

## Tartalomjegyzék

<b>2. fejezet. Egykomponensű rendszerek kémiai termodinamikája</b>	0,2	0,2
<b>FSz szint</b>		
2.F.1. A standard állapot	0,4	0,6
2.F.2. Elemek standard entalpiája (képződéshője)	2,1	2,7
2.F.3. Vegyületek standard entalpiája és a standard reakcióhő	1,9	4,6
2.F.4. A standard hőkapacitás	1	5,6
2.F.5. A melegítés hőenergia igénye	1	6,6
2.F.6. A standard entalpia p- és T-függése	0,4	7
2.F.7. A fázisátalakulásokat kísérő standard entalpiaváltozás	3,7	10,7
2.F.8. Az anyag hőmérsékletének és állapotának időbeni változása állandó sebességű fűtés során	2,2	12,9
2.F.9. Szilárd elemek és vegyületek standard entrópiája	0,7	13,6
2.F.10. A standard entrópia hőmérsékletfüggése	0,3	13,9
2.F.11. A fázisátalakulásokat kísérő standard entrópia változás	4	17,9
2.F.12. A standard entrópia nyomásfüggése	1	18,9
2.F.13. A standard Gibbs energia hőmérséklet- és nyomásfüggése	2,6	21,5
2.F.14. A standard termodinamikai tulajdonságok mérési elve	1,8	23,3
2.F.15. Az egyensúlyi állapotdiagram szerkesztése	3,1	26,4
2.F.16. A kritikus állapot (a gőz és gáz közötti különbség)	2,1	28,5
2.F.17. Állapotdiagramok analízise és a fázisszabály alkalmazása	1,7	30,2
2.F.18. Az egyensúlyi gőznyomás számítása	2,5	32,7
2.F.19. Kérdések, feladatok	2	34,7

## 2.fejezet. Egykomponensű rendszerek kémiai termodinamikája

Ebben a fejezetben egykomponensű rendszerekre fogjuk konkretizálni azokat az általános kémiai termodinamikai alapelveket, amelyeket az előző fejezetben lefektettünk. Ebben az esetben az egyetlen komponens móltörtje egységnyi, azaz a koncentráció nem szerepel a független állapotváltozók között, így ebben a fejezetben mindent  $p$  és  $T$ , illetve az anyagminőség függvényében fogunk keresni. Először a  $G$ ,  $H$ ,  $S$  energiákat írjuk fel ezen paraméterek függvényében, majd rátérünk az egyensúlyi állapot számításának módszerére ebben a lehető legegyszerűbb esetben.

### 2.F.1. A standard állapot

Amikor a kutatók elkezdtek gyűjteni különböző anyagok termodinamikai tulajdonságait, korán felmerült az igény arra, hogy a világon egységesen meghatározzák azokat a rögzített, szabványos, idegen szóval standard feltételeket, amelyek mellett a különböző laboratóriumokban ugyanazon anyagokra meghatározott mérési eredmények egyértelműen összehasonlíthatóak. Ezeket a feltételeket standard nyomásnak, standard hőmérsékletnek és standard móltörtnek nevezzük, és külön  $p^\circ$ ,  $T^\circ$  és  $x_i^\circ$  jelekkel jelöljük őket.

Logikus volt, hogy olyan  $p$ ,  $T$  és  $x_i$  értékeket válasszanak standard feltételekként, amelyeket minden laboratóriumban a lehető legkönnyebb és legolcsóbb biztosítani. Ezért talán nem meglepő, hogy a választás a  $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$  nyomásra, a  $T^\circ = 25^\circ \text{C} = 298,15 \text{ K}$  hőmérsékletre esett, hiszen ezek a  $p$ - $T$  értékek egy normál szobában drága berendezések nélkül is biztosíthatóak. Standard móltörtnek pedig az  $x_i^\circ = 1$  feltételt választották, hiszen egy abszolút tiszta, szennyezés-mentes, kizárólag az  $i$  komponens tartalmú minta megléte alapkövetelménye annak, hogy egy adott anyagot jellemezni lehessen (más kérdés, hogy abszolút tiszta mintát még senkinek nem sikerült semmilyen anyagból előállítania).

Az anyag legkülönfélébb tulajdonságainak jelében a standard állapotot úgy jelöljük, hogy a jelhez felső indexben egy kis kört rajzolunk, és ekkor „tulajdonság” helyett „standard tulajdonságról” beszélünk. Így például a következő alfejezetben tárgyalásra kerülő standard entalpia jele:  $H^\circ$ .

### 2.F.2. Elemek standard entalpiája (standard képződéshője)

Mivel az entalpiát  $H$ -val jelöljük, a standard entalpia jele fentiek szerint  $H^\circ$ . Fizikai érteleme egy adott  $\alpha$  fázis állapotban lévő adott  $i$  komponens standard entalpiájának van, ezért a standard entalpia jele a következő típusú lesz:  $H_{i(\alpha)}^\circ$ . Mértékegysége J/mol. A standard entalpiát gyakran standard képződéshőnek nevezzük (ugyanaz angolul: „heat of formation”<sup>1</sup>).

A Gibbs energia első összetevője az entalpia (lásd 1.F.19 egyenlet), ami az atomok (molekulák, ionok, stb.) közötti kötési energiát fejezi ki. Minél erősebb a kötési energia, annál negatívabb értékű lesz  $H_{i(\alpha)}^\circ$ . A feladat tehát egy adott  $i$  komponensnek egy adott típusú  $\alpha$  fázisban érvényes kötési energiájának a meghatározása standard körülmények között. Bennünket tehát nem az érdekel, hogy melyik elem a legstabilabb, vagy hogy az elemek hogyan alakulnak át egymásba (ez ugyebár mind az atomfizika problémája), hanem az, hogy mennyire stabilak egy elem különféle fázisai egymáshoz képest. A feladat így egyszerűnek hangzik, abszolút értelemben azonban mégis megoldhatatlan.

