
ÖSSZEFOGLALÓ

1) MATEMATIKAI ALAPOK

Deriválás egyváltozós függvényekre: deriválási szabályok és alapderiváltak.

Deriválás többváltozós függvényekre: Young-tétel, változócsere.

Integrálás: grafikus értelmezés, $d(f(x))$ jelölés.

2) ALAPISMERETEK

Mértékegységek:

$$1 \text{ torr} = 133,322 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 101325 \text{ Pa} = 101,325 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$$

Értékes jegyek

3) MUNKA ÉS HŐ SZÁMÍTÁSA

A **belső energia állapotfüggvény**, a rendszer „munkavégző képessége” adott állapotban. Két állapot között a belső energia megváltozása mérhető, és ez a mennyiség független az útvonaltól.

A **munka** és a **hő** egy-egy folyamatra jellemző mennyiségek, az egyes állapotokban nincs értelmük. Mindkét mennyiség függ a kiindulási és a végállapottól, valamint a kettő közötti „útvonaltól” is.

Folyamatok jelzői lehetnek az alábbiak:

- **Adiabatikus:** a folyamat során a hőváltozás bármely két állapot között 0.
- **Izobár:** a folyamat során a rendszer nyomása állandó.
- **Izoterm:** a folyamat során a rendszer hőmérséklete állandó.
- **Izochor:** a folyamat során a rendszer térfogata állandó.

Energiamegmaradás (egyszerű rendszerben): $dU = \delta Q - p dV$, azaz $\Delta_A^B U = Q_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B}$, ahol $W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B p dV$.

4) AZ AXIÓMÁK

Egyszerű rendszer: azok az anyagi testek, amelyek makroszkopikusan homogének, izotrópok, elektromosan töltetlenek, kémiaiag inerteek, térfogatukhoz képest kicsi a felületük, továbbá rájuk elektromos, mágneses vagy gravitációs tér nem hat.

1. Léteznek olyan állapotok, amelyeket **egyensúlyi állapot**nak nevezünk, és amelyeket egyszerű rendszerekben makroszkopikusan egyértelműen meghatároz azok **U** belső energiája, **V** térfogata, valamint a rendszert alkotó **K** anyagfajta **$n_1, n_2, \dots, n_K$** anyagmennyiségekkel kifejezett összetétele.

2. 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.

3. Egy összetett rendszer entrópiája **additív** a rendszer részei fölött. Az entrópia folytonos, **differentiálható** és az **energiának szigorúan monoton növekvő** függvénye.

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

5) INTENZÍV MENNYISÉGEK

Intenzív mennyiségek azok, amelyek függetlenek az anyagmennyiségtől (p, T, μ). Az **extenzív mennyiségek** arányosak az anyagmennyiséggel (pl. U, V, S). Ez utóbbiak „intenzívvé” tehetők, ha leosztjuk az anyagmennyiséggel, így kapjuk a **moláris** mennyiségeket, pl.: $u = \frac{U}{N}, v = \frac{V}{N}$, stb.

6) ÁLLAPOTEGYENLETEK

Az **entrópia**-reprezentációjú fundamentális egyenlet – $S(U, V, N)$ – differenciális alakja (egykomponensű rendszerben):

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN.$$

Ebből az állapotfüggvények:

$$\begin{aligned} - \frac{1}{T}(U, V, N) &= \left(\frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U}\right)_{V, N}, \\ - \frac{p}{T}(U, V, N) &= \left(\frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V}\right)_{U, N}, \\ - \frac{\mu}{T}(U, V, N) &= -\left(\frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N}\right)_{U, V}. \end{aligned}$$

Az **energia**-reprezentációjú fundamentális egyenlet – $U(S, V, N)$ – differenciális alakja (egykomponensű rendszerben):

$$dU = T dS - p dV + \mu dN.$$

Ebből az állapotfüggvények:

$$\begin{aligned} - T(S, V, N) &= \left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S}\right)_{V, N}, \\ - p(S, V, N) &= -\left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V}\right)_{S, N}, \\ - \mu(S, V, N) &= \left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial N}\right)_{S, V}. \end{aligned}$$

7) EXTENZÍV MENNYISÉGEK „KÉNYSZERFELTÉTELEI”

Modelljeinkben a (rész)rendszerek falainak olyan tulajdonságaik lehetnek, amelyek korlátozzák az egyes extenzív mennyiségek változását:

- **Izolált (elszigetelt)** rendszerben a **belső energia** állandó (szigetelő fal).
- **Hőszigetelő (adiabatikus)** rendszerben az **entrópia** állandó (hőszigetelő/adiabatikus fal). NEM összekeverendő az adiabatával!
- **Merev** rendszerben a **térfogat** állandó (merev fal).
- **Zárt** rendszerben az **anyag** kiáramlása nulla (ebből általában nem következik az anyagmennyiség állandósága, pl. kémiai reakciók esetén). **Egyszerű zárt** rendszerben **minden komponens anyagmennyisége** állandó.

