

$$\varepsilon = \frac{|Q_{\rm h}|}{|Q_{\rm m}| - |Q_{\rm h}|} = \frac{T_{\rm h}\Delta S}{T_{\rm m}\Delta S - T_{\rm h}\Delta S} = \frac{T_{\rm h}}{T_{\rm m} - T_{\rm h}}$$
(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 14es 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:

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

A számlálóba így $Q_{\rm m}$ írható, a nevezőbe pedig ezúttal is $|W_{\rm be}| - |W_{\rm ki}|$, aminek helyére az energiamegmaradás alapján most is $|Q_{\rm ki}| - |Q_{\rm be}|$, azaz $|Q_{\rm m}| - |Q_{\rm h}|$ írható:

$$\varepsilon' = \frac{|Q_{\rm m}|}{|Q_{\rm m}| - |Q_{\rm h}|} = \frac{T_{\rm m}\Delta S}{T_{\rm m}\Delta S - T_{\rm h}\Delta S} = \frac{T_{\rm m}}{T_{\rm m} - T_{\rm h}}$$
(5.11)

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

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

$$\varepsilon' - \varepsilon = \frac{T_{\rm m}}{T_{\rm m} - T_{\rm h}} - \frac{T_{\rm h}}{T_{\rm m} - T_{\rm h}} = 1$$
 (5.12)

Ennek megfelelően a berendezés jósági tényezője hőszivattyúként mindig 1-el nagyobb, mint hűtőgépként.

Ha a környezeti hőmérséklet – 5 °C, és a belső teret 22 °C-ra fűtjük, a hőszivattyú jósági tényezője ideális Carnot gép esetén 10,9. A gyakorlatban ugyan ekkora 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 jósági 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 hőszivattyúkban 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

J. W. RANKINE (1820-1872) 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.



5.4. ábra. Rankine gőzkörfolyamattal működő hőerőgép vázlatos rajza, valamint az abban lejátszódó körfolyamat ábrázolása T-S diagramban. A 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.

A berendezés működése során a munkaközegként alkalmazott folyadékot egy szivattyú az Aval jelzett állapotból bejuttatja a nagyobb nyomású és hőmérsékletű kazánba, ahol az a T-Sdiagramban 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 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.

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 hevítenénk 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 (veszteségmentes) Rankine gép hatásfoka kisebb, mint az ugyanolyan hőmérsékletű hőtartályok között működő Carnot gép lethésí 66,4% lenne. A 600 °C-os és egy 20 °C-os hőtartály között működő Carnot gép (elméleti) hatásfoka 66,4% lenne. A 600 °C-ra túlhevített vízgőzzel és 20 °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 mellet kb. 39%-os hatásfokkal működő hőerőmű.

5.4.2. Rankine körfolyamattal működő hűtőgép és hőszivattyú

A kompresszoros háztartási hűtőgépek legtöbbje 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 legszembetűnőbb 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 párologtató a hidegtérből felveszi a Q_{be} hőt, ami a folyadék elpárologtatására használódik fel, majd a kompresszor által összenyomott gáz cseppfolyósodás 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 párologtatóban 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 elölről 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-Thompson 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 selyem-szövettel, 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 átpréselődve kitágul, és nyomása P_{ki} értékre csökken. Az áthatolás a fojtáson elegendően lassú ahhoz, hogy mind a bemenő, mind a kimenőoldalon egyensúly alakuljon ki.

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:

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

Ebből felírható az

$$U_{ki} + P_{ki}V_{ki} = U_{be} + P_{be}V_{be}$$
(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

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.

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

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P}}$$
(5.16)

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

$$H = G + TS \tag{5.17}$$

kifejezés alapján felírhatjuk:

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

A (4.38) egyenletből beírhatjuk $(dS/dP)_T$ helyébe – αv -t (v a moláris térfogat), a $(dG/dP)_T$ -ről pedig a (4.51) 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

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

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{H} = -\frac{v}{c_{P}}(1 - \alpha T)$$
(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. Ezt a hőmérsékletet, ahol az együttható értéke éppen zérus, *Joule-Thomson inverziós hőmérsékletnek* nevezzük. Ezt az

$$\alpha T_{\text{inverziós}} = 1 \tag{5.21}$$

feltételi egyenlet alapján számíthatjuk ki. Ideális gázok hőtágulási együtthatója

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}$$
(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 több inverziós hőmérséklet is lehetséges, de van egy olyan, amely alatt azok fojtáson keresztül tágítva mindig lehűlnek. Ez hidrogéngáz esetén pl. 193 K (–100,16 °C), de a hélium kivételével minden gáz esetén ennél nagyobb 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 leírásmód 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 anyag-

mennyiségeinek 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 ,... n_K anyagmennyiségek függvényében. A megfelelő moláris mennyiséget az

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

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

$$X = nx \tag{6.2}$$

alakban kapjuk az extenzív mennyiséget.

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

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

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

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

Ennek felhasználásával a (6.3) egyenlet

$$X = \sum_{i=1}^{K} n_i X_i \tag{6.5}$$

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

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

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

$$X_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K) = X_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_K)$$
(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 $G(T, P, n_1, n_2, ..., n_K)$ függvény parciális moláris mennyiségeként nyerhetjük (vö. (4.22) egyenlet):

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

$$\mu_i = H_i - TS_i \tag{6.9}$$

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

$$d\mu_{i} = \left(\frac{d\mu_{i}}{dT}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{d\mu_{i}}{dP}\right)_{T,x} dP + \sum_{i=1}^{K} \left(\frac{d\mu_{i}}{dx_{i}}\right)_{T,P,x_{j\neq i}} dx_{i}$$
(6.10)

alakban írható fel, ahol 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 $G(T, P, n_1, n_2, ..., n_K)$ függvény parciális deriváltjait azonosíthatjuk:

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

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

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

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = V_i$$
(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 $\mu_i(T, P, x_1, x_2, ..., x_K)$ függvény teljes differenciálját a következő alakban:

$$d\mu_{i} = -S_{i} dT + V_{i} dP + \sum_{i=1}^{K} \left(\frac{d\mu_{i}}{dx_{i}}\right)_{T,P,x_{j\neq i}} dx_{i}$$
(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

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

amiből

$$V = v(n_1 + n_2)$$
(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 *binaris* 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.

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

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

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) = \frac{(n_1 + n_2)\left(\frac{\partial n_2}{\partial n_1}\right) - n_2\left(\frac{\partial(n_1 + n_2)}{\partial n_1}\right)}{(n_1 + n_2)^2} = -\frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2}$$
(6.18)
(6.19)

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

$$V_1 = v - \frac{n_2}{(n_1 + n_2)} \frac{\partial v}{\partial x_2} = v - \frac{\partial v}{\partial x_2} x_2$$
(6.20)

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

$$v = V_1 + \frac{\partial v}{\partial x_2} x_2 \tag{6.21}$$

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

$$v = (1 - x_2)V_1 + x_2V_2 \tag{6.22}$$

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 2es 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

$$V = \frac{nRT}{P} \tag{6.23}$$

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 (6.23) egyenletben, akkor az a

$$V = \frac{RT\sum_{i=1}^{N} n_i}{P}$$
(6.24)

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = V_i = \frac{RT}{P}$$
(6.25)

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 (6.23) és (6.25) egyenlet alapján nyilván

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad , \tag{6.26}$$

míg az egész elegy esetén az össznyomás

$$P = \frac{\sum_{i=1}^{K} n_i RT}{V}$$
(6.27)

A két egyenlet összevetéséből látható, hogy

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{K} n_i} P = x_i P$$
(6.28)

Összefoglalva azt mondhatjuk, hogy ideális gázok elegyeinek P össznyomását összetehetjük a p_i parciális nyomások x_i móltörtekkel súlyozott összegéből, továbbá a p_i parciális nyomások pontosan megegyeznek azzal a nyomással, amelyet az *i*-edik komponens egyedül (tiszta állapotban) fejtene ki, ha az adott V térfogatban nem lenne rajta kívül más komponens. Megjegyezzük itt, hogy a parciális nyomást mindig

$$p_i = x_i P \tag{6.29}$$

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

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

$$d\mu_i = V_i \, dP \tag{6.30}$$

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 (6.29) egyenletnek megfelelően éppen a P össznyomás lesz. Az egyes komponensek kémiai potenciálját eközben a fenti differenciálegyenlet integrálásával

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, P) + \int_P^{p_i} V_i \, dp \tag{6.31}$$

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

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, P) + \int_{P}^{P_i} \frac{RT}{p} dp = \mu_i(T, P) + RT \ln \frac{p_i}{P}$$
(6.32)

A (6.29) egyenlet alapján p_i/P helyébe x_i írható:

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

Mivel a p_i és x_i között a (6.29) egyértelmű összefüggést teremt, ezért a fenti egyenlet

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i(T, P) + RT \ln x_i$$
(6.34)

alakban is írható. A (6.34) 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 (6.34) 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:

$$\mu_{i,\text{elegy}}(T,P,x_i) = \mu_{i,\text{tiszta anyag}}(T,P) + RT\ln x_i$$
(6.35)

A továbbiakban – a szokásoknak megfelelően – elhagyjuk a $\mu_{i,elegy}(T,P,x_i)$ jelölésében mind az "elegy" szót az indexben, mind a T, P, x_i változókat, amennyiben azoknak nincs valamilyen kitüntetett szerepük. Hasonlóképpen elhagyjuk a $\mu_{i,tisztaanyag}(T,P)$ jelölésében a "tiszta anyag" szót az indexben, valamint a T, P változókat, ehelyett a μ_i -t egy csillaggal jelöljük meg. Az így egyszerűsített (6.35) egyenlet ennek megfelelően az alábbi gyakran hivatkozott alakban írható

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \tag{6.36}$$

Mivel a μ_i kémiai potenciált a (6.36) egyenletben a tiszta anyag μ_i^* kémiai potenciáljához képest adtuk meg, ezért azt a *referenciaállapot kémiai potenciáljának* szokás nevezni, azaz a tiszta anyag a (6.36) egyenlet szempontjából a *referenciaállapot* vagy *vonatkoztatási állapot*.

Vizsgáljuk meg a következőkben, hogy a (6.36) 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^* -ról változott μ_i -re. A változást – az elegyedéssel kapcsolatos kémiai potenciálváltozást – a (6.36) egyenlet alapján

$$\Delta_{\min}\mu_i = \mu_i - \mu_i^* = RT\ln x_i \tag{6.37}$$

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

$$G = \sum_{i=1}^{K} n_i G_i = \sum_{i=1}^{K} n_i \mu_i$$
(6.38)

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 móltörteket írhatjuk:

$$g = \sum_{i=1}^{K} x_i \mu_i \tag{6.39}$$

A moláris elegyedési szabadentalpia így kifejezhető az alábbiak szerint:

$$\Delta_{\min}g = g - g^* = \sum_{i=1}^{K} x_i (\mu_i^* + RT \ln x_i) - \sum_{i=1}^{K} x_i \mu_i^*$$
(6.40)

Az eredmény:

$$\Delta_{\min}g = RT\sum_{i=1}^{K} x_i \ln x_i$$
(6.41)

Megállapítható tehát, hogy állandó hőmérsékletű és nyomású rendszerekben az ideális elegy képződése tiszta komponensekből a (6.41) egyenletnek megfelelő szabadentalpia-csökkenéssel jár. (Az x_i móltörtek ugyanis elegyekben rendre kisebbek 1-nél, így azok mindegyikének logaritmusa negatív.) Termodinamikai ismereteink alapján így azt mondhatjuk, hogy a keveredés spontán folyamat, azaz magától lejátszódik.