A probléma gyökere az, hogy az entalpiának csak a különböző folyamatokban érvényes megváltozása mérhető, abszolút értéke nem. Az elemek ráadásul egymásba fizikai-kémiai módszerekkel nem alakíthatóak át, esetleg csak az atomfizika módszereivel, melyek általában hiányoznak az anyagtudomány eszköztárából. Ezért nemcsak egy kiválasztott elemre, hanem minden egyes elemre szükségünk van egy fizikailag könnyen megvalósítható vonatkozási állapotra (standard állapotra), amihez

<sup>1</sup> Egyes könyvekben a képződéshőt a  $\Delta_f H_{i(\alpha)}^\circ$  jellel jelölik, amelyben az “f” betű a “formation” = képződésre utal. Ebben a könyvben azonban a képződéshőt tekintjük az anyag alap-energiájának, és ezért maradunk az egyszerűbb  $H_{i(\alpha)}^\circ$  jelnél.

képest a többi állapot különböző folyamatokon keresztül lőállítható és ezért a többi állapot relatív kötési energiája, azaz entalpiája mérhetővé válik. Ezzel a probléma, ha nem is abszolút, de relatív értelemben megoldható. Ehhez tehát az szükséges, hogy a standard állapotban lévő elemek entalpiájának egy tetszőleges alapértéket adjunk, amihez az adott elem többi állapotát, illetve később majd a vegyületeket hasonlítani fogjuk. Ez az alapérték tetszőlegesen megválasztható, értéke csak megállapodás kérdése. Szerencsére nemzetközi egyetértéssel a legkönnyebben megjegyezhető nulla értéket választották alapértéknek. Ebből az következik, hogy minden elem standard entalpiája definíció szerint nulla.

Talán nem meglepő, hogy standard állapotnak minden elem esetében azt a fázist választották, amely fázisban (állapotban) az adott elem standard körülmények között a lehető legstabilabb állapotban van. Ez az alumíniumra a szilárd halmazállapotú, felületen középpontos kockarács (jele „fcc” az angol „face centered cubic” = „felületen középpontos kocka” elnevezésből), a nátriumra a térben középpontos kockarács (jele bcc, az angol „body centered cubic” = „testben középpontos kocka” elnevezésből), a magnéziumra a hexagonális szorosan illeszkedő rács (jele „hcp” az angol „hexagonal closely packed” = hexagonális szorosan pakolt” elnevezésből), higanyra a folyékony fázis, az argonra az egyatomos gáz, az oxigénre pedig a kétatomos gáz (O<sub>2</sub>), stb... Fentiek szerint tehát definíció szerint érvényesek a következő azonosságok:  $H_{Al(fcc)}^o \equiv 0$ ,  $H_{Na(bcc)}^o \equiv 0$ ,  $H_{Mg(hcp)}^o \equiv 0$ ,  $H_{Hg(l)}^o \equiv 0$ ,  $H_{Ar(g)}^o \equiv 0$ ,  $H_{O_2(g)}^o \equiv 0$ , stb.. (összesen annyi ilyen egyenlőség van, ahány elem, azaz kb. 100). Itt nem árt még egyszer leszögezni, hogy ezekből a definíciókból nem következik, hogy az argon gáz atomjait ugyanakkora kötési energia tartja össze, mint a szilárd alumínium kristály atomjait. Ezeket a definíciókat csak azért kreáltuk, hogy az alumínium és az argon különböző állapotaiban a kötőerő relatív értékét és az adott fázis relatív stabilitását meg tudjuk határozni.

A 2.F.1 táblázatban az alumínium néhány lehetséges állapotára érvényes standard entalpia értékeket mutatjuk be. A táblázatból leginkább azt kell látni, hogy az fcc állapothoz képest az összes többi állapotban pozitívabb entalpia érték jellemzi a fázisokat, következésképpen valóban az fcc fázis a legstabilabb. A táblázatból az is kiderül, hogy a legtöbb esélye a stabilitásra standard körülmények között a legstabilabb fcc fázis után sorrendben a hcp szilárd és a bcc szilárd fázisoknak van. Ez a sorrend azért lehet fontos, mert nem egyensúlyi körülmények között annak a fázisnak van a legnagyobb esélye megjelenni a legstabilabb fázis mellett (esetleg helyett), amelyik a legközelebb áll hozzá energetikai szempontból. Mint látjuk, ez az alumínium esetében a hcp kristályrácsú Al.

2.F.1 táblázat. Az alumínium standard entalpiája különböző állapotokban (kJ/mol)<sup>2</sup>

Fázis jele	fcc	hcp	bcc	folyadék	gáz (gőz)
$H_{Al(fázis)}^o$	$\equiv 0$	= 5,5	= 10,1	= 11,0	= 329,7

A 2.F.2 táblázatban az oxigén néhány lehetséges állapotára érvényes standard entalpia értékeket mutatjuk be. Ebből a táblázatból leginkább azt kell látni, hogy az O<sub>2</sub>(g) állapothoz képest az összes többi állapotban pozitívabb entalpia érték jellemzi a fázisokat, következésképpen valóban a kétatomos oxigén gáz állapot a legstabilabb.

2.F.2 táblázat. Az oxigén standard entalpiája különböző atomszámú gázvegyületekben\* (kJ/mol)<sup>1</sup>

Fázis / állapot	O <sub>2</sub> (gáz)	O <sub>3</sub> (gáz)	O (gáz)
$H_{O_x(g)}^o$ , kJ/mol	$\equiv 0$	= 143,1	= 249,2

\* a szilárd és folyékony halmazállapotú oxigén standard entalpiája nem ismert

<sup>2</sup> A táblázatok celláiba általában nem írunk egyenlőség- és azonosság-jeleket. Itt most mégis azért tesszük ezt, hogy megmutassuk a különbséget: az azonosság jel azt jelenti, hogy a 0 érték definíció szerint igaz (azaz nem vitatható és nem is mérhető), míg az összes többi érték mérési adat, ezért tovább pontosítható.

A 2.F.1-2 táblázatok értékeit jellemzően még ma is mérésekkel határozzák meg<sup>3</sup>. A mért értékek pontossága a legjobb esetben is a táblázatokban jelölt 0,1 kJ/mol értéket éri el (a különböző laboratóriumokban mért értékek ennél általában erősebben különböznek egymástól). Ezért ha egy kézikönyvben például az O<sub>3</sub> gáz standard entalpiájára a 143,093 kJ/mol értéket találjuk (ez az érték nem kitaláció, hanem idézet egy sokat hivatkozott kézikönyvből), annak legalább a két utolsó értékes jegyét érdemes fenntartásokkal fogadni, és az értéket 143,1 kJ/mol-ra kerekíteni. A mérési módszerekkel az MSc szinten fogunk részletesebben foglalkozni.