8) INTENZÍV MENNYISÉGEK „KÉNYSZERFELTÉTELEI”

A (rész)rendszerek falának „megengedő” tulajdonságai lehetővé teszik az egyes extenzív mennyiségek szabad változását, amelyek így kényszerfeltételt jelentenek az intenzív mennyiségek alakulására:

- **Termikus egyensúly** akkor alakul ki két (vagy több) részrendszer között, ha az azokat elválasztó fal hővezető (diabatikus). Ekkor a két részrendszer **hőmérséklete** azonos lesz.
- **Mechanikai egyensúly** akkor alakul ki két (vagy több) részrendszer között, ha az azokat elválasztó fal flexibilis vagy mozgatható. Ekkor a két részrendszer **nyomására** kapunk kényszerfeltételt.
- **Termikus-mechanikai egyensúly**nak nevezzük azt az állapotot, ahol a termikus és a mechanikai egyensúly feltétele is teljesül.
- **Kémiai egyensúly** akkor alakul ki két (vagy több) részrendszer között, ha az azokat elválasztó fal részben vagy teljesen anyagáteresztő. Ekkor a két részrendszerben minden olyan komponens kémiai potenciálja azonos, amelyek számára a fal átjárható.

9) MÉRHETŐ MENNYISÉGEK

Állandó nyomáson mért (izobár) moláris hőkapacitás: $c_p = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n}$.

Mértékegysége $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Állandó nyomáson a rendszerrel közölt hőmennyiség kiszámítására használható képlet: $\delta Q = nc_p dT$, illetve $Q = nc_p \Delta T$, ha a hőkapacitás független a hőmérséklettől.

Állandó térfogaton mért (izochor) moláris hőkapacitás: $c_V = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n}$.

Mértékegysége $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Állandó nyomáson a rendszerrel közölt hőmennyiség kiszámítására használható képlet: $\delta Q = nc_V dT$, illetve $Q = nc_V \Delta T$, ha a hőkapacitás független a hőmérséklettől.

Hőtágulási együttható: $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n}$. Mértékegysége $\frac{1}{\text{K}}$. Állandó nyomáson a rendszer térfogatváltozásának kiszámítására használható képlet: $dV = V\alpha_p dT$, illetve $\Delta V = V\alpha_p \Delta T$, ha a hőtágulási együttható független a hőmérséklettől.

Izoterm kompresszibilitás: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n}$. Mértékegysége $\frac{1}{\text{Pa}}$. Állandó hőmérsékleten a rendszer térfogatváltozásának kiszámítására használható képlet: $dV = V\kappa_T dp$, illetve $\Delta V = V\kappa_T \Delta p$, ha a kompresszibilitási együttható független a nyomástól.

10) POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK

Entalpia: $H = U + pV$. Differenciális alakja: $dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$. Természetes változói: $S, p, [n]$.

Szabadenergia: $F = U - TS$. Differenciális alakja: $dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$. Természetes változói: $T, V, [n]$.

Szabadentalpia: $G = U - TS + pV = H - TS = F + pV$. Differenciális alakja: $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$. Természetes változói: $T, p, [n]$.

Kémiai reakciók leírására adiabatikus rendszerben, állandó nyomáson az entalpia; állandó hőmérsékleten és térfogaton a szabadenergia; míg állandó hőmérsékleten és nyomáson a szabadentalpia használható, mivel ekkor a potenciálfüggvény megváltozását kizárólag az anyagmennyiség-változások okozzák.

Munka és hő számításakor az alábbi összefüggések használhatók:

változás „specialitása”	feltétel	munka	hő
adiabatikus	$dS = 0$	ΔU	0
izoterm	$dT = 0$	ΔF	$T\Delta S$
izobár	$dp = 0$	$-p\Delta V$	ΔH
izochor	$dV = 0$	0	ΔU

11) POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK

Entalpia: $H = U + pV$. Differenciális alakja: $dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$. Természetes változói: $S, p, [n]$.

Szabadenergia: $F = U - TS$. Differenciális alakja: $dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$. Természetes változói: $T, V, [n]$.

Szabadentalpia: $G = U - TS + pV = H - TS = F + pV$. Differenciális alakja: $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$. Természetes változói: $T, p, [n]$.

Kémiai reakciók leírására adiabatikus rendszerben, állandó nyomáson az entalpia; állandó hőmérsékleten és térfogaton a szabadenergia; míg állandó hőmérsékleten és nyomáson a szabadentalpia használható, mivel ekkor a potenciálfüggvény megváltozását kizárólag az anyagmennyiség-változások okozzák.

Munka és hő számításakor az alábbi összefüggések használhatók:

változás „specialitása”	feltétel	munka	hő
adiabatikus	$dS = 0$	ΔU	0
izoterm	$dT = 0$	ΔF	$T\Delta S$
izobár	$dp = 0$	$-p\Delta V$	ΔH
izochor	$dV = 0$	0	ΔU

12) GÉPEK

Hőerőgép: hőközlést munkává alakító gép. Jellemzője a hatásfok: $\eta = \frac{|W_{ki}| - |W_{be}|}{Q_{be}} = \frac{-W_{tot}}{Q_{be}}$.

Hűtőgép: munka befektetésével hűti a rendszert. Jellemzője a jósági tényező: $\varepsilon = \frac{Q_{ki}}{|W_{ki}| - |W_{be}|}$.