Az elegyedési entrópia is könnyen kiszámítható a kémiai potenciál (6.36) kifejezése és a (6.11) egyenlet felhasználásával:

$$-S_{i} = \left(\frac{\partial \mu_{i}}{\partial T}\right)_{P,\mathbf{n}} = \frac{\partial}{\partial T}(\mu_{i}^{*} + RT\ln x_{i}) = -S_{i}^{*} + R\ln x_{i} \quad , \qquad (6.42)$$

aminek alapján az elegy moláris elegyedési entrópiája:

$$\Delta_{\min} s = -R \sum_{i=1}^{K} x_i \ln x_i$$
(6.43)

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

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

$$V_{i} = \left(\frac{\partial \mu_{i}}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\mu_{i}^{*} + RT \ln x_{i}\right) = \left(\frac{\partial \mu_{i}^{*}}{\partial P}\right)_{T,n} = V_{i}^{*}$$
(6.44)

Az eredményből az derül ki, hogy a moláris térfogat elegyedéskor nem változik, ami a (6.5) egyenlet értelmében természetesen azzal jár, hogy az össztérfogat 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

$$H_i = \mu_i + TS_i \tag{6.45}$$

egyenletből következő

$$\Delta_{\min} h = \Delta_{\min} g + T \Delta_{\min} s \tag{6.46}$$

összefüggés alapján az elegy moláris keveredési entalpiája

$$\Delta_{\min} h = RT \sum_{i=1}^{K} x_i \ln x_i - TR \sum_{i=1}^{K} x_i \ln x_i = 0$$
(6.47)

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

$$U_i = \mu_i - PV_i + TS_i \tag{6.48}$$

egyenletből következően

$$\Delta_{\min} u = \Delta_{\min} g - P \Delta_{\min} v + T \Delta_{\min} s$$
(6.49)

ugyancsak zérus, hiszen a (6.46) egyenlet értelmében a $\Delta_{\min} g + T \Delta_{\min} s$ is, és a $\Delta_{\min} v$ is zérus.

A moláris elegyedési szabadenergia az

$$F_i = \mu_i - PV_i \tag{6.50}$$

egyenletből következően

$$\Delta_{\min} f = \Delta_{\min} g - P \Delta_{\min} v \tag{6.51}$$

alakban számítható, és a (6.41) egyenlet, valamint a keveredési térfogat $\Delta_{mix} v = 0$ értéke alapján

$$\Delta_{\min} f = RT \sum_{i=1}^{K} x_i \ln x_i$$
(6.52)

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy ideális elegyek keletkezésekor az elegyedés során a térfogat, a belső energia és az entalpia nem változik, míg a (6.41) egyenlettel összhangban az entrópia nő, a szabadenergia és a szabadentalpia pedig csökken.

6.2.3. Alternatív vonatkoztatási rendszerek

Ideális gázelegyek komponensei kémiai potenciáljának (6.32) kifejezését átalakíthatjuk

$$\mu_{i}(T, p_{i}) - \mu_{i}(T, P) = RT \ln \frac{p_{i}}{P}$$
(6.53)

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 gázelegyben $p_{i,1}$ ről $p_{i,2}$ -re változik, akkor a (6.53) egyenlet

$$\mu_i(T, p_{i,2}) - \mu_i(T, p_{i,1}) = RT \ln \frac{p_{i,2}}{p_{i,1}}$$
(6.54)

alakban írható. Ideális gázban a parciális nyomásokra érvényes (6.26) egyenlet alapján felírható:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT \quad , \tag{6.55}$$

ahol c_i a szokásos mol/dm³ egységben kifejezett *moláris koncentráció*. Ebből következően a (6.54) egyenlet

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

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

$$\mu_i(T, P, x_{i,2}) - \mu_i(T, P, x_{i,1}) = RT \ln \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}}$$
(6.57)

egyenlet is. A fenti egyenleteket átírhatjuk az alábbi alakba:

$$\mu_i(T, x_i) = \mu_i(T, x_{i, ref}) + RT \ln \frac{x_i}{x_{i, ref}}$$
(6.58)

$$\mu_{i}(T, p_{i}) = \mu_{i}(T, p_{i,ref}) + RT \ln \frac{p_{i}}{p_{i,ref}}$$
(6.59)

$$\mu_i(T, c_i) = \mu_i(T, c_{i, ref}) + RT \ln \frac{c_i}{c_{i, ref}}$$
(6.60)

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, ezért negyedikként felírhatjuk a

$$\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i(T, P, m_{i, ref}) + RT \ln \frac{m_i}{m_{i, ref}}$$
(6.61)

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.)

Nagyon fontos azonban szem előtt tartani, hogy az ideális elegy definíciója a *móltörttel* megfogalmazott (6.36) 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 megszorzott össztömegét írva az n összes anyagmennyiséggel egyszerűsíthetünk:

$$c_{i} = \frac{\rho x_{i} n}{n \sum_{j=1}^{K} x_{j} M_{j}} = \frac{\rho x_{i}}{\sum_{j=1}^{K} x_{j} M_{j}}$$
(6.62)

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

$$c_{1} = x_{1} \frac{\rho}{x_{1}M_{1} + \sum_{j=2}^{K} x_{j}M_{j}}$$
(6.63)

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:

$$m_{1} = x_{1} \frac{1000}{\sum_{j=2}^{K} x_{j} M_{j}}$$
(6.64)

(Az 1000 a számlálóban azt is jelenti, hogy az M_j moláris tömeget gram/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:

$$m_1 = \frac{1000}{M_2} \frac{x_1}{1 - x_1} \tag{6.65}$$

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 -el.

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

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln \frac{x_i}{1}$$
(6.66)

összefüggés helyett gázelegyekben alkalmazhatjuk a

$$\mu_i(T, P, p_i) = \mu_i(T, P, p_{i,ref}) + RT \ln \frac{p_i}{p_{i,ref}}$$
(6.67)

egyenletet, az i-edik komponens kis koncentrációja esetén pedig jó közelítéssel a

$$\mu_{i}(T, P, c_{i}) = \mu_{i}(T, P, c_{i, ref}) + RT \ln \frac{c_{i}}{c_{i, ref}}$$
(6.68)

$$\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i(T, P, m_{i, ref}) + RT \ln \frac{m_i}{m_{i, ref}}$$
(6.69)

egyenleteket is.

6.2.4. Aktivitás és standard állapot

A (6.66) - (6.69) egyenletek alakja nagyon hasonló; azokban a referenciaállapot kémiai potenciáljához adódik a koncentrációk hányadosának *RT*-vel megszorozott logaritmusa. A koncentrációk hányadosa visszavezethető az aktivitások hányadosára. A

$$\mu_i = RT \ln \lambda_i \tag{6.70}$$

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

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \tag{6.71}$$

Az

$$a_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_{i,ref}} \tag{6.72}$$

hányadost a *referenciaállapotra vonatkoztatott relatív aktivitásnak* nevezzük. Ennek tükrében a (6.66) – (6.69) egyenletekről azt mondhatjuk, hogy azok egyaránt felírhatók az általános

$$\mu_i = \mu_{i,ref} + RT \ln a_i \tag{6.73}$$

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

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i \tag{6.74}$$

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 *odaképzeljük* 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 (6.72) 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 összefoglava 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 molaritás 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 "pi". (Megjegyezzük, hogy eredetileg nem 101 325 Pa, hanem 1 atm volt ez az

 $^{^{1}}$ 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 – ° jel használatát is.

egység, így régebben az atmoszférában megadott p_i parciális nyomás is felfogható volt egyszerű mérőszámként.)

6.1. táblázat. A $\mu_i = \mu_i^{\oplus} + RT \ln a_i$ 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^{\oplus} , c_i/c^{\oplus} és m_i/m^{\oplus} 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	$\mu_i = \mu_i^{\leftrightarrow} + RT \ln p_i$	p^{\ominus} nyomású tiszta komponens μ_i -je (p^{\ominus} általában 101 325 Pa)	mindig pontos
folyékony oldatok ideális gázok elegyei	$\mu_i = \mu_i^{\leftrightarrow} + RT \ln c_i$	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 kitüntett 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 = 10^5 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 kitüntett referenciállapotokat *standard állapotnak* nevezzük, és a μ_i^{\oplus} jelölést is jobbára 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 több-kevesebb pontossággal kielégítő lehet gázok leírására, ugyanígy az ideális elegyek termodinamikai leírása is felfogható ilyen közelítésként. Amint ideális gázok állapot-

egyenlete bizonyos határártékek esetén matematikai értelemben pontos, ugyanúgy 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, ugyanúgy 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 gázelegyben az adott p_i parciális nyomású komponens kémiai potenciálját. A (6.31) 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_i , így nem alkalmazható rá a 6.1. táblázatban szereplő, ideális elegyekre érvényes

$$\mu_i^{\rm id}(T,p_i) = \mu_i^{\oplus}(T,P^{\oplus}) + RT \ln \frac{p_i}{P^{\oplus}}$$
(6.75)

összefüggés. Írjuk fel a (6.31) egyenletet reális és ideális elegyre is, és vonjuk ki egymásból a két egyenletet:

$$\mu_i(T, p_i) - \mu_i^{\mathrm{id}}(T, p_i) = \mu_i^{\oplus}(T, P^{\oplus}) - \mu_i^{\oplus \mathrm{id}}(T, P^{\oplus}) + \int_{p^{\oplus}}^{p_i} \left(V_i - \frac{RT}{p} \right) dp$$
(6.76)

A $\mu_i(T, p_i) - \mu_i^{id}(T, p_i)$ 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^{\oplus} -t is ideális elegytulajdonságként (azaz a $\mu_i^{\oplus}(T, P^{\oplus}) = \mu_i^{\oplus id}(T, P^{\oplus})$ azonosság alapján) rögzítjük, akkor az idealitástól való eltérés mértéke a (6.76) 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^{\oplus} vonatkoztatási nyomást éppen zérusnak. Ekkor biztosan azonos lesz μ_i^{\oplus} és $\mu_i^{\oplus id}$ értéke, azaz különbségük zérust ad, az integrálást pedig zérus alsó határtól kell elvégezni:

$$\mu_{i}(T, p_{i}) - \mu_{i}^{id}(T, p_{i}) = \int_{0}^{p_{i}} \left(V_{i} - \frac{RT}{p} \right) dp$$
(6.77)

A jobb oldalon álló integrál azonos a (4.92) egyenlettel számítható $RT \ln \varphi_i$ függvénnyel, ahol φ_i az *i*-edik komponens *fugacitási tényezője*¹. Helyettesítsük be a fenti egyenletbe a $\mu_i^{id}(T, p_i)$ kémiai potenciál (6.75) kifejezését, és az integrál helyére írjuk be az $RT \ln \varphi_i$ függvényt. Átrendezés után a következő kifejezéshez jutunk:

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

Ez átírható az egyszerűbb

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^{\oplus}(T, P^{\oplus}) + RT \ln \frac{\varphi_i p_i}{P^{\oplus}}$$
(6.79)

alakba. Nem szabad elfelejteni, hogy a fenti kifejezés az ideális elegy kémiai potenciáljának behelyettesítésével keletkezett, azaz a $\mu_i^{\oplus}(T, P^{\oplus})$ standard kémiai potenciál az *ideális elegy* standard kémiai potenciáljából "öröklődött át". Ez egyúttal azt is jelenti, hogy $\mu_i^{\oplus}(T, P^{\oplus})$ az adott komponens kémiai potenciálja egy hipotetikus *ideális elegyben* a vonatkoztatási nyomáson, az adott hőmérsékleten:

$$\mu_i^{\ominus}(T) = \lim_{p_i \to 0} \left[\mu_i(T, p_i, \varphi_i, \mathbf{x}) - RT \ln \frac{\varphi_i p_i}{P^{\ominus}} \right]$$
(6.80)

Másképpen azt is mondhatjuk, hogy adott p_i parciális nyomáson a logaritmus alatti tört számlálójában a korrigált $\varphi_i p_i$ szerepel, míg a $\mu_i^{\oplus}(T)$ standard kémiai potenciált úgy kell érteni, hogy az ugyan a P^{\oplus} -lal megegyező értékű $\varphi_i p_i$ nyomáshoz tartozik (mert ekkor lesz egyenlő a tört 1-el, így a logaritmus zérus), de értéke olyan, mintha a P^{\oplus} nyomáson az adott gáz ideális gázként viselkedne. A zérus nyomáson vett határárték 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^{\oplus} 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 standardtől való eltérést. Úgy is fogalmazhatnánk, hogy a végtelen kis nyomáson kapott standard mennyiséget az ideális elegyre érvényes összefüggés alapján mindig az adott P^{\oplus} 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*.