Ha valaki nagyon éles elméjű, a 2.F.1 táblázatból azt is kikövetkeztetheti, hogy az fcc alumínium rácsban az atomokat kb. -329,7 kJ/mol kötési energia (ún. kohéziós energia) tartja össze. Ehhez persze fel kell tételezni egyrészt azt, hogy a gázállapotú Al atomokat nulla kötési energia tartja össze, emellett pedig azt is, hogy a gázból a szilárdba való átmenet során az atomokban semmilyen változás nem következik be azon kívül, hogy az atomok „sorba” állnak a rácson belül. Ez nyilván nem teljesen igaz, ezért a -329,7 kJ/mol is csak nagyságrendileg helyes eredmény. Hasonló okoskodással a 2.F.2 táblázatból megbecsülhető az is, hogy egy O<sub>2</sub> molekulán belüli kötési energia atomonként kb. -249,2 kJ/mol, avagy O<sub>2</sub> molekulánként -498,4 kJ/mol. Az ilyen típusú okoskodások hasznosak ugyan az anyag természetének értelmezéséhez, de nem feltétlenül szükségesek a kémiai termodinamika mérnöki használatához.

Fentiekben talán kicsit zavart okoz az, hogy amennyiben az alumínium standard állapota az fcc kristályszerkezet, akkor hogyan beszélhetünk pl. a gázhalmazállapotú alumínium standard entalpiájáról? Itt tisztázzuk a következőt. Elvileg felírhatnánk a következő azonosságot is:  $H_{Al}^{\circ} \equiv 0$ , és feltételezhetnénk, hogy mindenki mind a 100 elemre kívülről tudja, hogy ez az azonosság vajon az adott elem melyik fázisára vonatkozik. Ehelyett inkább a fent közölt formátumot használjuk:  $H_{Al(fcc)}^{\circ} \equiv 0$ .

Ugyanebben a formátumban azonban az is felírható, hogy  $H_{Al(g)}^{\circ} = 329,7$  kJ/mol. Itt az egyenlőségjellel (és a nem zéró értékkel) már utalunk arra, hogy a gázhalmazállapot az alumíniumnak nem standard állapota. A  $H_{Al(g)}^{\circ} = 329,7$  kJ/mol entalpia érték azonban mégiscsak nevezhető a „gázhalmazállapotú alumínium standard entalpiájának” abból a szempontból, hogy standard körülmények (tiszta Al, 1 bar nyomás, 298,15 K hőmérséklet) között lett meghatározva. Ha már itt tartunk, említsük meg, hogy később rátérünk az entalpia hőmérséklet- és nyomásfüggésének tárgyalására. A felső indexben használt „<sup>o</sup>”-jelet azonban a standardtól eltérő  $T, p$  értékek mellett is fogjuk használni, mivel e jel legfontosabb jelentése az, hogy tiszta, egykomponensű fázisra vonatkozik. Amennyiben a standard  $p^{\circ}, T^{\circ}$  értékektől eltérő  $p, T$  értékek mellett dolgozunk, ezt az adott standard tulajdonság jobb alsó indexében, zárójelben jelezni kell. Ha például a tiszta, egykomponensű, gázhalmazállapotú alumíniumot vizsgáljuk 1200 K hőmérsékleten és 5 bar nyomáson, akkor a standard entalpia jele:  $H_{Al(g,1200K,5bar)}^{\circ}$ . Ugyanez a jel 1 bar nyomásra:  $H_{Al(g,1200K)}^{\circ}$  - ekkor a nyomást nem kell jelölni, hiszen az a standard értéken van.

### 2.F.3. Vegyületek standard entalpiája és a standard reakcióhő

A vegyületek általános jelölése A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>, ahol a nagybetűk az elemeket jelölik, a kisbetűk pedig kis, egész számok (pl. a H<sub>2</sub>O esetében: A = H, a = 2, B = O, b = 1). A vegyületek az elemekhez hasonlóan többféle típusú fázisban, azaz többféle állapotban lehetnek. Egy vegyületnek az elemekhez hasonlóan van standard fázisa, aminek azt a fázist nevezzük, amelyben az adott vegyület standard körülmények között stabil (a H<sub>2</sub>O vegyületre ez köztudomásúlag a folyékony fázis, amit a köznépp „víz”-nek nevez). Tételezzük fel, hogy a vizsgált A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> vegyület standard fázisa a  $\gamma$  fázis. Ekkor az adott vegyület standard entalpiájának (más néven képződéshőjének) a jele:  $H_{A_aB_b(\gamma)}^{\circ}$ . A standard entalpia mértékegysége J/mol, de itt a „mol” 1 mol A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> molekulát jelent (azaz a+b mol atomot).

A standard entalpia egy olyan folyamatot kísérő entalpiaváltozással azonos, amelyben 1 mol, standard  $\gamma$ , kizárólag A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> molekulákat tartalmazó fázis keletkezik „a mol” standard  $\alpha$ , csak A

<sup>3</sup> Kivételt csak azok a fázisok jelentenek, amelyeket kísérletileg nem lehet megvalósítani – ezekben az esetekben a bizonytalanabb elméleti módszerekre kell hagyatkoznunk (lásd a hcp és bcc Al-ra vonatkozó adatokat a 2.F.1 táblázatban)

komponenst tartalmazó fázisból és „b mol” standard  $\beta$ , csak B komponenst tartalmazó fázisból. Bizonyítsuk be, hogy ez az állítás igaz. Ehhez írjuk fel a képződési kémiai reakciót:



Az 1.F.12 alfejezetben megmutattuk, hogy egy adott folyamatot kísérő entalpiaváltozást általában az (1.F.17.b) egyenlettel kell számítani ( $\Delta H \equiv H^{fin} - H^{in}$ ). A (2.F.1) reakció, mint folyamat jelölésére a „ $\Delta$ ” és a „ $H$ ” jelek között alsó indexben az „r1” jelet használjuk, az 1-es reakcióra utalva ezzel ( $\Delta_{r1} H^o$ ). A „ $^o$ ” jel arra utal, hogy a reakcióban csak egykomponensű fázisok vesznek részt. Alsó indexben  $T$  és  $p$  értékek azért nincsenek külön feltüntetve, mert a számítást a standard hőmérsékleten és nyomáson végezzük.