Hőszivattyú: munka befektetésével hőt ad át a rendszernek. Jellemzője a jósági tényező: $\varepsilon' = \frac{Q_{be}}{|W_{ki}| - |W_{be}|}$.

Speciális körfolyamatok (Carnot, Rankine) ld. jegyzet.

13) MAXWELL-ÖSSZEFÜGGÉSEK ÉS DERIVÁLÁSI SZABÁLYOK

Maxwell összefüggések a Young szabály speciális esetei, ahol a két deriválásból az elsőt a megfelelő állapotfüggvénnyel jelöljük.

A belső energiafüggvényből: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$.

Az entalpiafüggvényből: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$.

A szabadenergiafüggvényből: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

A szabadentalpiafüggvényből: $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

Ciklikus-szabály: $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$

Láncszabály: $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$.

14) KEVERÉKEK

Parciális moláris mennyiségek általános definíciója (X extenzív mennyiség): $x_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{i \neq j}}$.

Teljesül továbbá az alábbi összefüggés: $\sum_i x_i n_i = X$. Tengelymetszetek módszere ld. Jegyzet 6.1.2. fejezet.

Keveredések fellépő szabadentalpia-változás ideális elegy képződése esetén:

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_i n_i \ln x_i,$$

ahol a i komponens móltörtje a kialakuló elegyben x_i , anyagmennyisége n_i . Ugyanekor az entrópiaváltozás:

$$\Delta_{mix} S = -R \sum_i n_i \ln x_i.$$

Ideális elegyek képződésekor a össztérfogat-változás és az entalpiaváltozás nulla.

Az **abszolút aktivitás** (λ_i) a kémiai potenciálból közvetlenül (referenciaállapot nélkül) származtatott mennyiség: $\mu_i = RT \ln \lambda_i$.

A **relatív aktivitás** (a_i) valamely referenciaállapotra vonatkoztatott aktivitás: $\frac{\lambda_i}{\lambda_i^\ominus} = a_i$, ami kifejezhető a kémiai potenciálokból is: $\mu_i - \mu_i^\ominus = RT \ln a_i$.

Aktivitási tényező az elegy komponensének ideálistól való eltérését fejezi ki, definíciójának általános alakja: $\gamma_i = \frac{a_i}{\frac{\lambda_i}{\lambda_i^\ominus}}$, ahol a ξ_i valamely mennyiségi változó. Az egyes rendszerfajtáknál használt

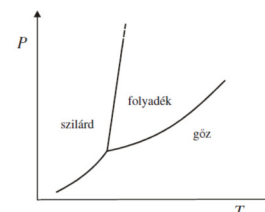
aktivitási tényezők és referenciaállapotok (a ∞ higítás hipotetikus állapot):

rendszerfajta	aktivitási tényező	definíciója	referenciaállapot
gázelegyek	fugacitás	$a_i = \frac{\varphi_i p_i}{p^\ominus}$	$p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$
folyadékelegyek (oldatok)	relatív aktivitás	$a_i = f_i x_i$	tiszta anyag
	racionalis aktivitás	$a_i = \gamma_i x_i$	tiszta anyag ∞ higításban
oldatok	molalításra von. akt.	$a_i = \frac{\gamma_i m_i}{m^\ominus}$	1 mol/kg ∞ higításban
	koncentrációra von. akt.	$a_i = \frac{\gamma_i c_i}{c^\ominus}$	1 mol/dm ³ ∞ higításban

15) TISZTA ANYAGOK FÁZISEGYENSÚLYA

A **fázisdiagramok** olyan grafikonok, amelyen a vonalak (többdimenziós esetben a felületek) olyan állapotokat jelölnek, amelyekben két- (vagy több-) fázisú **egyensúlyi** rendszer létezik (koegzisztencia-görbék). Ekkor azon komponensekre, amelyek mindkét fázisban jelen vannak, teljesül, hogy a két fázisban a kémiai potenciáljuk azonos.

Például egy általános p—T fázisdiagramon (ld. oldalt) az egyes vonalak azon nyomás, hőmérséklet adatpárokat jelölik, ahol a vonal két oldalán feltüntetett fázisok egyensúlyban vannak.



A **Gibbs-féle fázisszabály**: $F + Sz = K + 2$, ahol K a komponensek, Sz a szabadsági fokok, F a fázisok száma.

Hármaspontnak nevezzük azokat az állapotokat, amely adathárónál három fázis van egyensúlyban. Egykomponensű rendszerben ekkor a szabadsági fokok száma 0, azaz adott három fázis egyensúlya maximum egy (p, T) párnál következhet be. Ez a pont egyben megfelel három koegzisztencia-görbe metszéspontjának is.

A **Clapeyron-egyenletek** a fázisdiagramokon feltüntetett görbék (mint $p(T)$ függvények) meredekségét írják le:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V}, \text{ illetve } \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V},$$

ahol $\Delta_{trs}X$ jelölés az X moláris mennyiség (ugrásszerű) megváltozását jelöli a vizsgált folyamat során. Konkrét számolásnál nagyon fontos, hogy az összes megváltozást a folyamat ugyanazon irányában írjuk fel (pl. olvadáshő és olvadáskor bekövetkező térfogatváltozás jó, de olvadáshő és fagyás során bekövetkező térfogatváltozás nem jó), különben a derivált előjele hibás lesz. A $\frac{dp}{dT}$ deriváltak értéke többnyire pozitív, de vannak kivételek (pl. víz-jég fázisdiagram).