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.



6.2. ábra. A standard állapot értelmezése fugacitással megadott kémiai potenciál esetén.

Ha a zérus nyomáson vett határérték létezése és a fugacitási tényező (4.92) egyenlettel történő számításának lehetősége nem szorul bizonyításra, formálisan egyszerűbben is megkaphatjuk reális gázelegyek komponenseinek kémiai potenciálját. A kémiai potenciált felírhatjuk a következő-képpen:

$$\mu_{i}(T, p_{i}) = \mu_{i}^{\text{id}}(T, p_{i}) + \mu_{i}^{\text{E}}(T, p_{i}) = \mu_{i}^{\oplus}(T) + RT \ln \frac{p_{i}}{P^{\oplus}} + \mu_{i}^{\text{E}}(T, p_{i})$$
(6.81)

Célszerűségi okokból fejezzük ki a μ_i^{E} többlet kémiai potenciált $RT \ln \varphi_i$ alakban:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^{\oplus}(T) + RT \ln \frac{p_i}{P^{\oplus}} + RT \ln \varphi_i$$
(6.82)

Az egyenletet rendezzük át

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT \ln \varphi_i\left(\frac{p_i}{P^{\ominus}}\right)$$
(6.83)

alakba. *Formálisan* tehát megtartottuk az ideális elegyre érvényes (6.75) 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 (6.77) egyenlet alapján, valamint meg kell határozni a megfelelő standard kémiai potenciált is a (6.80) egyenlet alapján. A képletek *írásmódja* azonban kétségkívül egyszerű ebben a formában. A (6.83) 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

$$\mu_i^{\rm E}(T, p_i) = RT \ln \lambda_i^{\rm E} \tag{6.84}$$

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 móltörtek 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 (6.36) egyenlet így

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + \mu_i^{\rm E} \tag{6.85}$$

alakban írható. A szokásos $\mu_i^{\rm E} = RT \ln \lambda_i^{\rm E}$ helyettesítéssel, a $\lambda_i^{\rm E}$ -t ezúttal f_i -vel jelölve a

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i x_i \tag{6.86}$$

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. Érdemes 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 (6.86) 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 ideálishoz, 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

$$\mu_i^{\rm E} = RT \ln f_i \tag{6.87}$$

egyenlet alapján ezúttal is kiszámíthatjuk az f_i értékét az állapotegyenlet ismerete esetén. Az állapotegyenletből ugyanis ki tudjuk számítani μ_i -t, a (6.85) egyenlet átrendezésével pedig a μ_i^E többlet kémiai potenciált:

$$\mu_i^{\rm E} = \mu_i - \mu_i^* - RT \ln x_i \tag{6.88}$$

A kémiai potenciál (6.86) kifejezését szokás a *Raoult törvénynek megfelelő* kifejezésnek is nevezni. Ennek eredetéről a 7.4. alfejezetben olvashatunk. A (6.86) 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 összetételfüggését 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 állapotánoz.) Az így megfogalmazott kémiai potenciált az alábbiak szerint írhatjuk fel:

$$\mu_i = \mu_{x,i}^{\oplus} + RT \ln \gamma_{x,i} x_i \tag{6.89}$$

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:

$$\mu_{i,x}^{\oplus}(T,P) = \lim_{x_i \to 0} \left[\mu_i(T,P,x_i) - RT \ln x_i \right]$$
(6.90)

Ez azonban nem jelent többet annál, mint hogy a (6.89) 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 (6.89) 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.

¹ A latin, illetve az azonos alakú angol *ratio* = arány szóból származik, és a móltörtnek "mólarány" eredetére utal.

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 számontartott 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:

$$\mu_i(T, P, m_i, \boldsymbol{x}) = \mu_{m,i}^{\ominus}(T, P) + RT \ln \frac{m_i}{m_i^{\ominus}} + \mu_i^{\mathsf{E}}(T, P, m_i, \boldsymbol{x})$$
(6.91)

A $\mu_i^{\rm E} = RT \ln \lambda_i^{\rm E}$ összefüggésben $\lambda_i^{\rm E}$ -t ezúttal $\gamma_{m,i}$ -vel jelölve, a változók elhagyásával a

$$\mu_{i} = \mu_{m,i}^{\oplus} + RT \ln \gamma_{m,i} \left(\frac{m_{i}}{m_{i}^{\oplus}}\right)$$
(6.92)

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 *molalitásra vonatkoztatott* aktivitási tényező elnezvezést is. A standard állapot természetesen ezúttal is hipotetikus, amelyet az alábbi határártékkel adhatunk meg:

$$\mu_{m,i}^{\ominus}(T,P) = \lim_{m_i \to 0} \left[\mu_i(T,P,m_i) - RT \ln \frac{m_i}{m_i^{\ominus}} \right]$$
(6.93)

A fentihez teljesen hasonló gondolatmenettel jutunk a moláris koncentrációval kifejezett kémiai potenciálhoz. A $\mu_i^{\rm E} = RT \ln \lambda_i^{\rm E}$ összefüggésben $\lambda_i^{\rm E}$ -t ekkor $\gamma_{c,i}$ -vel jelöljük, a kapott összefüggés pedig

$$\mu_{i} = \mu_{c,i}^{\ominus} + RT \ln \gamma_{c,i} \left(\frac{c_{i}}{c_{i}^{\ominus}} \right)$$
(6.94)

A $\gamma_{c,i}(c_i/c_i^{\oplus})$ szorzat neve (*moláris*) *koncentrációra vonatkoztatott aktivitás*, aminek megfelelően $\gamma_{c,i}$ neve (*moláris*) *koncentrációra vonatkoztatott aktivitási tényező*. A (hipotetikus) standard állapot az alábbi határártékkel adható meg:

$$\mu_{c,i}^{\oplus}(T,P) = \lim_{c_i \to 0} \left[\mu_i(T,P,m_i) - RT \ln \frac{c_i}{c_i^{\oplus}} \right]$$
(6.95)

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

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i \tag{6.96}$$

egyenlet szerepel a kémiai potenciál összetételfüggésének 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.

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.

<i>a_i</i> aktivitás	elnevezés	μ_i^{\oplus} standard mennyiség jelentése	feltételek
$f_i x_i$	relatív aktivitás (tiszta anyagra vonatkoztatott aktivitás)	$\mu_i^*(T, P)$ (a tiszta anyag kémiai potenciálja)	minden $0 \le x_i \le 1$ összetételnél
$\gamma_{x,i} x_i$	(móltörtre vonatkoztatott) racionális aktivitás	$\mu_{i,x}^{\oplus}(T,P) = \lim_{x_i \to 0} \left[\mu_i(T,P,x_i) - RT \ln x_i \right]$ (<i>hipotetikus tiszta komponens</i> kémiai potenciálja a végtelen hígításnak megfelelő állapotban)	minden létező x _i összetételnél
$\gamma_{m,i}\left(\frac{m_i}{m_i^{\ominus}}\right)$	molalitásra vonatkoztatott aktivitás	$\mu_{m,i}^{\oplus}(T,P) = \lim_{m_i \to 0} \left[\mu_i(T,P,m_i) - RT \ln \frac{m_i}{m_i^{\oplus}} \right]$ (az $m_i^{\oplus} = 1 \mod / \text{kg koncentrációjú}$ <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	$\mu_{c,i}^{\oplus}(T,P) = \lim_{c_i \to 0} \left[\mu_i(T,P,c_i) - RT \ln \frac{c_i}{c_i^{\oplus}} \right]$ (a $c_i^{\oplus} = 1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ koncentrációjú <i>hipotetikus ideális elegyben</i> a végtelen hígításnak megfelelő állapotban)	oldatokban
$\varphi_i\left(\frac{p_i}{P^{\ominus}}\right)$	fugacitás	$\mu_{i}^{\ominus}(T) = \lim_{p_{i} \to 0} \left[\mu_{i}(T, p_{i}, \varphi_{i}, \mathbf{x}) - RT \ln \frac{\varphi_{i} p_{i}}{P^{\ominus}} \right]$ $(\varphi_{i} p_{i} = P^{\ominus} \text{ nyomású hipotetikus ideális}$ elegyben a vonatkoztatási nyomáson)	minden gázelegyben

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 (6.86) és (6.89) egyenletek alapján felírható alábbi egyenlőséget:

$$\mu_i^*(T, P) + RT \ln f_i x_i = \mu_{x,i}^{\ominus}(T, P) + RT \ln \gamma_{x,i} x_i$$
(6.97)

A μ_i^* és $\mu_{x,i}^{\oplus}$ standardek különbsége ennek alapján:

$$\mu_i^* - \mu_{x,i}^{\oplus} = RT \ln \gamma_{x,i} x_i - RT \ln f_i x_i = RT \ln \frac{\gamma_{x,i}}{f_i}$$
(6.98)

Mivel μ_i^* és $\mu_{x,i}^{\ominus}$ koncentrációfüggetlenek, ezért a $\gamma_{x,i}/f_i$ hányados *független az összetételtől*, értéke mindig

$$\frac{\gamma_{x,i}}{f_i} = e^{\frac{\mu_i^* - \mu_{x,i}^{\odot}}{RT}} \quad . \tag{6.99}$$

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:

$$x_i = 1$$
: $f_i = 1$ és $\gamma_{x,i} = e^{\frac{\mu_i^* - \mu_{x,i}^{\ominus}}{RT}}$, $x_i = 0$: $\gamma_{x,i} = 1$ és $f_i = e^{\frac{\mu_i^* - \mu_{x,i}^{\ominus}}{RT}}$ (6.100)

Ha tehát $\mu_i^* - \mu_{x,i}^{\oplus}$ 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 $\mu_i^* - \mu_{x,i}^{\oplus}$ 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 $\mu_i^* > \mu_{x,i}^{\oplus}$. Az eltérés a tiszta komponens μ_i^* kémiai potenciáljától $RT \ln f_i$, a végtelen híg elegyre vonatkoztatott $\mu_{x,i}^{\oplus}$ 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 (6.86) és (6.89) egyenletek átrendezésével az alábbi összefüggéseket kaphatjuk:

$$\mu_i - RT \ln x_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \qquad \text{és} \qquad \mu_i - RT \ln x_i = \mu_{x,i}^{\oplus} + RT \ln \gamma_{x,i} \tag{6.101}$$

Ebből azt láthatjuk, hogy a $\mu_i - RT \ln x_i$ mennyiséget úgy kaphatjuk meg, hogy a végtelen híg vonatkoztatási rendszer esetén a $\mu_{x,i}^{\oplus}$ standardhez hozzáadjuk az $RT \ln \gamma_{x,i}$ mennyiséget, a tiszta anyagra történő vonatkoztatás esetén pedig a μ_i^* standardhez adjuk hozzá az $RT \ln f_i$ mennyiséget.