A (2.F.1) reakció végállapota 1 mol  $A_a B_b$  molekula a  $\gamma$  fázisban, ezért a végállapot entalpiája egyenlő lesz a keresett standard entalpiával ( $H^{fin} = H_{A_a B_b(\gamma)}^o$ ). A (2.F.1) reakció kiindulási állapota „a mol”,  $\alpha$  fázisban lévő A elem és „b mol”,  $\beta$  fázisban lévő B elem, ezért a kiindulási állapot entalpiája egyenlő lesz ezen elemek standard entalpiáinak összegével, szorozva mindkét tagot az anyagmennyiségekkel ( $H^{in} = a \cdot H_{A(\alpha)}^o + b \cdot H_{B(\beta)}^o$ ). Végeredményben a (2.F.1) reakciót kísérő entalpiaváltozás egyenlő lesz:

$$\Delta_{r1} H^o = H_{A_a B_b(\gamma)}^o - (a \cdot H_{A(\alpha)}^o + b \cdot H_{B(\beta)}^o) \quad (2.F.1.a)$$

Az előző alfejezetben megmutattuk, hogy a standard állapotú elemek standard entalpiája definíció szerint nulla, azaz  $H_{A(\alpha)}^o \equiv 0$  és  $H_{B(\beta)}^o \equiv 0$ . Ezeket az értékeket behelyettesítve a (2.F.1.a) egyenletbe, valóban a  $\Delta_{r1} H^o = H_{A_a B_b(\gamma)}^o$  egyenlőséghez jutunk, azaz a keresett standard entalpia valóban egyenlő a (2.F.1) reakciót kísérő entalpiaváltozással. Eszerint a vegyületek standard entalpiájának méréséhez elegendő a (2.F.1) típusú reakciókat megvalósítani egy minél tökéletesebben izolált rendszerben, lemérni folyamatot kísérő hőmérséklet-változást, ami már átszámítható a reakciót kísérő entalpiaváltozásra, azaz a vegyület képződéshőjévé (lásd később).

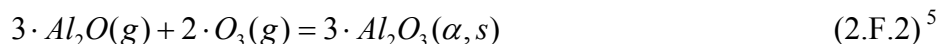
A 2.F.3 táblázat a szilárd  $CaCl_2$  és különböző alumínium-oxid vegyületek mért standard entalpiáját tartalmazza. A táblázatból látszik, hogy a gázhalmazállapotú AlO még az elemeknél is kevésbé stabil, hiszen standard entalpiája pozitív, azaz képződési reakciója endoterm, tehát csak hőt fogyasztva képes keletkezni. Az  $Al_2O$  vegyület már legalább az elemeinél stabilabb, hiszen standard entalpiája negatív, tehát képződési reakciója exoterm reakció, azaz keletkezése közben hő termelődik. Ebből azonban nem következik, hogy az  $Al_2O$  vegyület a többi lehetséges alumíniumoxidhoz képest is stabil. Az, hogy a több, negatív standard entalpiával rendelkező alumínium-oxid közül valójában melyik fog keletkezni, attól is függ, hogy a rendszerben a rendelkezésre álló Al és O elemek kiindulási móltörtje mennyi. Ha  $x_{Al} = 2/(2+3) = 0,4$ , ami az  $Al_2O_3$  vegyületen belüli molaránynak felel meg, akkor a legstabilabb fázis az  $\alpha$  szilárd  $Al_2O_3$  fázis lesz (ásványtani nevén a „korund”<sup>4</sup>), hiszen e fázis standard entalpiája a legnegatívabb az  $x_{Al} = 0,4$  móltörttel rendelkező fázisok között.

2.F.3. táblázat. Néhány klorid- és alumíniumoxid vegyület mért standard entalpiája (kJ/mol)

$Al_a O_b$	AgCl	$CaCl_2$	AlO	$Al_2O$	$AlO_2$	$Al_2O_2$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$
Fázis, $\gamma$	s	s	g	g	g	g	l	$\gamma, s$	$\alpha, s$
$H_{Al_a O_b(\gamma)}^o$	-127,1	-795,8	68,6	-130,5	-187,9	-435,1	-1.575	-1.656,9	-1.675,7

<sup>4</sup> Ha egy vegyület valamely fázisának van ásványtani neve, az már arra utal, hogy egy kellőképpen stabil fázisról van szó, hiszen az ásványtanban azok a fázisok kaptak külön nevet, amelyeket az ásványtudósok a Földben találtak, tehát ott valamikor önként kellett kialakulniuk, sőt, hosszú időn keresztül fenn is kellett maradniuk. Mivel az ásványtani elnevezések jellemzően a kémiai nevezéktan előtt alakultak ki, az ásványtani névből általában nem lehet kikövetkeztetni, hogy kémiailag milyen fázisról van szó. Ki gondolná például (ha külön nem tanulná meg), hogy a „korund” az alumíniumoxid egyik kristálytípusát jelenti?

A 2.F.1-2-3 táblázatokban közölt értékek felhasználásával az ott szereplő fázisok bármely kombinációjára írhatunk fel kémiai reakció-egyenleteket, és e reakciókra kiszámíthatjuk a standard entalpiaváltozások értékeit. A „kémiai reakció standard entalpiaváltozása” szörnyen hosszú kifejezés helyett gyakran használjuk a „standard reakcióhő” elnevezést. Példaként írjuk fel azt a kémiai reakciót, melynek során  $\text{Al}_2\text{O}$  és  $\text{O}_3$  gázból korund állapotú szilárd  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keletkezik:



A (2.F.2) reakciót kísérő standard reakcióhőt a fent bemutatott módon, az 1.F.11 alfejezetben közölt (1.F.17.b) egyenlettel ( $\Delta H \equiv H^{\text{fin}} - H^{\text{in}}$ ) fogjuk kiszámítani. Mint a reakcióegyenletből kiolvasható, a folyamatot megelőző kiindulási állapotban a rendszerben 3 mol  $\text{Al}_2\text{O}$  gáz és 2 mol  $\text{O}_3$  gáz volt, majd a folyamat eredményeként előálló végállapotban a rendszer 3 mol szilárd, korund állapotú  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ot tartalmaz. Ezért a (2.F.2) kémiai reakció standard entalpiaváltozása a következő képlettel számítható:

$$\Delta_{r,2}H^{\circ} = 3 \cdot H^{\circ}_{\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)} - \left( 3 \cdot H^{\circ}_{\text{Al}_2\text{O}(\text{g})} + 2 \cdot H^{\circ}_{\text{O}_3(\text{g})} \right) \quad (2.F.2.a)$$

Behelyettesítve ebbe az egyenletbe a 2.F.2-3 táblázatokban található értékeket, a következő számszerű értékhez jutunk:  $\Delta_{r,2}H^{\circ} = 3 \cdot (-1.675,7) - (3 \cdot (-130,5) + 2 \cdot 143,1) = -4.921,8$  kJ. A standard reakcióhő tehát erősen negatív értékű. Ebből két következtetést lehet levonni:

- ez a reakció nagy valószínűséggel le fog játszódni, ha egy gáztérben valóban kialakul a kiindulási feltételként kigondolt ( $\text{Al}_2\text{O} + \text{O}_3$ ) gázelegy. Bár nem árt emlékezni arra, hogy a reakció csak akkor játszódik le ebben a formában, ha az itt felírthoz képest nincs egyetlen olyan másik lehetséges reakció sem, ami még ennél is előnyösebb, azaz még ennél is negatívabb standard reakcióhővel rendelkezik (szigorúan véve persze a standard reakcióhő egyszerűsített kritérium – részletesebben lásd a 4. fejezetben),
- ha a reakció lejátszódik, az erősen exoterm lesz, tehát mind a reakcióterben, mind annak környezetében emelkedni fog a hőmérséklet.