A **Clapeyron-egyenlet integrális** alakja:

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{trs}H}{\Delta_{trs}V} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right),$$

abban az esetben használható, ha a entalpia- és a térfogatváltozás (vagy legalább ezek hányadosa) független a hőmérséklettől T_1 és T_2 között. Ez tipikusan **szilárd-szilárd** és **szilárd-folyadék** fázisátmenetekre teljesül jó közelítéssel.

A **Clausius-Clapeyron-egyenlet differenciális** alakja

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{RT^2}, \text{ ill. } \frac{d \ln p}{d\frac{1}{T}} = -\frac{\Delta_{trs}H}{R}$$

feltételezi, hogy a változás során egy elhanyagolhatóan kis moláris térfogatú fázisból ideális gázt jól közelítő gőzfázis keletkezik. Ennek megfelelően ez a képlet **párolgási** és **szublimációs** görbék leírására alkalmas ($\Delta_{trs}H$ a párolgás- ill. szublimációs hő).

A **Clausius-Clapeyron-egyenlet integrális** alakja:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{\Delta_{trs}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

az előbbieket mellett még azt is feltételezi hogy az entalpiaváltozás független a hőmérséklettől T_1 és T_2 között.

16) IDEÁLIS ELEGYEK FOLYADÉK-GŐZ EGYENSÚLYA

Dalton-törvény: $p = \sum_i p_i$, ahol i végigfut a gőzfázisú rendszer össze komponensén, és p_i az egyes komponensen parciális nyomása.

Raoult-törvény: ideális folyadékelegyenben az A komponens parciális egyensúlyi gőznyomása $p_A = x_A p_A^*$, ahol x_A az A móltörtje a folyadékfázisban, p_A^* a tiszta A anyag gőznyomása az adott hőmérsékleten.

Henry-törvény: a mérési tapasztalatok szerint egy A -t tartalmazó (reaális) elegy parciális egyensúlyi gőznyomása arányos az A móltörtjével: $p_A = x_A K_A$, ahol K_A a Henry-állandó.

Az parciális mennyiségekre vonatkozó szabályok alapján $p_A = y_A p$, ahol y_A a gőzfázis összetétele.

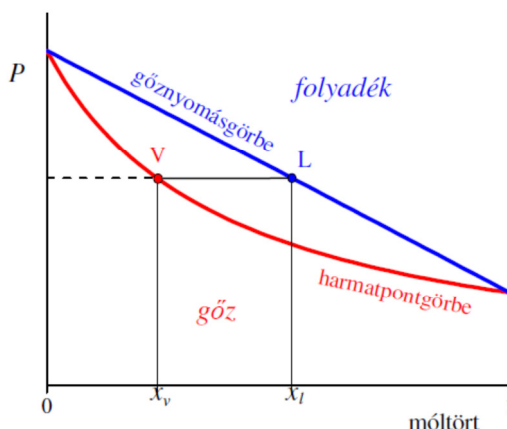
Többkomponensű elegyek (akár ideális elegyek esetén is) forráspontja és a harmatpontja eltér(het). Hasonlóképpen eltérés lehet a fagyáspont és az olvadáspont között. Elegyek kétfázisú rendszerében a két fázis összetétele eltér(het) (mivel csak a kémiai potenciálok egyenlőségét követeljük meg).

Ideális elegyekben az adott összetételű folyadékfázis feletti egyensúlyi gőznyomás: $p = x_A p_A^* + x_B p_B^*$, ami átrendezve az egyik komponensre: $p = p_B^* + x_A (p_A^* - p_B^*)$ (gőznyomás-, folyadék-, vagy likviduszgörbe egyenlete). Ez x_A függvényében egy egyenes.

Az egyensúlyi gőznyomástól függ a gőzfázis összetétele: $\frac{1}{p} = \frac{y_A}{p_A^*} + \frac{y_B}{p_B^*}$, ami átrendezve az egyik komponensre: $\frac{1}{p} = \frac{1}{p_B^*} + y_A \left(\frac{1}{p_A^*} - \frac{1}{p_B^*} \right)$, azaz $p = \frac{p_B^* p_A^*}{p_A^* + y_A (p_B^* - p_A^*)}$ (harmatpont-, gőz- vagy vaporgörbe egyenlete). Ez y_A függvényében egy hiperbola.

Egy tipikus ideális elegy folyadék-gőz nyomás vs. összetétel fázisdiagramját (adott hőmérsékleten) ez a két görbe (a likvidusz- és a vaporgörbe) három területre osztja:

- A likviduszgörbe feletti tartományban olyan állapotok vannak, amely összetételnél és nyomáson a rendszer az adott hőmérsékleten tisztán folyadék halmazállapotú.
- A vaporgörbe alatt i tartományban olyan állapotok vannak, amely összetételnél és nyomáson a rendszer az adott hőmérsékleten tisztán gőz halmazállapotú.
- A vapor- és likviduszgörbe közötti terület a **fázismentes tartomány**, mivel ezeknek az állapotoknak megfelelő egyfázisú egyensúlyi rendszer nem létezik. Gyakorlatban, ha egy rendszer bruttó összetétele (z_A) és nyomása alapján erre a területre esne, akkor az kétfázisú lesz. A két fázis összetétele a fázisdiagramról leolvasható, a likvidusz ill. a vaporgörbe adott nyomáson vett pontja adja meg (azaz a p -nél húzott vízszintes egyenes és a görbék metszéspontja).