A bemutatott példában történetesen $f_i \le 1$, 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 (6.99) 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 (6.99) egyenlet alapján az is következik, hogy $\mu_{x,i}^{\oplus} = \mu_i^*$.

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 higításra 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 (6.89) és (6.92) egyenletek alapján felírható

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T,P) + RT \ln \gamma_{x,i} x_i = \mu_{m,i}^{\ominus}(T,P) + RT \ln \gamma_{m,i} \widetilde{m}_i \quad , \tag{6.102}$$

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

$$RT\ln\frac{\gamma_{m,i}\widetilde{m}_i}{\gamma_{x,i}x_i} = \mu_{x,i}^{\ominus}(T,P) - \mu_{m,i}^{\ominus}(T,P)$$
(6.103)

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

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T,P) - \mu_{m,i}^{\ominus}(T,P) = RT \ln \frac{\widetilde{m}_i}{x_i} \quad .$$
(6.104)

A molalitás és a móltört (6.64) összefüggése,

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

alapján a standardek különbsége

6. Elegyek (többkomponensű rendszerek)

$$\mu_{x,i}^{\oplus}(T,P) - \mu_{m,i}^{\oplus}(T,P) = RT \ln \frac{1000}{\sum_{\forall j \neq i} x_j M_j} \quad .$$
(6.105)

Az elegyet kétkomponensűnek tekintve, az oldószert 0 indexszel jelölve – mivel a jobboldali tört nevezőjében $x_0 \rightarrow 1$ – a különbséget a következő alakban írhatjuk:

$$\mu_{x,i}^{\oplus}(T,P) - \mu_{m,i}^{\oplus}(T,P) = RT \ln \frac{1000}{M_0}$$
(6.106)

(Az elegyet ugyan kétkomponensűnek tekintjük, kiemelve az *i*-edik komponenst és a 0 indexszel jelölt mennyiségekben összegyűjtve az összes többit egyetlen oldószerkomponensként, mégis megtartjuk az adott komponens *i* indexét, mivel az lehet *bármely* kiragadott komponens.) Két-komponensű elegyekre ennek megfelelően a (6.103) értelmében

$$RT\ln\frac{\gamma_{m,i}\,\widetilde{m}_i}{\gamma_{x,i}\,x_i} = RT\ln\frac{1000}{M_0} \quad , \tag{6.107}$$

amiből

$$RT\ln\frac{\gamma_{m,i}}{\gamma_{x,i}} = RT\ln\frac{1000x_i}{\widetilde{m}_i M_0} \quad . \tag{6.108}$$

Behelyettesítve *m*_i helyébe a (6.65) egyenlet kifejezését a megfelelő jelölésváltoztatásokkal, a

$$\frac{\gamma_{m,i}}{\gamma_{x,i}} = 1 - x_i \tag{6.109}$$

eredményt kapjuk. Ebből azt láthatjuk, hogy híg oldatokban, ameddig az x_i sokkal kisebb mint 1 közelítést elfogadjuk érvényesnek, a molalitásra 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 molalitásra vonatkoztatott $\gamma_{m,i}$ értéke *nem egységnyi*.

A fentiekhez hasonlóan a moláris koncentrációval és a móltörttel megadott, végtelen híg elegyre vonatkoztatott aktivitások összehasonlításából a (6.89) és (6.94) egyenletek alapján felírható

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T,P) - \mu_{c,i}^{\ominus}(T,P) = RT \ln \frac{\gamma_{c,i} c_i}{\gamma_{x,i} x_i} , \qquad (6.110)$$

ahol \tilde{c}_i a c_i moláris koncentráció c_i^{\oplus} 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:

$$\mu_{x,i}^{\ominus}(T,P) - \mu_{c,i}^{\ominus}(T,P) = RT \ln \frac{\widetilde{c}_i}{x_i}$$
(6.111)

Behelyettesítve ebbe a (6.63) egyenletben szereplő

$$c_i = x_i \frac{\rho}{x_i M_i + \sum_{\forall j \neq i}^{K} x_j M_j}$$

kifejezést, a

$$\mu_{x,i}^{\oplus}(T,P) - \mu_{c,i}^{\oplus}(T,P) = RT \ln \frac{\rho}{x_i M_i + \sum_{\forall j \neq i}^K x_j M_j}$$
(6.112)

összefüggést kapjuk. Az elegyet kétkomponensűnek tekintve, a (6.106) egyenlet jelöléseit alkalmazva ez átírható

$$\mu_{x,i}^{\oplus}(T,P) - \mu_{c,i}^{\oplus}(T,P) = RT \ln \frac{\rho}{(1-x_0)M_i + x_0 M_0}$$
(6.113)

alakba, ami a végtelen híg határesetben ($x_0 \rightarrow 1$) megadja a két standard különbségét:

$$\mu_{x,i}^{\oplus}(T,P) - \mu_{c,i}^{\oplus}(T,P) = RT \ln \frac{\rho}{M_0}$$
(6.114)

Ha ezt beírjuk a (6.110) egyenletbe, és egyúttal behelyettesítjük az

$$\frac{x_i}{c_i} = \frac{(1 - x_0)M_i + x_0M_0}{\rho}$$
(6.115)

hányadost, a $\gamma_{x,i}$ és $\gamma_{c,i}$ hányadosára következő eredményt kapjuk:

$$\frac{\gamma_{c,i}}{\gamma_{x,i}} = \frac{\rho}{M_0} \frac{x_i}{c_i} = \frac{M_i}{M_0} x_i + (1 - x_i)$$
(6.116)

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 molalitásra vonatkoztatott aktivitási együtthatóra: *ha x_i nem elhanyagolhatóan kicsi 1-hez képest, akkor* a definíció alapján (a móltörtre vonatkoztatva) *ideális elegyben sem igaz, hogy* $\gamma_{c,i} = 1$. Érdemes megjegyezni, hogy a moláris koncentráció használatát az is bonyolítja, hogy a sűrűségen 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 oldatkoncentrációt használjuk, akkor a molalitás 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^{\oplus} standard kémiai potenciálok – *függnek az elegy többi komponensének koncentrációjától is*, nemcsak az *i*-vel indexelt anyagétól. Nagyon fontos ezért annak ismerete, hogy milyen "oldószer-összetételre" vonatkozik az adott standard és az annak megfelelő aktivitás. Gyakorlati problémák esetén a standard oldószer lehet nagyon összetett is; pl. az orvosi gyakorlatban a vérszérum sokszor használt vonatkoztatási összetétel.

6.3.5. Reális elegyek tulajdonságai

Amint azt már pl. a (6.85) egyenlet kapcsán említettük, reális elegyek termodinamikai jellemzésére célszerűen alkalmazhatjuk a *termodinamikai többletmennyiségeket*. A (6.85) egyenlethez hasonlóan általánosan bármely X_i parciális moláris mennyiségre felírhatjuk:

$$X_{i} = X_{i}^{\rm id} + X_{i}^{\rm E} \tag{6.117}$$

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.

$$\mu_i = \mu_i^{\oplus} + RT \ln \gamma_i \, x_i \tag{6.118}$$

alakban írhatunk fel. Ebből

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^{\ominus} + RT \ln x_i \quad , \tag{6.119}$$

következésképpen a többlet kémiai potenciál

$$\mu_i^{\rm E} = RT \ln \gamma_i \quad . \tag{6.120}$$

(Megjegyezzük, hogy bármely standard koncentráció – így c_i vagy m_i – esetén ugyanezt az eredményt kapjuk.) Ennek alapján a (6.38) felhasználásával a többlet szabadentalpiát az összetétel függvényében

$$G^{\rm E} = RT \sum_{i=1}^{K} n_i \ln \gamma_i \quad , \qquad (6.121)$$

a moláris többlet szabadentalpiát pedig

$$g^{\rm E} = RT \sum_{i=1}^{K} x_i \ln \gamma_i$$
 , (6.122)

alakban írhatjuk. Az ismert összefüggések segítségével ebből könnyen meghatározható a moláris többlet entrópia:

$$s^{\rm E} = -\left(\frac{\partial g^{\rm E}}{\partial T}\right)_{P,n} = -R\sum_{i=1}^{K} x_i \ln \gamma_i - RT\sum_{i=1}^{K} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,n} , \qquad (6.123)$$

valamint a moláris többlet térfogat:

$$v^{\rm E} = \left(\frac{\partial g^{\rm E}}{\partial P}\right)_{T,\mathbf{n}} = RT \sum_{i=1}^{K} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,\mathbf{n}}$$
(6.124)

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

$$h^{\rm E} = g^{\rm E} + T s^{\rm E}$$
 , (6.125)

összefüggés szerint számítható:

$$h^{\rm E} = RT^2 \sum_{i=1}^{K} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,n} , \qquad (6.126)$$

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 (6.120) szerint adódik az aktivitási tényező.

Az aktivitási tényező hőmérséklet- és nyomásfüggésének leírása is hasonlóképpen történhet. A hőmérsékletfüggésre a (6.120) alapján az (F2.23) *Gibbs-Helmholtz* egyenlet felhasználásával a következő egyenletet írhatjuk fel:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,n} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{\rm E}}{RT}\right) = -\frac{H_i^{\rm E}}{RT^2}$$
(6.127)

(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

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\mu_i^{\rm E}}{RT}\right) = \frac{V_i^{\rm E}}{RT}$$
(6.128)

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

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial T}\right)_{P,n} = -S_i^{\ominus} \quad , \tag{6.129}$$

illetve

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial P}\right)_{T,n} = V_i^{\ominus}$$
(6.130)

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 (6.36) 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 oldószermolekulákból. A töményebb oldatok felől indulva előbb-utóbb eljuthatunk egy olyan összetételhez, ahol az oldat már elegendően híg ahhoz, hogy további higítás 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. 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 molalitásra vagy moláris koncentrációra vonatkoztatjuk, akkor pedig egységnyi molalitású 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 természetszerűleg különbözniük kell. A különbözőség mértéke az oldószer és az oldott anyag részecskéi közötti molekuláris kölcsönhatások különbözésétől 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 ~ (*tilde*) jelölést a puszta mérőszámok megkülönböztetésére, és ideálisan híg oldatok leírása során a

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \gamma_i \, x_i \tag{6.131}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \gamma_i \, m_i \tag{6.132}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\oplus} + RT \ln \gamma_i c_i \tag{6.133}$$

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-el, így más vonatkoztatási koncentráció esetén az oldatot nem tekinthetjük ideálisan hígnak. A megfelelő, 1-től különböző aktivitási tényezők használatával – az ideálisan híg

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 (6.44) és (6.45) 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 jellemeznek. 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 úszkál.