#### 2.F.4. A standard hőkapacitás

A standard hőkapacitás valójában az 1.F.16 alfejezetben tárgyalt hőkapacitással egyezik meg. A különbség mindössze annyi, hogy a standard hőkapacitás standard körülményekre, azaz elsősorban egykomponensű, másodsorban standard nyomáson és hőmérsékleten lévő fázisokra vonatkozik. A jelében természetesen megjelenik a felső „<sup>o</sup>” index is, így végül a teljes jel  $C_{p,i(\alpha)}^{\circ}$ , aminek teljes neve: „az  $\alpha$  fázis állapotú  $i$  komponens standard izobár hőkapacitása”. E kicsit hosszú elnevezés helyett gyakran elegendő a rövidebb „standard hőkapacitás” használata (lásd ezen alpont címét). A standard hőkapacitás definíciója lényegében az (1.F.22) képlettel azonos, a „<sup>o</sup>” standard jellel kiegészítve:

$$C_{p,i(\alpha)}^{\circ} \equiv \frac{\Delta H_{i(\alpha)}^{\circ}}{\Delta T} \quad (2.F.3)$$

A standard hőkapacitás értéke mindig pozitív szám. Az egyatomos gázok standard hőkapacitása szinte az anyagi minőségtől függetlenül  $2,5R = 20,786$  J/molK, de legalábbis közel van ehhez az értékhez. Minél több atomból áll egy vegyület, annál nagyobb a hőkapacitása. Ezt a 2.F.4 táblázatban szemléltetjük, a különböző atomszámú oxigénvegyületek példáján. Ez a szabály természetesen a szilárd

<sup>5</sup> A (2.F.2) kémiai reakciót a középiskolában tanult módon rendeztük. Ezt az jelenti, hogy a komponenseket olyan legkisebb egész számokkal szoroztuk meg, amelyek biztosítják, hogy a reakció-egyenlet két oldalán azonos anyagmennyiség legyen az összes elemből. Valóban Al-ból a bal oldalon  $3 \cdot 2 = 6$  mol, a jobb oldalon ugyanígy  $3 \cdot 2 = 6$  mol van. Az oxigénből a bal oldalon  $3 \cdot 1 + 2 \cdot 3 = 9$  mol, míg a baloldalon szintén  $3 \cdot 3 = 9$  mol van. Az egyenlet tehát mindkét elemre helyesen van rendezve.

és folyékony fázisokra is igaz, amit a 2.F.5 táblázatban a növekvő atomszámú titánoxidok példáján szemléltetünk.

A szilárd fázisok melegítése során az atomok rezgésének erősödése részben az atomokat összetartó kötési energia ellen dolgozik, ezért általában az erős kötési energiával összetartott szilárd fázisokban a standard hőkapacitás mindig nagyobb értékű, mint a kötési energiától gyakorlatilag mentes gáz halmazállapotban. Ez a szabály azonosan érvényes elemekre és vegyületekre is, mint ahogy az a 2.F.6 táblázat adatainak összevetéséből kiderül. A folyadékok standard hőkapacitása a szilárd fázisok standard hőkapacitásához áll közel, annál általában valamivel nagyobb érték (lásd 2.F.6 táblázat).

2.F.4 táblázat. Az oxigén standard hőkapacitása különböző atomszámú gázvegyületekben (J/molK)

Fázis / állapot	O (gáz)	O <sub>2</sub> (gáz)	O <sub>3</sub> (gáz)
$C_{p,O_x(g)}^o$ , J/molK	21,9	29,4	39,3

2.F.5 táblázat. Szilárd titánoxidok standard hőkapacitása

Vegyület (i)	TiO	TiO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
$C_{p,i(s)}^o$ , J/molK	40,0	55,1	95,8	154,8	208,5

2.F.6 táblázat. Néhány elem és vegyület átlagos\* standard hőkapacitásának összehasonlítása szilárd, folyékony és gáz halmazállapotokban (J/molK)

Komponens (i)	Al	Na	Mg	Si	AgCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>
$C_{p,i(s)}^o$	28,2	29,5	28,2	25,4	59,8	56,9	78,9	98,2
$C_{p,i(l)}^o$	31,7	29,7	32,6	27,2	56,8	67,5	102,5	125,5
$C_{p,i(g)}^o$	20,9	20,8	20,8	21,6	36,9	37,7	61,8	80,4

\* Hőmérséklet szerinti átlagról van szó. Konkrétan szilárd fázisok esetén 298 K és az olvadáspont közötti átlag, folyadékok esetén az olvadáspont és a standard forráspont közötti átlag, gázok esetén 298 K és 3000 K közötti átlag.

### 2.F.5. A melegítés hőenergia igénye

Az FSz szinten a standard hőkapacitás hőmérsékletfüggését nem vesszük figyelembe. Ebben az esetben egy tetszőleges  $T_1$  hőmérsékletről egy másik, tetszőleges  $T_2$  hőmérsékletre való melegítési folyamatot kísérő standard entalpiaváltozás az (1.F.22.a) egyenlettel analóg módon írható fel:

$$\Delta_{T_1 \rightarrow T_2} H_{i(\alpha)}^o = C_{p,i(\alpha)}^o \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.F.3.a)$$

Fenti egyenlet csak akkor érvényes, ha a melegítés/hűlés közben az anyagnak nem változik az állapota. Az állapotváltozással kapcsolatos entalpiaváltozást a 2.F.7 alfejezetben vizsgáljuk. Most azonban mutassuk meg a (2.F.3.a) egyenlet működését egy számpélda segítségével.