Mérleg-szabály: a fázismentes tartományban a bruttó összetétel (z_A) és nyomás által kijelölt pontnak (X) megfelelő egyensúlyi kétfázisú rendszerben a két fázis molaránya fordítottan arányos az X pont két görbétől vett távolságának arányával, azaz

$$\frac{n_{gőz}}{n_{folyadék}} = \frac{x_A - z_A}{z_A - y_A}$$

17) FÁZISDIAGRAMOK

Reális elegyek folyadék-gőz fázisdiagramján a harmatpont-és a forráspontgörbének szélsőértéke van, és ebben az **azeotrópos pontban** a két görbe összeér. Ennél az összetételnél (azaz az **azeotrópos elegy**) a „folyadék úgy forr, mintha tiszta anyag lenne”, azaz a két fázis összetétele azonos. Az azeotróp hőmérséklet lehet magasabb (maximális forráspontú azeotrópos elegy) vagy alacsonyabb (minimális forráspontú azeotrópos elegy), mint a tiszta anyagok forráspontja. Példák: H_2O -HCl és H_2O -etanol.

Reális elegyek szilárd-folyadék fázisdiagramján gyakori eset, hogy a komponensek a szilárd fázisban nem elegyednek (csak a folyadékfázisban). Ekkor a két vegyület **eutektikumot** képez, amelynek olvadáspontja és fagyáspontja azonos (**eutektikus hőmérséklet**) és mindkét tiszta komponensénél kisebb (ez a legalacsonyabb hőmérséklet, ahol a két komponens folyadékfázisban létezik). Az **eutektikus pont** a fázisdiagramon az eutektikus-összetétel – eutektikus hőmérséklet

adatpárnak megfelelő pont. A szilárd-folyadék fázisdiagramot tovább bonyolíthatja a szilárdfázisú vegyületképződés ill. a komponensek korlátozott oldhatósága egymásban.

A folyadék-folyadék fázisdiagramokról a komponenek szétválási hőmérséklete/összetétele olvasható le. Nem korlátlanul elegyedő folyadékok esetében van **alsó** vagy **felső kritikus elegyedési hőmérséklet** (esetleg mindkettő). A folyadék-folyadék fázisdiagramokat általában megbonyolítja a gőz vagy a szilárd fázis megjelenése is.

Egy rendszer hűtése vagy fűtése esetén izoterm fázisátalakulás akkor és csak akkor történik, ha a két érintett fázis összetétele megegyezik (azaz nem kerülünk fázismentes tartományba), pl. eutektikus, azeotróp elegy vagy tiszta anyag fázisátmenete során. Egyéb esetekben a fűtési ill. hűtési görbe meredekségét a jelenlévő fázisok hőkapacitása és az esetleges fázisátalakulást jellemző hőváltozás összege határozza meg.

A fázisdiagramokkal és hűtési diagramokkal kapcsolatban részletes példák találhatók Atkins: Fizikai kémia I. (Egyensúly) megfelelő fejezetében. Ezen példákhoz hasonlóak a ZH-n előkerülhetnek!

18) KOLLIGATÍV TULAJDONSÁGOK

A kolligatív tulajdonságok olyan kétfázisú rendszerekre jellemzők, amelyekben **egy tiszta fázis és egy többkomponensű fázis** van egyensúlyban.

Forráspont-emelkedés (ha egyetlen illékony komponens az „A” oldószer)

Egy oldat forráspontját (T) az $\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta H_{forr}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$ egyenlet adja meg, ahol T^* a tiszta oldószer forráspontja, x_B az oldott anyag móltörtje, ΔH_{forr} a tiszta oldószer forráshője. Mivel $\Delta H_{forr} > 0$, $T > T^*$ minden esetben teljesül.

A forráspont-emelkedés képlete az $x_B \ll 1$ és a $|T^* - T| \ll T^*$ közelítésekkel egyszerűsíthető a $x_B = \frac{\Delta H_{forr}}{R} \frac{\Delta T}{T^{*2}}$ alakra. Bevezetve a $K_b = M_A \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{forr}}$ **ebullioszkópos** állandót, a forráspont-emelkedés a $\Delta T = K_b m_B$ összefüggéssel közelíthető (m_B B molalitása, és ismét kihasználtuk, hogy $x_B \ll 1$).

Fagyáspont-csökkenés (ha az egyetlen kifagyó komponens az „A” oldószer)

Egy oldat fagyáspontját (T) az $\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta H_{fagy}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$ egyenlet adja meg, ahol T^* a tiszta oldószer fagyáspontja, x_B az oldott anyag móltörtje, ΔH_{fagy} a tiszta oldószer fagyáshője. Mivel $\Delta H_{fagy} = -\Delta H_{olv} < 0$, $T < T^*$ minden esetben teljesül.