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

¹ A *heterogén* a görög 'ετερος [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 $\varphi \alpha \sigma i \varsigma$ [fászisz] szóból származik latin közvetítéssel. Eredetileg a csillagok és egyéb égitestek fényváltozásai során elkülönülő megjelenési formákat jelentette. (Pl. a hold fázisait.) Termodinamikai értelmében az anyagok különböző megjelenési formáira utal.

rétegenként. Szilárd fázisokkal az is előfordulhat, hogy az őket alkotó anyagok ugyan képesek 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 \rightleftharpoons H₂ + ¹/₂ O₂), azaz a rendszer 2 komponensből áll. Ha mindhárom komponens jelen van a rendszerben, akkor 2000 °Cnál 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 $n_1, n_2,...$ 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 eggyel csökkenti* a szabadsági fokok számát. Ezt összefoglalva felírhatjuk a *Gibbs-féle fázisszabályt*:

$$Sz = K - F + 2 \tag{7.1}$$

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 *Sz* 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 1-el 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

$$d^{2}U = \left(\frac{\partial^{2}U}{\partial S^{2}}\right)_{V} (dS)^{2} + 2\left(\frac{\partial^{2}U}{\partial S\partial V}\right) dSdV + \left(\frac{\partial^{2}U}{\partial V^{2}}\right)_{S} (dV)^{2}$$
(7.2)

alakban írható fel. A konvexitás feltétele az, hogy a fenti kifejezés mindenhol pozitív legyen. Ez itt nem részletezett okokból akkor teljesül, ha az együtthatókból alkotott

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix}$$
(7.3)

szimmetrikus mátrix minden aldeterminánsa pozitív, azaz

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V > 0 \qquad \text{és} \qquad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0 \quad . \tag{7.4}$$

Az első összefüggésből az $U(S, V, \mathbf{n})$ energiafüggvény entrópia szerinti első deriváltja (2.20) és a c_V hőkapacitás (4.27) értelmezése alapján

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V} = \frac{T}{n} \frac{1}{c_{V}} > 0 \quad , \tag{7.5}$$

azaz végső soron $c_V > 0$ feltétel adódik, mivel *T* is, *n* is pozitív. A második összefüggés kifejtése némileg bonyolultabb, de az értelmezések és helyettesítések elvégzése után azt találjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = \frac{T}{V c_V \kappa_T} > 0 \quad , \tag{7.6}$$

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 $\kappa_T > 0$ feltétel értelmében pedig ha összenyomjuk (azaz csökkentjük a térfogatát), akkor a nyomásának növekednie kell. Ezek a feltételek általában magától 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 esetén, amikor bizonyos nyomás- és hőmérséklettartományban az állapotegyenletből számított kompresszibilitás negatívnak adódik.

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 lehűl. Mivel így a hőmérsékletkülönbség növekszik, egyre intenzívebben áramlik a hő az egyre inkább lehűlő anyagba. Így végül a negatív hőkapacitású anyag lehűlés közben állandóan hőenergiát 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 fázisszétválás. 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 inflexiós 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:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T} = +\frac{2an^{2}}{V^{3}} - \frac{nRT_{c}}{\left(V - bn\right)^{2}} = 0$$
(7.7)

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = -\frac{6an^2}{V^4} + \frac{2nRT_c}{\left(V - bn\right)^3} = 0$$
(7.8)

A két egyenlet megoldható T-re és V-re, ami megadja a kritikus hőmérsékletet és térfogatot:

$$T_{\rm cr} = \frac{8}{27R} \frac{a}{b} \tag{7.9}$$

$$V_{\rm cr} = 3bn \tag{7.10}$$

Ezeket behelyettesítve a (2.56) állapotegyenletbe megkapjuk a kritikus nyomást is:

$$P_{\rm cr} = \frac{a}{27b^2} \tag{7.11}$$

A 4.5. alfejezetben leírtaknak megfelelően, ha a (2.56) van der Waals állapotegyenletet a

$$P_{\rm r} = \frac{P}{P_{\rm cr}}, \qquad T_{\rm r} = \frac{T}{T_{\rm cr}} \qquad \text{és} \qquad V_{\rm r} = \frac{V}{V_{\rm cr}}$$

hányadosokkal értelmezett *redukált nyomás, redukált hőmérséklet* és *redukált térfogat* behelyettesítésével írjuk fel, akkor a

$$P_{\rm r} = \frac{8T_{\rm r}}{3V_{\rm r} - 1} - \frac{3}{V_{\rm r}^2} \tag{7.12}$$

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.

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 hőmérséklethez 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 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).



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 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,

¹ Az *izoterma* a görög $\iota \sigma o \varsigma$ [iszosz] = ugyanaz, ugyanolyan és $\theta \varepsilon \rho \mu \eta$ [therme] = hőség, meleg szavak összetétele. A termodinamikában állandó hőmérsékletűt jelent. Óvatosan kell azonban 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.

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

$$G = ng \quad , \tag{7.13}$$

amiből

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial (ng)}{\partial n}\right)_{T,P} = g \quad .$$
(7.14)

A kémiai potenciál értéke a nyomás függvényében állandó hőmérsékleten egyetlen komponens esetén a (6.30) egyenlet:

$$d\mu = V dP$$

alapján számítható. Ennek megfelelően:

$$\mu(T_{\rm r}, P_{\rm r}) = \mu_0(T_{\rm r}, P_{\rm r,0}) + \int_{P_{\rm r,0}}^{P_{\rm r}} V dP = \mu_0(T_{\rm r}, V_{\rm r,0}) + \int_{V_{\rm r,0}}^{V_{\rm r}} V \left(\frac{6}{V^3} - \frac{24T_{\rm r}}{(3V-1)^2}\right) dV \quad , \tag{7.15}$$

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

$$\frac{dP}{dV} = \frac{6}{V^3} - \frac{24T_{\rm r}}{(3V-1)^2}$$
(7.16)

deriválásának felhasználásával. A (7.15) integrál elvégzésével a

$$\mu - \mu_0(T_r, V_{r,0}) = \int_{V_{r,0}}^{V_r} V\left(\frac{6}{V^3} - \frac{24T_r}{(3V-1)^2}\right) dV = -\frac{6}{V_r} + \frac{8T_r}{3(3V_r-1)} - \frac{8T_r}{3}\ln(3V_r-1)$$
(7.17)

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:

$$P_{\rm r}(T_{\rm r}, V_{\rm B}) = P_{\rm r}(T_{\rm r}, V_{\rm E}) \tag{7.18}$$

$$\mu(T_{\rm r}, V_{\rm B}) = \mu(T_{\rm r}, V_{\rm E}) \tag{7.19}$$

A megfelelő változókat a (7.12) és (7.17) egyenletbe beírva és az egyenletrendszert 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 feltüntettük 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: $\mu_{\rm B} = \mu_{\rm E}$. A (7.17) egyenlet alapján ezért felírhatjuk, hogy

$$\mu_{\rm E} - \mu_{\rm B} = \int_{V_{\rm r,B}}^{V_{\rm r,E}} V\left(\frac{dP}{dV}\right) dV = 0 \quad , \tag{7.20}$$

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 (7.18) - (7.19) egyenletek megoldása természetesen azonos megoldást 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 elér 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, más része pedig gőz.



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 (7.18) és (7.19) egyenleteket is. Ennek megfelelően a BC és DE szakaszokon 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 buborékképződéshez 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 *hármasvonalnak*, 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 Sz = 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 találkoznia, 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 fázisszétválás, így megszűnik a koegzisztencia lehetősége is, és csak az egyetlen gázfázis 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 folyadékés 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 nyomvonala 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 hármasvonal nyomásánál kisebb nyomásokon (illetve annak hőmérsékleténél kisebb hőmérsékleteken) nem létezik folyadékfázis, csak szilárd és 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 (7.14) egyenlet értelmében tiszta anyag kémiai potenciálja éppen a moláris szabadentalpia. A (4.22) egyenlet alapján a moláris szabadentalpia teljes differenciálja:

$$d\mu^{\alpha} = -s^{\alpha}dT + v^{\alpha}dP \quad , \tag{7.21}$$

ahol s^{α} a moláris entrópia, v^{α} pedig a moláris térfogat az α fázisban. Tudjuk, hogy ez a két mennyiség a $\mu(T, P)$ kémiaipotenciál-függvény megfelelő változó szerinti parciális deriváltja:

$$-s^{\alpha} = \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial T}\right)_{P} \quad \text{és} \quad v^{\alpha} = \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial P}\right)_{T} \tag{7.22}$$

Ha a kémiai potenciált a hőmérséklet függvényében ábrázoljuk, akkor az egyes fázisok kémiaipotenciál-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:

$$s_v \gg s_l > s_s \quad , \tag{7.23}$$

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 létezhet a három fázis. Ennél kisebb nyomáson a szilárd anyag nem olvad meg, hanem közvetlenül gőzzé alakul; *szublimál*.

Ide jöhet egy $CO_2 P - V - T$ állapotfelület, ha találok olyat.



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 repeszti 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 Chatelier-Braun elvnek* nevezzűk. Részletesebben a XX. 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 fázsidiagramok 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:

$$V = n_l v_l + n_v v_v = (n_l + n_v) v$$
(7.24)

Helyettesítsük be v_l helyébe a v - a, v_v helyébe a v + b mennyiségeket:

$$n_{l}(v-a) + n_{v}(v+b) = (n_{l} + n_{v})v$$
(7.25)

Végezzük el a kijelölt szorzásokat:

$$n_{l}v - n_{l}a + n_{v}v + n_{v}b = n_{l}v + n_{v}v$$
(7.26)

A mindkét oldalon jelen lévő tagok kivonása után az

$$n_{v}b = n_{l}a \tag{7.27}$$

eredményt kapjuk, amit hagyományosan *emelőszabálynak* szokás nevezni¹. Ennek alapján kiszámíthatjuk, hányad része gőz a kétfázisú rendszernek:

$$\frac{n_{v}}{n_{v}+n_{l}} = \frac{n_{v}}{n_{v}+n_{v}(b/a)} = \frac{a}{a+b}$$
(7.28)

¹ Az elnevezés a kétkarú *emelőt* leíró egyenlet analógiájára született, ahol az egyik kar hosszúsága szorozva az arra ható erővel egyensúlyban egyenlő a másik kar hosszúsága szorozva az arra ható erővel.

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 fázis-diagramok.

7.2.3. Egyensúlyi nyomás és hőmérséklet számítása: a Clausisus–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.



7.8. ábra. Olvadáskor kitáguló tiszta anyag P - T fázisdiagramja.