Számítsuk ki például azt, hogy mennyi hőmennyiség szükséges 1 tonna tiszta alumínium felmelegítéséhez szobahőmérsékletről ( $T_1 = 298$  K-ről) az olvadáspont közelébe ( $T_2 = 933$  K-re). A számítást először 1 mol standard állapotú alumíniumra végezzük el, a 2.F.6 táblázatban közölt hőkapacitás ( $C_{p,Al(s, fcc)}^o = 28,2$  J/molK) segítségével. A (2.F.3.a) egyenletből:  $\Delta_{298K \rightarrow 933K} H_{Al(s, fcc)}^o = 28,2 \cdot (933 - 298) = 17.907$  J/mol = 17,9 kJ/mol. Most határozzuk meg, hogy hány mol Al van 1 tonna, azaz  $10^6$  g Al-ban. Ehhez szükség van az Al atomtömegére, ami 26,9815 g/mol. Az (1.F.3) egyenlet segítségével:  $n_{Al} = 10^6 / 26,9815 = 37.062$  mol. A teljes hőenergia igényt a moláris hőenergia igény és az

anyagmennyiség szorzatából számíthatjuk:  $\Delta H = 17.907 \cdot 37.062 = 663,7 \cdot 10^6 \text{ J} = 663,7 \text{ MJ}^6$ . A kemence típusától függően minimum ennyi energiát kell elektromos energiával, vagy valamely közvetlenül alkalmazott tüzelőanyag elégetésével biztosítani 1 tonna alumínium felmelegítésére szobahőmérsékletről az olvadáspontig. A valóságban sajnos ennél lényegesen több energiára van szükség, mivel az energiafajták egymásba való átalakítása soha nem tökéletes, illetve azért is, mert az alumínium melegítése során a befektetett hőenergia egy része veszteségként óhatatlanul a környezetet melegíti. Ha a melegítési hatásfokot 50 %-nak tételezzük fel, a valós energia igény  $663,7 / 0,5 = 1.327 \text{ MJ} = 1,327 \text{ GJ}$  lesz.

Most fordítsuk meg a feladatot. Vajon mennyi hőmennyiség fog felszabadulni, miközben az öntés után megszilárdult 1 tonnányi alumínium olvadáspontja közeléből szobahőmérsékletre hűl? Ekkor tehát  $T_1 = 933$ ,  $T_2 = 298 \text{ K}$ ,  $C_{p,Al(s, fcc)}^o = 28,2 \text{ J/molK}$ . A (2.F.3.a) egyenletből:  $\Delta_{933K \rightarrow 298K} H_{Al(s, fcc)}^o = 28,2 \cdot (298 - 933) = -17.907 \text{ J/mol} = -17,9 \text{ kJ/mol}$ . megszorozva ezt a hőmennyiséget az alumínium anyagmennyiségével, végeredményben a következő értékhez jutunk:  $\Delta H = -17.907 \cdot 37.062 = -663,7 \cdot 10^6 \text{ J} = -663,7 \text{ MJ}$ . Tehát abszolút értékét tekintve az előzővel azonos választ kaptunk, de ellenkező előjellel. A melegezés tehát endoterm, míg a hűlés exoterm folyamat. Az esetek többségében ezt a „visszanyert” hőenergiát hagyjuk elveszni, azaz hagyjuk, hogy az spontán a környezet felmelegítésére fordítódjék. Télen még talán kellemes is lehet egy hűlő alumíniumblokk mellett melegezni, a nyári hőségben azonban ez a hatás inkább kellemetlen. Felmerülhet a kérdés, hogy miért nem hasznosítjuk valamire az így felszabaduló hőmennyiséget? A kényelmesség mellett ennek az a fő oka, hogy az energiaátalakítás hatásfoka megint ellenünk dolgozik. Ráadásul hőenergiát elektromos energiává átalakítani általában csak alacsonyabb hatásfokkal lehet, mint fordítva. Feltételezve, hogy ezt 30 %-os hatásfokkal mégis megtesszük, a visszanyerhető energia mindössze  $663,7 \cdot 0,3 = 199,1 \text{ MJ}$ . Ez az eredetileg melegítésre felhasznált 1,327 GJ-nak mindössze 15 %-a (a két hatásfok szorzata:  $0,5 \cdot 0,3 = 0,15$ ). Az így visszanyerhető 15 %-nyi energia általában nem elegendő gazdasági indok arra (legalábbis ma még), hogy mini hőerőműveket telepítsenek a fémfeldolgozó gyárakba.

### 2.F.6. A standard entalpia nyomás- és hőmérsékletfüggése

Elvileg minden anyag standard entalpiája nyomás- és hőmérsékletfüggő. A standard entalpia nyomásfüggése azonban egy bizonyos kritikus érték alatt gyakorlatilag elhanyagolható és ezért ezt a hatást az FSz-szinten nem fogjuk figyelembe venni. Ez a kijelentés azonos a következő egyenlőség közelítőleges elfogadásával:  $H_{i(\alpha, p)}^o \cong H_{i(\alpha)}^o$ , ahol  $p \neq p^o$ . Jó közelítéssel ez az egyenlőség szilárd és folyékony anyagokra  $p < 100 \text{ bar}$  kritikus nyomásérték alatt érvényesül. Gázokban a kritikus nyomásérték ennél általában alacsonyabb.

A standard entalpia hőmérsékletfüggését az (1.22.b) egyenlettel analóg módon fejezhetjük ki, ha a standard hőkapacitás hőmérsékletfüggését nem vesszük figyelembe:

$$H_{i(\alpha, T_2)}^o = H_{i(\alpha, T_1)}^o + C_{p,i(\alpha)}^o \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.F.3.b)$$