A fagyáspont-csökkenés képlete az $x_B \ll 1$ és a $|T^* - T| \ll T^*$ közelítésekkel egyszerűsíthető a $x_B = \frac{\Delta H_{fagy}}{R} \frac{\Delta T}{T^{*2}}$ alakra. Bevezetve a $K_c = M_A \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{olv}}$ **krioszkópos** állandót, a fagyáspont-csökkenés a $\Delta T = -K_c m_B$ összefüggéssel közelíthető (m_B B molalitása, és ismét kihasználtuk, hogy $x_B \ll 1$). Történeti okokból K_c pozitív, ezért ebben a képletben van egy negatív előjel, hogy a ΔT -t helyes előjellel kapjuk meg.

Ideális oldhatóság (nem kolligatív tulajdonság, de a jelenség termodinamikailag ugyanaz, mint a fagyáspontcsökkenésnél)

Mindkét fázisban ebben az esetben az oldott anyag (B) van jelen, ezért a közelítéseket nem alkalmazhatjuk. $\ln x_B = -\frac{\Delta H_{olv}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$, ahol T^* ill. az oldott anyag ΔH_{olv} olvadáspontja ill. -hője, T a vizsgált hőmérséklet.

Ozmózis (két, félig áteresztő hártyával határolt rendszer, amelyben csak az oldószer mozog szabadon): $\Pi v = RTx_B$, azaz közelítéssel $\Pi = RTc_B$.

19) KÉMIAI EGYENSÚLY

A mindeki által ismert összefüggés: $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$.

A standard szabadentalpiaváltozás arra az esetre vonatkozik, amikor a résztvevő komponensek aktivitása 1, azaz az ésszerű közelítésekkel élve:

- gázok parciális nyomása 1 bar = 10^5 Pa,
- híg oldatokban az oldott anyagok koncentrációja 1 M,
- tiszta folyadékokra
- szilárd anyagokra (ezeknek az aktivitása általában 1, kivéve az ötvözeteket).

Mi történik, ha úgy szeretnénk szabadentalpiaváltozást számolni, hogy nem egységnyiek az aktivitások? Ekkor a kémiai potenciált másképp bontjuk fel (vagy a referenciapontot másképp definiáljuk):

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q,$$

ahol a Q tartalmazza a standard állapottól való eltéréseket (pl. ha egy gáz parciális nyomása nem 1 bar).

Az egyensúlyi állandó értéke is függ a hőmérséklettől, ezt a van't Hoff egyenletek írják le:

$$\frac{d \ln K}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta_r H}{R}.$$

integrálva, ha az entalpiaváltozás hőmérsékletfüggése elhanyagolható:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

A nyomásfüggés sokkal kisebb mértékű és általában nem foglalkozunk vele. Ez azonban csak az aktivitásokkal definiált egyensúlyi állandóra vonatkozik!

20) FELÜLETI FESZÜLTSG

A görbült felületek alapesete a **csepp**, amely általában egy gömb alakú homogén „folyadék” homogén „közeggel” körülvéve.

A cseppen belül a felületi feszültség „miatt” megnő a nyomás, ezt a **Laplace egyenlet** írja le:

$$p_{in} = p_{out} + \frac{2\gamma}{r}.$$

A csepp feletti gőznyomás megnő a sík felülethez képest, ezt a **Kelvin-egyenlet** írja le:

$$p_r = p_0 \exp \left(\frac{2\gamma M}{rRT\rho} \right).$$

A görbült felületek másik egyszerű esete a **buborék**, ahol a gömb alakú „közeget” veszi körül a „folyadék”. (Ezt általában akkor nevezzük buboréknak, ha a közeg gáz vagy gőz halmazállapotú). Ebben az esetben a „belső” és a „külső” fogalom felcserélődik (mindig a „közeg” a külső), ez a legegyszerűbben úgy kezelhető, ha negatív sugarat definiálunk. Így például a Kelvin-egyenlet buborékokra:

$$p_r = p_0 \exp \left(\frac{-2\gamma M}{rRT\rho} \right).$$

A felületi feszültséghez kapcsolódó fontos jelenség a kapillárisemelkedés, amelynek egyenlete:

$$\rho gh = \frac{2\gamma}{r} \cos \vartheta.$$

A kapillárist ideálisan nedvesítő folyadékokra (pl. üveg-víz) $\vartheta = 0$, így $\rho gh = \frac{2\gamma}{r}$. A kapillárist nem nedvesítő anyagokra (pl. üveg-higany) $\vartheta = \pi$, így $\rho gh = -\frac{2\gamma}{r}$ és h negatív lesz.

21) TRANSZPORTFOLYAMATOK

A (korábban elektromosságtanból ismert) **fluxus** valamely extenzív mennyiség felületen való áramlásának mérőszáma, $fluxus = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial (extenzív)}{\partial t} \right)_z$, ahol az extenzív mennyiség lehet például anyag, energia (hő), töltés.

Általános transzportegyenlet: $fluxus = -k \left(\frac{\partial (intenzív)}{\partial z} \right)_t$.