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:

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \tag{7.29}$$

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

$$\mu^{\alpha} + d\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} + d\mu^{\beta} \tag{7.30}$$

összefüggésnek is. A két feltétel egyszerre csak akkor teljesülhet, ha a megváltozások is egyenlők egymással:

$$d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta} \tag{7.31}$$

Ennek alapján könnyen meghatározhatjuk a koegzisztencia-görbék egyenletét. A (7.21) egyenlet alapján a kémiai potenciálok infinitezimális megváltozásait kifejezhetjük azok teljes differenciáljával:

$$-s^{\alpha}dT + v^{\alpha}dP = -s^{\beta}dT + v^{\beta}dP \tag{7.32}$$

Rendezzük át ezt az egyenletet:

$$(v^{\beta} - v^{\alpha})dP = (s^{\beta} - s^{\alpha})dT$$
(7.33)

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} s}{\Delta_{\alpha}^{\beta} v}$$
(7.34)

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:

$$h^{\alpha} - Ts^{\alpha} = h^{\beta} - Ts^{\beta} \tag{7.35}$$

Ezt átrendezve kifejezhetjük a $\Delta_{\alpha}^{\beta}s = s^{\beta} - s^{\alpha}$ moláris átalakulási entrópiát a moláris átalakulási entalpiával:

$$s^{\beta} - s^{\alpha} = \frac{h^{\beta} - h^{\alpha}}{T}$$
(7.36)

Ennek felhasználásával a koegzisztencia-görbe differenciálegyenlete

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}h}{T\,\Delta_{\alpha}^{\beta}v} \tag{7.37}$$

alakban írható, amelyet *Clapeyron-egyenletnek* nevezünk. (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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{olvadás}}h}{T\,\Delta_{\text{olvadás}}v} \tag{7.38}$$

összefüggésből a szilárd-folyadék egyensúlyt leíró olvadáspontgörbe, a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{forrás}}h}{T\,\Delta_{\text{forrás}}v} \tag{7.39}$$

összefüggésből a folyadék-gőz egyensúlyt leíró forráspontgörbe, a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{szublimáció}}h}{T\,\Delta_{\text{szublimáció}}v} \tag{7.40}$$

összefüggésből a szilárd-gőz egyensúlyt leíró szublimációspont-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/Phelyettesíthető. Ennek felhasználásával a Clapeyron egyenlet

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{párolgás}}h}{RT^2}$$
(7.41)

alakba írható, amit a szokásos módon átalakíthatunk:

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{párolgás}}h}{RT^2}$$
(7.42)

A fenti egyenletet szokás *Clausius-Clapeyron egyenletnek* nevezni. Természetesen hasonló egyenletet kaphatunk a szublimációra is, csak a párolgáshő helyébe szublimációs hőt kell írnunk. 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:

$$\int_{P_1}^{P_2} d\ln P = \frac{\Delta_{\text{párolgás}} h}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$
(7.43)

Az integrálás eredménye írható a közvetlen számításra alkalmas

$$P_{2} = P_{1} e^{-\frac{\Delta_{\text{párolgás}}h}{R} \left(\frac{1}{T_{2}} - \frac{1}{T_{1}}\right)}$$
(7.44)

alakban.

Kondenzált fázisok egyensúlya esetén a viszonyok jelentősen különböznek a gőz-kondenzált fázis egyensúlyra jellemzőktől. Szilárd és folyadék egyensúlyára pl. felírhatjuk a (7.38) 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.

7.2.4. Első- és másodrendű fázisátalakulások

A 7.2.3. fejezetben láttuk, hogy a koegzisztencia feltételeinek kifejezésében a $\mu(T, P)$ kémiaipotenciál-függvény parciális deriváltjai játszanak szerepet; azok különbségei határozzák meg a koegzisztencia-görbe menetét. A $\mu(T, P)$ függvény deriváltjai:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{P} = -s \tag{7.45}$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v \tag{7.46}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T}$$
(7.47)

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -v\kappa_T \tag{7.48}$$

Az eddig tárgyalt egyszerű fázisátalakulásoknál – amint azt a 7.5. ábrán is láthattuk – az egyensúlyban lévő fázisok kémiaipotenciál-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 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 jégvíz 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 jég, 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, 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. Érdemes 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-

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 hőfolyadék elmélet a fázisátalakulással járó hőfelszabadulást úgy értelmezte, hogy a hő 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. az iskola vagy a statikus szavakban).

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 korábbiakban tárgyaltakat pedig megkülönböztetésül *elsőrendű fázisátalakulásnak*.

A 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 -átalakulás-nak is nevezni.

A klasszikus (makroszkopikus) termodinamika a másodrendű fázisátalakulásokra nem igazán tud magyarázatot adni. Ugyan felírható a Clapeyron egyenlethez hasonló összefüggés a kémiaipotenciál-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, SO²⁻₄, PO³⁻₄) 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

¹ A *fluctuatio* latin szó hullámzást jelent.

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 helyzetet 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, illetve a vezető-szupravezető átalakulások is.

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:

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,g} \tag{7.49}$$

A (6.36) 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

$$\mu_{i,l}^{*} + RT \ln x_{i} = \mu_{i,g}^{*} + RT \ln \frac{p_{i}}{p^{\ominus}}$$
(7.50)

alakban írhatjuk fel. A tiszta *i* komponensre ($x_i = 1$) ugyanezen a nyomáson és hőmérsékleten felírhatjuk a

$$\mu_{i,i}^{*} = \mu_{i,g}^{*} + RT \ln \frac{p_{i}^{*}}{p^{\ominus}}$$
(7.51)

egyenletet. Ha ezt kivonjuk az egyensúlyra felírt előző egyenletből, az

$$RT\ln x_i = RT\ln \frac{p_i}{p_i^*} \tag{7.52}$$

összefüggéshez jutunk, amiből látható, hogy a logaritmusok argumentumainak egyenlőknek kell lenniük. Ennek alapján felírhatjuk az ideális elegyekre érvényes

$$p_i = x_i p_i^* \tag{7.53}$$

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

$$P_{\rm tot} = x_1 p_1^* + x_2 p_2^* \tag{7.54}$$

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:

$$P_{\text{tot}} = x_1 p_1^* + (1 - x_1) p_2^* = p_2^* + x_1 (p_1^* - p_2^*)$$
(7.55)

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 -el és y_2 -vel. Ezeket kifejezhetjük a megfelelő parciális nyomásokkal:

$$y_1 = \frac{p_1}{P_{\text{tot}}}$$
 és $y_2 = \frac{p_2}{P_{\text{tot}}}$ (7.56)

Ennek alapján felírhatjuk az x_1 móltörtet

$$x_1 = \frac{y_1 P_{\text{tot}}}{p_1^*} \tag{7.57}$$

alakban, és azt behelyettesíthetjük az össznyomás (7.55) kifejezésébe:

$$P_{\text{tot}} = p_2^* + \frac{y_1 P_{\text{tot}}}{p_1^*} p_1^* - y_1 P_{\text{tot}} \frac{p_2^*}{p_1^*}$$
(7.58)

Az egyenlet átrendezésével kiemelhető a Ptot össznyomás:

$$P_{\text{tot}}\left(1 - y_1 + y_1 \frac{p_2^*}{p_1^*}\right) = p_2^*$$
(7.59)

Ebből kifejezhetjük az össznyomást a gőz y_1 móltörtjének függvényében:

$$P_{\text{tot}} = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* + y_1 (p_2^* - p_1^*)}$$
(7.60)

Az eredmény szerint tehát a gőz össznyomása a gőzösszetételt jellemző y_1 móltört függvényében

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 (7.53) Raoult törvényt.

$$P_{\text{tot}} = \frac{\text{konstans}_1}{\text{konstans}_2 + \text{konstans}_2 v_1}$$
(7.61)

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 feltüntettük 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 (7.55) és (7.60) 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 folyadékcseppecskék 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 koncentrációskála 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 szaggatott 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 gőzállapot létezhet együtt.

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 *harmat-pontgörbét*. 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.



7.13. ábra. Kétkomponensű ideális elegy *x*–*T* folyadék-gőz fázisdiagramja.

Az ábrán vízszintes szaggatott vonallal bejelölt állandó hőmérsékleten 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 itt sincs semmilyen fázis sem, így a két görbe közötti terület ebben az esetben is *fázismentes tartomány*.

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 (7.55) 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 (7.44) integrált alakjának alkalmazásával számíthatjuk ki:

$$p_i^*(T) = p_i^*(T_2) e^{-\frac{\Delta_{\text{pairolgish}_i}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right)}$$
(7.62)

Az így kapott gőznyomásokat behelyettesíthetjük a (7.55) egyenletbe, majd annak megoldásával kaphatjuk *T* hőmérsékleten a P_{tot} össznyomásnak megfelelő x_1 összetételt:

$$x_1 = \frac{P_{\text{tot}} - p_2^*(T)}{p_1^*(T) - p_2^*(T)}$$
(7.63)

Az x_1 folyadékmóltört ismeretében a (7.56) egyenlet szerint számítható a gőzbeli y_1 móltört:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^*}{P_{\text{tot}}}$$
(7.64)

A fent leírt eljárással számított x–T fázisdiagramban a likviduszgörbe (forráspontgörbe) sem egyenes, hanem konkáv görbületű.



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:

$$n = n_l x_l + n_v x_v = (n_l + n_v) x \tag{7.65}$$

Helyettesítsük be az x_l helyébe az x + b, az x_v helyébe az x - a mennyiségeket:

$$n_{l}(x+b) + n_{v}(x-a) = (n_{l} + n_{v})x$$
(7.66)

A szorzások elvégzése és összevonás után az

$$n_{v}a = n_{l}b \tag{7.67}$$

"*emelőszabályt*" kapjuk, amelynek alapján kiszámíthatjuk a gőz–folyadék arányt a kétfázisú rendszerben:

$$\frac{n_v}{n_l} = \frac{b}{a} \tag{7.68}$$

7.4. Kétkomponensű reális elegyek folyadék-gőz egyensúlya

Az előző fejezetben leírt ideális viselkedést természetesen nem várhatjuk el létező folyadékelegyektől. 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 függnek az összetételtől, ezért az egyes komponensek parciális nyomása nem követi a Raoult törvényt, és az eltérés mértéke is különbözik az összetétel függvényében. 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 aceton-kloroform, vagy a salétromsav-víz elegy.) Az eltérések olyan lefutásúak, hogy nagy koncentrációknál (egyhez közeli móltörteknél) 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 (6.86) 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 móltörteknél) mindkét komponens gőznyomása erősen eltér ugyan a Raoult törvénynek megfelelőtől, azonban az összetétellel egy kis koncentrációtartományban 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 higítás 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* szerinti¹ viselkedésnek. Ennek megfelelően a (6.89), illetve a (6.131)-(6.133) 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,

¹ William Henry (1775-1836) angol kémikus. 1803-ban megjelent cikkében gázok vízoldhatóságára 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 parciális nyomása, hanem a *Henry állandónak* nevezett K_i .

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 extrémunmhoz tartozó koncentrációt pedig *azeotrópos összetételnek*.



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.