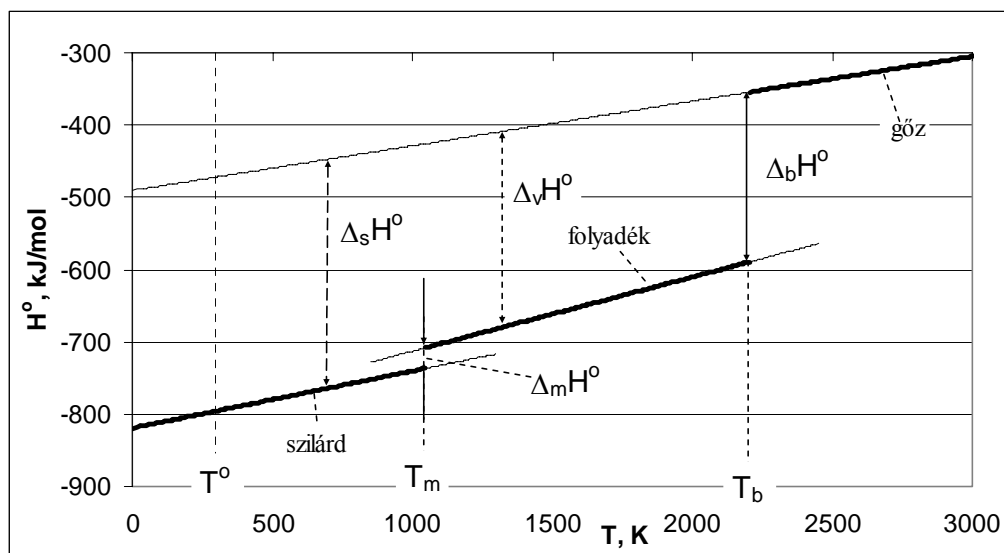
Fenti egyenlet alapján tehát a standard entalpia lineárisan növekszik a hőmérséklet növelésével. Számítsuk ki az ózon gáz standard entalpiáját  $T_2 = 1200 \text{ K}$  hőmérsékleten, a  $T_1 = 298,15 \text{ K}$ -en ismert értékből. A 2.F.2. táblázatból ismert a  $H_{O_3(g)}^o = 143,1 \text{ kJ/mol}$ , míg a 2.F.4 táblázatból a  $C_{p,O_3(g)}^o = 39,3 \text{ J/molK}$  érték. Ezeket a (2.F.3.b) egyenletbe helyettesítve:  $H_{O_3(g, 1200K)}^o = 143,1 \cdot 10^3 + 39,3 \cdot (1200 - 298,15) = 178,5 \cdot 10^3 \text{ J/mol} = 178,5 \text{ kJ/mol}$ . Vegyük észre, hogy a (2.F.3.b) egyenlet használatánál a standard entalpia értékét először J/mol-lá kell átváltani (innen származik a  $10^3$ -nal való szorzás), hiszen csak így adható össze az ugyancsak J/mol mértékegységben adódó második taggal. A végeredmény természetesen szabadon váltható át kJ/mol-lá.

<sup>6</sup> Mint közismert, a „k” = kilo előtag  $10^3$ -nal (ezerrel), az „M” = mega előtag  $10^6$ -nal (millióval), míg a „G” = giga előtag  $10^9$ -nel (milliárdal) való szorzást jelent. Az SI mértékegységrendszeréről és az előtagokról lásd a 2. Mellékletet.



### 2.F.7. A fázisátalakulásokat kísérő standard entalpiaváltozás

Mint a 2.F.1 táblázatban láthattuk, egy és ugyanaz a komponens különböző fázisokban erősen különböző standard entalpia értékekkel rendelkezik. Emellett a 2.F.6 táblázatban azt is láthattuk, hogy ugyanaz a komponens különböző halmazállapotokban különböző hőkapacitás értékekkel is bír. A standard entalpia hőmérsékletfüggését a  $\text{CaCl}_2$  három különböző halmazállapotára a 2.F.1 ábrán mutatjuk be. Ezt a diagramot nevezhetjük a  $\text{CaCl}_2$  összevont standard entalpia-diagramjának is.



2.F.1 ábra. A tiszta  $\text{CaCl}_2$  összevont standard entalpia-diagramja ( $p = 1$  bar)  
(a számításhoz felhasznált értékek a 2.F.3, 2.F.6 és 2.F.7 táblázatokban találhatóak)

A 2.F.1 ábrán vastag vonallal jelöltük az adott hőmérséklet tartományban és 1 bar nyomáson stabil fázisokat (hogy miért éppen ebben a hőmérséklettartományban stabil az adott fázis, az egy kicsit később fog kiderülni). Eszerint az egykomponensű (tiszta)  $\text{CaCl}_2$   $p = 1$  bar nyomáson  $T = 0$  K és  $T = 1045$  K között szilárd halmazállapotban,  $T = 1045$  K és  $T = 2206$  K között a folyékony halmazállapotban, majd  $T > 2206$  K mellett gáz/gőz halmazállapotban stabil. Az ábrán függőleges nyilakkal jelöltük be (balról jobbra haladva) a szublimációval, olvadással, párolgással és forrással kapcsolatos entalpiaváltozásokat.

**Olvasásnak** azt a folyamatot nevezzük, amikor a szilárd anyag egy adott hőmérsékleten folyadékká (olvadékká) válik. Ezt a hőmérsékletet egyensúlyi olvadási hőmérsékletnek, vagy egyszerűen csak olvadáspontnak nevezzük. Jele  $T_m$ , ahol „m” az angol „melting” = olvasás szó első betűje. Egy adott  $i$  komponens standard olvadáspontjának jele  $T_{m,i}^\circ$ . A 2.F.1 ábráról látjuk, hogy az olvasás endoterm, azaz entalpia-növekedéssel járó folyamat. Az  $i$  komponens olvasását kísérő standard entalpiaváltozás (rövidebben: olvasáshő) jele:  $\Delta_m H_i^\circ$  (bár ezt ritkán használjuk így, de a pontosabb jel  $\Delta_m H_{i(T_{m,i})}^\circ$ , hiszen a 2.F.1 ábrán az olvasáspontra vonatkozik, és elvileg hőmérsékletfüggő mennyiség). Definíció szerint az olvasást kísérő standard entalpiaváltozás a folyadék (mint végállapot) és a szilárd (mint kiindulási állapot) standard entalpiakülönbségével egyenlő:

$$\Delta_m H_i^\circ \equiv H_{i(l)}^\circ - H_{i(s)}^\circ \quad (2.F.4.a)$$

A 2.F.7 táblázatban összegyűjtöttük néhány komponens egyensúlyi olvadáspontját és a hozzá tartozó olvasáshő értékeit. Ha a (2.F.4.a) egyenletbe gondolatban kétszer behelyettesítjük a (2.F.3.b) egyenletet, egyszer a folyadék, egyszer pedig a szilárd fázis standard entalpiaváltozása helyett, akkor azt tapasztaljuk, hogy az olvasást kísérő entalpiaváltozás csak akkor lesz független a hőmérséklettől, ha a szilárd és folyékony fázisok hőkapacitása megegyezik. Mint fent láttuk (lásd 2.F.6 táblázat), ez a feltétel a

valóságban nem teljesül, ezért a 2.F.1 ábrán a szilárd és folyékony fázisokhoz tartozó vonalak szemmel láthatóan nem párhuzamosak.