Konkrét esetek (eh = együttható, „állandó”):

Transzportált mennyiség	Fluxus definíciója	Folyamat neve	Transzportegyenlet	Arányossági tényező neve, mértékegysége
anyag	$J_z = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_z$	diffúzió	$\frac{1}{A} \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_z = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right)_t$	Fick I. törvénye diffúziós eh $\frac{m^2}{s}$
hő	$J_z = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_z$	hővezetés	$\frac{1}{A} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_z = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_t$	Fourier-törvény hővezetési eh. $\frac{J}{K m s}$
momentum	$I_z = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial mv_x}{\partial t} \right)_z$	viszkózus folyás	$\frac{1}{A} \left(\frac{\partial mv_x}{\partial t} \right)_z = -\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)_t$	Newton-törvény viszkozitás $\frac{kg}{m s}$
elektromos töltés	$j_z = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z$	elektromos vezetés	$\frac{1}{A} \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = -\gamma \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_t$	Ohm-törvény elektromos vezetési eh. $\frac{1}{\Omega m}$

22) DIFFÚZIÓ

Fick II. tv: $\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_z = -D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right)_t$, ha minden más elhanyagolható (pl. konvekció). Ha ez nem teljesül, akkor az általánosabb $\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_z = -D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right)_t - v_{közeg} \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right)_t$ használható.

A diffúziós egyenlet megoldásai:

- Egyirányú egydimenziós diffúzió: $c_i(z, t) = \frac{n_0}{A} \frac{1}{\sqrt{\pi D_i t}} \exp \left(-\frac{z^2}{4 D_i t} \right)$.
- Kétirányú egydimenziós diffúzió: $c_i(z, t) = \frac{n_0}{A} \frac{1}{2 \sqrt{\pi D_i t}} \exp \left(-\frac{z^2}{4 D_i t} \right)$.
- stb.

A szétterjedés mértéke izotróp közegben a térbeli szabadsági fokok számától függ:

- Egydimenziós diffúziónál: $\langle z^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2 D t}$ az elmozdulás várhatóértéke adott idő alatt.
- Kétdimenziós diffúziónál: $\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \sqrt{4 D t}$ a sugárirányú elmozdulás várható értéke.
- Háromdimenziós diffúziónál: $\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \sqrt{6 D t}$ a sugárirányú elmozdulás várható értéke.

23) VISZKÓZUS FOLYÁS

A viszkozitási együttható (η) hagyományos mértékegysége a **poise**, $1 P = 0,1 \frac{\text{kg}}{\text{m s}}$.

A viszkozitás következtében az áramló folyadékok ill. gázok sebességeloszlása nem homogén, így a térfogati áramlási sebesség is anyagonként változó. A térfogati áramlási sebességet a **Hagen-Poiseuille**-képletek írják le:

- (összenyomhatatlan) **folyadékokra**: $\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p \pi r^4}{8l\eta}$, ahol l az a hossz, amin a Δp nyomáskülönbség mérhető, r a cső sugara, η az áramló közeg viszkozitása.
- (ideális) **gázokra**: $\frac{dV}{dt} = \frac{(p_2^2 - p_1^2) \pi r^4}{16l\eta p_0}$, ahol az előbbieket mellett még p_0 az a nyomás, amin a térfogatot mérjük.

Adott cső esetén egygáz vagy folyadék átáramlási ideje arányos a viszkozitásával, azaz $\frac{\eta}{t} = \text{const}$. Ezen összefüggés alapján ismeretlen anyag viszkozitása mérhető.

Másik mérési módszer a **Höppler-féle viszkoziméter** (ld. ábra), amely egy golyó egy folyadékkal töltött csőben áthaladásának idején alapul. Ennek „alapegyenlete”: $\eta = K(\rho_g - \rho_f)t$, ahol K egy készüléktől függő állandó (pl. a két osztás távolsága, dőlésszög stb.), ρ_g a golyó, ρ_f a folyadék sűrűsége.

Egy közeg viszkozitása és egy (gömbszerű) molekula ugyanezen közegben mért diffúziós együtthatója között az **Einstein-Stokes összefüggés** teremt kapcsolatot:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_{\text{eff}}}$$

ahol r_{eff} közelítőleg a hidratált (szolvatált) molekula sugara.

24) EGYENSÚLYI ELEKTROKÉMIA

Elektroneutralitás elve: $\sum_i c_i z_i = 0$.

Ionerősség: $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$.

Az elektroneutralitás elve miatt az egyedi ionok aktivitásáról nem beszélhetünk, mivel azt mindig befolyásolja az ellenion is.

Elektrolitok oldatában definiálható a **közepes aktivitás** és a molalitásra vonatkoztatott **közepes aktivitási tényező** ($\lambda_{\pm}$), ami kellően híg oldatokban (ionok hidratációja teljes és az elektrosztatikus energia elhanyagolható) a **Debye-Hückel** féle közelítéssel számolható: $\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |z_- z_+| \sqrt{\frac{I}{m^{\ominus}}}$.

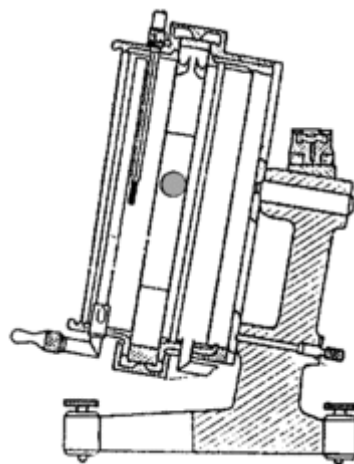
Egy töltésátmenettel járó reakcióban

$$\Delta_r G = -zFE,$$

ha ahol E a vizsgált reakció cellapotenciálja, z a reakció töltésszáma.