Termodinamikai ismereteink alapján könnyen kiszámíthatjuk, milyen lefutásúnak kell lenni a likvidusz- és a vaporgörbéknek azeotrópos elegyek a fázisdiagramjában. Írjuk fel az egyensúlyban lévő két fázis mindegyikére a Gibbs-Duhem egyenletet:

$$S^{\nu}dT - V^{\nu}dP + n_{1}^{\nu}d\mu_{1} + n_{2}^{\nu}d\mu_{2} = 0$$
(7.69)

$$S' dT - V' dP + n_1' d\mu_1 + n_2' d\mu_2 = 0 ag{7.70}$$

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

¹ Az *azeotróp* szó görög eredetű. A $\zeta \varepsilon \omega$ = forr ige és a $\tau \rho \sigma \pi \eta$ = változás (megfordulás) főnév összetételének a tagadást kifejező α - prepozícióval képzett melléknévi alakja: α - $\zeta \varepsilon \omega$ - $\tau \rho \sigma \pi \kappa \sigma \varsigma$ [a-zeo-tropikosz] = változás nélkül forralható.

komponensek anyagmennyiségei helyébe pedig a megfelelő móltörtek. A móltörtek közül elegendő egyiket szerepelteni, amit jelöljünk index nélküli *x*-el, a másik komponens móltörtje 1 - x alakban írható:

$$s^{\nu}dT - v^{\nu}dP + (1 - x^{\nu})d\mu_1 + x^{\nu}d\mu_2 = 0$$
(7.71)

$$s^{l}dT - v^{l}dP + (1 - x^{l})d\mu_{1} + x^{l}d\mu_{2} = 0$$
(7.72)

Vonjuk ki egymásból a két egyenletet:

$$(s^{\nu} - s^{l})dT - (v^{\nu} - v^{l})dP - (x^{\nu} - x^{l})(d\mu_{1} - d\mu_{2}) = 0$$
(7.73)

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 így felírhatjuk:

$$-(v^{\nu}-v^{l})\frac{dP}{dx}dx = (x^{\nu}-x^{l})\left(\frac{d\mu_{1}}{dx}-\frac{d\mu_{2}}{dx}\right)dx \quad \text{(állandó } T\text{)}$$
(7.74)

Most használjuk ki, hogy az azeotrópos összetételnél párolgáskor nem változik meg az összetétel, azaz $x^{\nu} - x^{l} = 0$. Ekkor az egyenlet jobb oldala zérus. A bal oldali szorzatban $v^{\nu} - v^{l}$ sem, és dx sem zérus, ezért az egyenlet csak akkor igaz, ha

$$\frac{dP}{dx} = 0 \quad (\text{állandó } T) \tag{7.75}$$

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 (7.73) egyenletet állandó nyomásra (dP = 0) írjuk fel. Ekkor fennáll az

$$(s^{\nu} - s^{l})\frac{dT}{dx}dx = (x^{\nu} - x^{l})\left(\frac{d\mu_{1}}{dx} - \frac{d\mu_{2}}{dx}\right)dx \quad \text{(állandó }P\text{)}$$
(7.76)

egyenlőség, amiből a fent leírtakkal analóg módon az azeotrópos összetételnél a

$$\frac{dT}{dx} = 0 \qquad \text{(állandó } P\text{)} \tag{7.77}$$

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 összetártozó diagramokon az $x_{azeotróp}$ 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 feltüntettük az ideális elegynek (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.



7.18. ábra. Kétkomponensű ideális elegy szilárd-folyadék fázisdiagramja.

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:

$$\mu_{1,s}^{*}(T) + RT \ln x_{1,s} = \mu_{1,l}^{*}(T) + RT \ln x_{1,l}$$
(7.78)

Az egyenlet átrendezésével a

$$\mu_{1,s}^{*}(T) - \mu_{1,l}^{*}(T) = RT \ln \frac{x_{1,l}}{x_{1,s}}$$
(7.79)

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 termo-

dinamikai egyensúly a $G(T, P, \mathbf{n})$ szabadentalpia-függvény minimumában van. Kézenfekvő ezért az intenzív állapotjelzőkkel történő jellemzés esetén a *moláris szabadentalpia-függvény*, $g(T, P, \mathbf{x})$ 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 (6.39) egyenlet értelmében felírható

$$g = \sum_{i=1}^{K} x_i (\mu_i^* + RT \ln x_i)$$
(7.80)

alakban. Írjuk fel ezt kétkomponensű elegyre:

$$g = x_1 \mu_1^* + (1 - x_1) \mu_2^* + RT[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)]$$
(7.81)

Rendezzük át az egyenletet:

$$g = \mu_2^* + x_1(\mu_1^* - \mu_2^*) + RT[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1)\ln(1 - x_1)]$$
(7.82)

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 egynél kisebb. A konvex g függvény görbülete a $\mu_2^*(T)$ és $\mu_1^*(T)$ kémiai potenciálok és az RT energia viszonyától függ: nagyobb RT esetén a görbület nagyobb, a minimum mélyebb, és egyúttal közelebb is kerül a szögletes zárójelben lévő kifejezés minimumához, $x_1 = 0,5$ -hez.



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: $\mu_1^*(T) = 0.5RT$ és $\mu_2^*(T) = 1.5RT$.

Reális elegyek kémiai potenciáljai a molekuláris kölcsönhatások összetételfüggése miatt jelentősen eltérhetnek az ideális elegyekre számítható kémiai potenciáloktól, így azok moláris
szabadentalpia-görbéje is. A szabadentalpia számítása reális elegyekre a (7.80) egyenlet megfelelően módosított változatával végezhető:

$$g = \sum_{i=1}^{K} x_i (\mu_i^* + RT \ln a_i)$$
(7.83)

7.6.1. Folyadék-folyadék fázisdiagramok

Az aktivitások koncentrációfüggése főleg folyadékokban gyakran olyan, hogy az ennek alapján számított szabadentalpiafüggvény 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 szbadentalpiafüggvény konkáv, felette pedig megjelenik benne két minimum. A baloldali diagram a (7.83) 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 a számított moláris szabadentalpia görbéi láthatók a hőmérséklet függvényében. A T_{cr} -rel jelölt görbe fölött (T_{cr} -nél kisebb hőmérsékleteken) a görbe konvex, így az elegyfázisok a teljes koncentrációtartományban stabilisak. 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. Az érintőknek megfelelő szabadentalpia pedig úgy tud kialakulni, hogy az elegy szétválik két fázisra, amely fázisok éppen az érintési pontokban vannak. 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. 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.

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 fázsisszétválás a kritikus hőmérsékletnél kisebb hőmérskleteken. Ilyen *felső kritikus elegyedési hőmérséklete* van pl. a hexán-nitrobenzol rendszernek 13 °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. a légköri nyomásnál jóval nagyobb nyomáson 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-típusokat 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 fázisszétválásoknak 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 is rendelkező elegyeket szemlélteti. A $T_{\rm cr}$ kritikus elegyedési hőmérséklettel is rendelkező elegyeket szemlélteti. A $T_{\rm cr}$ kritikus elegyedési hőmérséklettel 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. (A számítás részletei híg oldatok esetére a 7.6.3. alfejezetben találhatók.) Annyit számítás nélkül, kvalitatív megfontolások alapján is kikövetkeztethetünk, hogy az egyik komponenst nagy koncentrációban tartalmazó elegyekben ennek a komponensnek a kémiai potenciálja kisebb lesz, mint a tiszta anyagban (ld. (6.86) 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

¹ Ötvözetnek nevezzük az olvadékból előállított fémkeverékeket. A 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.

másik tiszta komponens és az abban gazdag elegy esetén is, azaz mindkét tiszta komponens elegybeli koncentrációjának csökkenésével a fagyáspont csökken.

Az x - T szilárd-folyadék fázisdiagram alakja ennek megfelelően visszatükrözi a tiszta anyagoktól az összetétellel a fázisdiagram belseje felé tartva a fagyáspont csökkenését. Amikor a két csökkenő görbe találkozik, akkor 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 elegynek*¹, a megszilárdult fázist pedig *eutektikumnak* nevezzük.



7.23. ábra. A nagy koncentrációban előforduló komponens kémiai potenciálja a hőmérséklet függvényében a folyadékelegyben, az abból kifagyó tiszta szilárd fázisban, valamint összehasonlításképpen a tiszta folyadékban. Az ábrán látszik, hogy a folyadékelegybeli kémiai potenciál alacsonyabb hőmérsékleten lesz kisebb a szilárd fázisbeli kémiai potenciálnál, mint a tiszta folyadékbeli kémiai potenciál. Ennek megfelelően alakulnak az olvadáspontok is.

Az egymással szilárd fázisban nem, de folyadékfázisban korlátlanul elegyedő, eutektikumot képező kétkomponensű rendszer fázidiagramja a ???? ábrán látható.

7.6.3. Kolligatív tulajdonságok: kétkomponensű elegyek egyensúlya az egyik komponenst tartalmazó fázissal

¹ Az *eutektikus* szó görög eredetű, az $\varepsilon v = j$ ól határozószóból és a $\tau \eta \kappa \omega =$ olvad igéből összerakott $\varepsilon v \tau \eta \kappa \tau \kappa \kappa \varsigma$ [eutektikosz] jelentése: jól olvadó.

7.7. Komponensek elválasztása különböző fázisdiagramok esetén

(desztilláció, frakcionált desztilláció, kristályosítás, frakcionált kristályosítás, zónaolvasztás)

7.8. Többkomponensű elegyek fázisdiagramjai

(megoszlási egyensúly és extrakció is)

Függelék

Lesz még a függelékben: Entrópiamaximum – energiaminimum ekvivalencia bizonyítás A (deriválási) "szabályok" bizonyítása

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 és 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 deriváltján¹ (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:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2}$$
 és $\left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1}$ (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

¹ A *parciális* a latin részleges (*partialis*) szó magyar átirata. 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.

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 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:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1} dx_2$$
(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 rörementikai 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:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} = g_1 \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1} = g_2$$
 (F1.3)

Ennek alapján a "tiszta" második parciális deriváltakat a következőképpen írhatjuk fel:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial g_1}{\partial x_1}\right)_{x_2}, \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_2}\right)_{x_1}, \quad (F1.4)$$

a "vegyes" második parciális deriváltakat pedig az alábbiak szerint:

$$\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} \right) = \left(\frac{\partial g_1}{\partial x_2} \right)_{x_1}, \quad \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} \right) = \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_1} \right)_{x_2}$$
(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 differenciál*-

¹ Az *infinitezimális* szó végtelen kicsit jelent, a latin *infinitus* = végtelen, meghatározatlan melléknév származéka.

operátornak is nevezni.) A $(\partial^2 f / \partial x_1^2)_{x_2}$ kifejezést "dé kettő ef per dé iksz egy kettő" szerint 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:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}\right)$$
(F1.6)

A második deriváltak segítségével felírhatjuk az f(x, y) függvény másodrendű differenciálját:

$$d^{2}f = \left(\frac{\partial^{2}f}{\partial x_{1}^{2}}\right)_{x_{2}} \left(dx_{1}\right)^{2} + \left(\frac{\partial^{2}f}{\partial x_{2}^{2}}\right)_{x_{1}} \left(dx_{2}\right)^{2} + 2\left(\frac{\partial^{2}f}{\partial x_{1}\partial x_{2}}\right) dx_{1}dx_{2}$$
(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:

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_1}\right)_{x_2}$$
(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, yz) függvényre vonatkoztatva. A Maxwell relációkban az alábbi deriváltak szerepelnek:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x_1}\right)_{x_2,x_3} = g_1 \quad , \quad \left(\frac{\partial h}{\partial x_2}\right)_{x_1,x_3} = g_2 \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial x_3}\right)_{x_1,x_2} = g_3 \tag{F1.9}$$

A lehetséges Maxwell relációk második deriváltakkal felírva:

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_2 \partial x_1}\right)_{x_3} = \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1 \partial x_2}\right)_{x_3}, \quad \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_3 \partial x_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1 \partial x_3}\right)_{x_2}, \quad \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_2 \partial x_3}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_3 \partial x_2}\right)_{x_1}$$
(F1.10)