Az elektrokémiai potenciál függ a reakcióban résztvevő minden komponens aktivitásától. Ezt a függést írja le a Nernst-egyenlet:

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$



Ahol Q a cellareakció reakciószorzata.

Az elektrokémiai cellák félcellákra (**elektródokra**) bonthatók, ezeknek definiálható az **elektródpotenciál**ja egy referenciához (általában standard hidrogén elektród, SHE) képest. Ekkor $E_{\text{cella}} = \varepsilon_{\text{katód}} - \varepsilon_{\text{anód}}$.

A **standard elektrodpotenciál** azon elektród potenciálja, ahol a félreakcióban részt vevő komponensek aktivitása egységnyi. Az ettől eltérő elektródok potenciálja a Nernst-egyenlet alapján számolható:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Q_{\text{ox}}}{Q_{\text{red}}},$$

ahol a Q_{ox} (Q_{red}) a félreakció oxidált (redukált) oldalán szereplő komponensek aktivitásainak az együtthatóknak megfelelő hatványán vett szorzata.

25) STATISZTIKUS TERMODINAMIKA

Sokaság: mikroállapotok (a termodinamikai rendszert alkotó részecskék egy elrendeződése) halmaza, amelyekben a mikroállapotok valószínűségüknek megfelelő gyakorisággal fordulnak elő.

Mikrokanonikus sokaság (N, V, E): adott részecskeszámú (N), térfogatú (V) és energiájú (E) mikroállapotokból álló sokaság. Mikrokanonikus sokaságban a mikroállapotok azonos valószínűséggel fordulnak elő, ha a sokaság a rendszer egyensúlyát reprezentálja.

Mikrokanonikus állapotösszeg (Ω): adott (N, V, E) mennyiségekkel jellemezhető mikroállapotok száma, a mikrokanonikus sokaság legfontosabb mennyisége, ugyanis megadja a fundamentális egyenletet: $S(N, V, E) = k \ln \Omega$ és az egyes állapotok valószínűsége $p_i = \frac{1}{\Omega}$.

Kanonikus sokaság (N, V, T): adott részecskeszámú (N), térfogatú (V) és hőmérsékletű (T) mikroállapotokból álló sokaság. Kanonikus sokaságban az egyes mikroállapotok valószínűsége **eltérő**: $p_i = \frac{1}{Q} \exp(-\beta E_i)$, ahol $\beta = \frac{1}{kT}$ és $Q = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ **partíciós függvény** a kanonikus sokaság „állapotösszege”. Ebből számolható a termodinamikai rendszer fundamentális egyenlete: $F(N, V, T) = -kT \ln Q$. Fontos lehet még a belső energia számítása: $U = \sum_i p_i E_i = \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$.

A partíciós függvény legfontosabb előnye, hogy felírható az egymástól független $k = 1 \dots K$ molekuláris módus partíciós függvényének szorzataként: $Q = \prod_{k=1}^K q_k$ és a módus partíciós függvényének definíciója $q_k = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_{ki})$, ahol ε_{ki} a k -dik módus i -dik állapotának („parciális”) energiája.

Gázok modellezésénél a következő módusok jönnek szóba:

- transzlációs: $q_{3D}^{\text{transz}} = \frac{V}{\Lambda^3}$, ahol $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$, $(\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2})$
- forgási (rotációs): lineáris molekulákra $q_{\text{lin}}^{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \frac{kT}{hcB}$, ahol $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$ és általános molekulákra: $q^{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{ABC}}$. A σ a molekula forgási szimmetriafaktora (hány olyan forgatás van, amelyek eredménye az eredeti állapottól megkülönböztethetetlen). Pl. szimmetrikus lineáris molekulákra $\sigma = 2$. $(\varepsilon_J = hcBJ(J+1))$
- rezgési (vibrációs): $q_n^{\text{vibr}} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})}$, minden rezgésre összeszorozva: $q^{\text{vibr}} = \prod_n q_n^{\text{vibr}}$. $(\varepsilon_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu)$

- elektronállapot általában az elektronikus degenerációfok (g^E), kivétel közeli energiaszintek esetén: kétállapotú rendszer $q_n^E = g_0^E + g_{\text{gerj}}^E \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$

Ezeket kell összeszorozni minden lehetséges rezgésre stb. és minden egyes molekulára ahhoz, hogy megkapjuk a termodinamikai rendszer partíciós függvényét. Ekvivalens (egyforma) molekulák esetén $Q = \frac{1}{N!} q^N$, többkomponensű rendszerekben $Q = \prod_k Q_k = \prod_k \frac{1}{N_k!} q_k^{N_k}$, ahol q ill. q_k az adott komponens molekuláris partíciós függvénye, amiből a fundamentális egyenlet és minden más makroszkopikus mennyiség számolható.

A számolásokat részben egyszerűsítheti a Stirling-formula: $\ln N! = N \ln N - N$, ha N elég nagy.