Ezeket átírhatjuk a megfelelő első deriváltak behelyettesítésével az alábbi alakba (szűkebb értelemben ezeket nevezzük Maxwell relációknak):

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3}, \quad \left(\frac{\partial g_1}{\partial x_3}\right)_{x_1, x_2} = \left(\frac{\partial g_3}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3}, \quad \left(\frac{\partial g_3}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_3}\right)_{x_1, x_2}$$
(F1.11)

A h(x, y, z) háromváltozós függvény másodrendű differenciálja

$$d^{2}h = \left(\frac{\partial^{2}h}{\partial x_{1}^{2}}\right)_{x_{2}, x_{3}} (dx_{1})^{2} + \left(\frac{\partial^{2}h}{\partial x_{2}^{2}}\right)_{x_{1}, x_{3}} (dx_{2})^{2} + \left(\frac{\partial^{2}h}{\partial x_{3}^{2}}\right)_{x_{1}, x_{2}} (dx_{3})^{2}$$

$$+2\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1 \partial x_2}\right)_{x_3} dx_1 dx_2 + 2\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1 \partial x_3}\right)_{x_2} dx_1 dx_3 + 2\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_2 \partial x_3}\right)_{x_1} dx_2 dx_3$$
(F1.12)

F1.2. Összetett függvények differenciálása

Legyenek az előbbi f(x, y) függvény változói egy harmadik változó, *u* függvényei. Az F1.2 teljes differenciálban szereplő dx_1 és dx_2 . növekményeket ekkor felírhatjuk

$$dx_1 = \frac{dx_1}{du} du \quad \text{és} \quad dx_2 = \frac{dx_2}{du} du \tag{F1.13}$$

alakban. Behelyettesítve ezt a teljes differenciál (F1.2) kifejezésébe, a

$$df = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} \frac{dx_1}{du} + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \frac{dx_2}{du} \right] du$$
(F1.14)

eredményt kapjuk, amit

$$\frac{df}{du} = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} \frac{dx_1}{du} + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1} \frac{dx_2}{du}$$
(F1.15)

alakban is írhatunk. Ez az ismert *láncszabály* 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:

$$d(f+h) = df + dh \tag{F1.16}$$

$$d(fh) = fdh + hdf \tag{F1.17}$$

$$d\left(\frac{f}{h}\right) = \frac{hdf - fdh}{h^2}$$
(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 láncszabálynak nevezhetjük az alábbi összefüggést:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_{z} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_{z}$$
(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:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{z}}$$
(F1.20)

Egyik *változó cseréjekor* egy másikra alkalmazható a következő azonosság, amelyben példaképpen a *w* változót cseréljük *z*-re: ("bizonyítás" is legyen benne!)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{w} + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_{y} \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_{z}$$
(F1.21)

Gyakran hasznosan alkalmazható a hármas szorzatnak vagy ciklikus szabálynak is nevezhető összefüggés:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z}\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} = -1$$
(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 deriváltakba beviteléhez megfelelő kifejezést pl. az alábbi átrendezésekkel kaphatjuk:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x}\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y} \quad \text{vagy} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x}}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y}} \quad (F1.23)$$

Megjegyezni azonban egyszerűbb a ciklikus permutációkat tartalmazó hármas szorzatot, amelynek eredménye – 1.

F1.4. Többváltozós függvények integrálása

Az f(x, y) függvény teljes differenciálját írjuk fel a következő alakban:

$$df = \left(\frac{df}{dx}\right)_{y} dx + \left(\frac{df}{dy}\right)_{x} dy = g_{1} dx + g_{2} dy$$
(F1.24)

Ezt a kifejezést többféleképpen is integrálhatjuk. A termodinamikában szokásos az egyszerű kényszerfeltételek alkalmazása. Ennek megfelelően először állandó y mellet, 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:

$$\Delta_{0}^{1} f = f_{1}(x_{1}, y_{1}) - f_{0}(x_{0}, y_{0}) = \int_{x_{0}, y_{0}}^{x_{1}, y_{1}} df = \int_{x_{0}, y_{0}}^{x_{1}, y_{0}} dx + \int_{x_{1}, y_{0}}^{x_{1}, y_{1}} dy$$
(F1.25)



F1.1. ábra. Kétváltozós függvény integrálása először az egyik, majd a másik változó szerint.

Az $f(x_1, x_2)$ állapotfüggvények integrálására érvényes az alábbi – a termodinamikában is hasznosan alkalmazható – összefüggés:

$$\oint df = \oint (g_1 dx + g_2 dy) \equiv 0 \tag{F1.26}$$

x

A ∮ jel 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 fokúnak nevezzük azokat a függvényeket, amelyeknek értéke változóiknak egy λ szorzóval történő transzformációjának hatására az

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_r)$$
(F1.27)

összefüggés szerint λ^n -szeresére változik.

Deriváljuk az egyenlet mindkét oldalát λ szerint. A jobb oldalon az $f(x_1, x_2, ..., x_r)$ 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

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r)}{\partial (\lambda x_i)} \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)}\right)_{x_{j \neq i}} x_i$$
(F1.28)

deriváltakat. Az eredmény minden λ -ra igaz, ezért igaz λ = 1-re is, amit behelyettesítve a következő eredményt kapjuk:

$$n f(x_1, x_2, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_{j\neq i}} x_i$$
(F1.29)

A fenti összefüggést nevezzük Euler egyenletnek. Ha $f(x_1, x_2, ..., x_r)$ homogén elsőfokú függvénye az $x_1, x_2, ..., x_r$ változóknak, akkor ez az alábbi alakba írható

$$f(x_1, x_2, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_{j\neq i}} x_i \quad , \tag{F1.30}$$

amelyet a termodinamikában gyakran alkalmazunk.

Megjegyezzük, hogy a fenti egyenletet úgy is megkaphatjuk, ha a

$$df(x_1, x_2, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_{j\neq i}} dx_i \quad , \tag{F1.31}$$

teljes differenciálba beírjuk a homogén elsőfokú tulajdonságnak megfelelően az (1 + dv):1 arányban megnövelt változók növekménye ($x_i dv$) függvényében az *f* növekményét:

$$df(x_1, x_2, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_j \neq i} x_i d\nu \quad , \tag{F1.32}$$

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 $S, V, n_1, n_2, ..., n_K$ 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:

$$\frac{dy}{dx} = f'(x) = m \tag{F2.1}$$

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:

$$m = \frac{y - a}{x - 0} \quad , \tag{F2.2}$$

amiből kifejezhető a keresett összefüggés:

$$a = y - mx \tag{F2.3}$$

Az eredeti

$$y = f(x) \tag{F2.4}$$

és annak x szerinti deriváltja,

$$m = f'(x) \tag{F2.5}$$

ismeretében megadható a transzformált függvény explicit alakja is:

$$a = g(m) \tag{F2.6}$$

A g függvényt nevezzük az f függvény Legendre transzformáltjának.

A fenti egyenletek alapján a g' = da/dx derivált is könnyen meghatározható. Az (F2.3) egyenlet alapján írjuk fel az abban szereplő különbség és szorzat differenciálját, majd helyettesítsük be abba a dy = mdx összefüggést:

$$da = dy - mdx - xdm = -xdm \tag{F2.7}$$

A da = -xdm összefüggés alapján világos, hogy a keresett derivált

$$\frac{da}{dm} = -x \tag{F2.8}$$

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 a = y + mx összefüggés alapján. (Ezeket a "szabályokat" fogalmaztuk 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 kiterjeszthető akár az összes változóra is. Amennyiben egy függvénynek nem minden változója szerint végezzük el a Legendre transzformációt, akkor nevezzük azt *részleges Legendre transzformációnak*. Ezt alkalmaztuk akkor is, amikor az U(S, V, n) függvényből előállítottuk az S szerinti transzformációval az F(T, V, n), a V szerinti transzformációval a H(S, P, n), az S és V szerinti transzformációval pedig a G(T, P, n) függvényt.

F2.1. Az entrópiafüggvény Legendre transzformációja

Az U(S, V, n) függvény részleges Legendre transzformációjával előállítható energiajellegű potenciálfüggvényeket Gibbs vezette be a termodinamikába 1875-ben (J. W. Gibbs, *Collected Works*, 1. kötet, 89. oldal?). Hat évvel korábban, 1869-ben azonban Massieu¹ az S(U, V, n)függvény részleges Legendre transzformációjával előállítható entrópiajellegű 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, 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

$$X = S - \frac{P}{T}V \tag{F2.9}$$

függvény állítható elő, amelyet X = X(U, P/T, n) alakban megadva fundamentális egyenletet kapunk. Az X függvény teljes differenciálja

¹ François Jacques Dominique Massieu (1832-1896) francia matematikus és fizikus.

$$dX = \frac{1}{T}dU - Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{i=1}^{K} \frac{\mu_i}{T} dn_i$$
 (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

$$J = S - \frac{1}{T}U \tag{F2.11}$$

Massieu függvény állítható elő, amelyet J = J(1/T, V, n) alakban megadva fundamentális egyenletet kapunk. A Massieu függvény teljes differenciálja

$$dJ = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^{K}\frac{\mu_i}{T}dn_i$$
 (F2.12)

A J függvény kifejezhető az F szabadenergia segítségével:

$$J = S - \frac{U}{T} = -\frac{F}{T} \tag{F2.13}$$

A *J* függvényt ezért szokás J = J(T, V, n) alakban is megadni. Ennek teljes differenciálja a fenti egyenlet alapján képezhető a

$$dJ = dS - \frac{TdU - UdT}{T^2}$$
(F2.14)

kifejezésbe az entrópiafüggvény (2.26) teljes differenciáljának behelyettesítésével:

$$dJ = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^{K} \frac{\mu_i}{T}dn_i - \frac{1}{T}dU + \frac{U}{T^2}dT$$
(F2.15)

Ebből az egymást zérusra kiegészítő tagok elhagyása után átrendezéssel kapjuk a J = J(T, V, n) függvény teljes differenciálját:

$$dJ = \frac{U}{T^2} dT + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^{K} \frac{\mu_i}{T} dn_i$$
 (F2.16)

A fenti eredményből következik, hogy a J függvény T szerinti parciális deriváltja U/T^2 , amit szokás

$$\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_{V,n} = -\frac{U}{T^2}$$
(F2.17)

alakban is felírni.

Az U és V szerinti transzformációval az

$$Y = S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V \tag{F2.18}$$

Planck függvény állítható elő, amelyet Y = Y(1/T, P/T, n) alakban megadva fundamentális egyenletet kapunk. A Planck függvény teljes differenciálja

$$dY = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) - Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{i=1}^{K} \frac{\mu_i}{T} dn_i$$
(F2.19)

Az Y függvény kifejezhető a G szabadentalpia segítségével:

$$Y = S - \frac{U}{T} - \frac{PV}{T} = -\frac{G}{T}$$
, (F2.20)

szokás ezért azt Y = Y(T, P, n) alakban is megadni. Ennek teljes differenciálja a fenti egyenlet alapján a

$$dY = dS - \frac{TdU - UdT}{T^2} - \frac{T(PdV + VdP) - PVdT}{T^2}$$
(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:

$$dY = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dP - \sum_{i=1}^{K} \frac{\mu_i}{T} dn_i$$
 (F2.22)

A fenti eredményből az is következik, hogy a Planck függvény T szerinti parciális deriváltja H/T^2 , amit szokás

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_{P,n} = -\frac{H}{T^2}$$
(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.)