**Kristályosodásnak** azt a folyamatot nevezzük, amikor a folyadék egy adott hőmérsékleten kristályos szilárd anyaggá válik. Az egyensúlyi kristályosodási hőmérséklet jele  $T_{cr,i}^o$ , ahol „cr” az angol „crystallization” = kristályosodás szó első két betűje. Adott komponensre az egyensúlyi olvadási és kristályosodási hőmérsékletek megegyeznek:  $T_{cr,i}^o = T_{m,i}^o$ . A 2.F.1 ábráról látjuk, hogy a kristályosodás az olvadás inverz (fordított) folyamata. Az *i* komponens kristályosodását kísérő standard entalpiaváltozás (rövidebben: kristályosodási hő) jele:  $\Delta_{cr}H_i^o$ . Definíció szerint a kristályosodást kísérő standard entalpiaváltozás a szilárd (mint végállapot) és a folyadék (mint kiindulási állapot) standard entalpiakülönbségével egyenlő:

$$\Delta_{cr}H_i^o \equiv H_{i(s)}^o - H_{i(l)}^o \quad (2.F.4.b)$$

A (2.F.4.a-b) egyenletek összehasonlításából nyilvánvaló:

$$\Delta_{cr}H_i^o = -\Delta_m H_i^o \quad (2.F.4.c)$$

A (2.F.4.c) egyenlet szerint, ha az olvadás endoterm, a kristályosodás nyilván exoterm folyamat. A kettő közötti kapcsolat hasonlít a melegítés – hűtés folyamatok közötti kapcsolatra. Ezen a ponton érdemes összehasonlítani az alumínium szobahőmérsékletéről az olvadáspontjára való fűtésére szánt moláris melegítési entalpiaváltozást (17,9 kJ/mol – lásd a 2.F.5 alfejezetet) a konstans hőmérsékleten (azaz az olvadásponton) megvalósuló olvadáshoz szükséges entalpiaváltozással (10,7 kJ/mol – lásd 2.F.7 táblázat). Mint látjuk, e kettő hasonló értéket ad. Ebből persze az is következik, hogy ha szobahőmérsékletű, szilárd alumíniumból akarunk olvadt alumíniumot létrehozni, akkor minimum e két hőmennyiség összegére (17,9 + 10,7 = 28,6 kJ/mol) van szükség. Azért minimum, mert ha az olvadt alumíniumot például 50 K-nel az olvadáspontja fölé akarjuk fűteni, akkor fentiekén kívül a (2.F.3.a) egyenlet szerint még  $31,750 = 1.585 \text{ J/mol} = 1,6 \text{ kJ/mol}$  szükséges (a 31,7 J/molK az olvadt alumínium hőkapacitása – lásd 2.F.6 táblázat). Tehát a teljes entalpia igény akkor, ha szilárd, szobahőmérsékletű alumíniumból akarunk olvadáspontjánál 50 K-nel melegebb olvadt alumíniumot készíteni, pl. öntészeti célból:  $17,9 + 10,7 + 1,6 = 30,2 \text{ kJ/mol}$ . Ez azonban még mindig csak kevesebb, mint 10 %-a annak a 294 kJ/mol-nak, ami a 2.F.7 táblázat alapján a forráspontra hevített Al elforrálásához szükséges.

2.F.7 táblázat. Néhány anyag egyensúlyi fázisátalakulását kísérő standard hőmérséklete és entalpiaváltozása\*

i (komponens)	Al	Mg	Si	AgCl	TiCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
$T_{m,i}^o$ , K	933	922	1685	730	-	1045
$\Delta_m H_i^o$ , kJ/mol	10,7	8,9	50,2	12,3	-	28,5
$T_{b,i}^o$ , K	2791	1361	3505	1821	-	2206
$\Delta_b H_i^o$ , kJ/mol	294	127,4	384,5	183,7	-	235,1
$T_{s,i}^o$ , K	-	-	-	-	1580	-
$\Delta_s H_i^o$ , kJ/mol	-	-	-	-	248,5	-

\* a szilárd fázisok vagy egy lépésben alakulnak gőzzé (ekkor szublimálnak – lásd TiCl<sub>2</sub>), vagy két lépésben alakulnak gőzzé (ekkor először megolvadnak, majd az így kialakuló folyadék elforr – lásd Al, Mg, Si, AgCl, CaCl<sub>2</sub>)

**Párolgásnak** azt a folyamatot nevezzük, amikor a folyékony anyag egy adott hőmérsékleten elpárolog és gőzzé (gáz halmazállapotúvá) válik. A párolgásnak nincs egyensúlyi hőmérséklete. Mint majd később látni fogjuk, a hőmérséklet növekedésével fokozatosan növekszik a gőznyomása annak a

gőznek, amit a folyadék fokozatos párolgásával maga fölött létrehoz. Ez egészen addig megy így, amíg ez a gőznyomás el nem éri a folyadék felett eredetileg létrehozott inert gáz (levegő) nyomását, azaz standard állapotban az 1 bar-t. Ekkor bekövetkezik a forrás. A **forrás** csak annyiban különbözik a párolgástól, hogy a fázisátalakulás már nemcsak a külső folyadék/gáz határfelületen megy végbe, hanem a folyadék belsejében, illetve határfelületi okokból (lásd 6. fejezet) az edény falán is buborékok keletkeznek. A forrásnak van egyensúlyi hőmérséklete, amit egyensúlyi forráspontnak nevezünk. A standard nyomáshoz (1 bar) tartozó forráspontot standard forráspontnak nevezzük. Egy adott  $i$  komponens standard forráspontjának jele  $T_{b,i}^o$ , ahol a „b” betű a „boiling” = forrás<sup>7</sup> szóból származik. A 2.F.1 ábráról látjuk, hogy a forrás endoterm, azaz entalpia-növekedéssel járó folyamat. Az  $i$  komponens forrását kísérő standard entalpiaváltozás (rövidebben: forráshő) jele:  $\Delta_b H_{i(T_{b,i}^o)}^o$ . Definíció szerint a forrást kísérő standard entalpiaváltozás a gázhalmazállapotú (mint végállapot) és folyékony állapotú (mint kiindulási állapot) anyagok standard entalpiakülönbségével egyenlő:

$$\Delta_b H_{i(T_{b,i}^o)}^o \equiv H_{i(g,T_{b,i}^o)}^o - H_{i(l,T_{b,i}^o)}^o \quad (2.F.5.a)$$

A fenti képletben mindhárom mennyiség indexében jelöltük, hogy az adott összefüggés csak a standard forrásponton érvényes. Hasonló képlet alacsonyabb hőmérsékleten is használható, de ekkor, mint fent láttuk, nem forrásról, hanem „csak” párolgásról van szó. Az  $i$  komponens párolgását kísérő standard entalpiaváltozás (rövidebben: párolgáshő) jele:  $\Delta_v H_i^o$ , ahol „v” az angol „vaporization” = párolgás szóból származik. A párolgáshőt a 2.F.1 ábrán csak szaggatott vonallal jelöltük, az olvadáspont és a standard forráspont közötti intervallumban. A párolgáshő képlete definíció szerint:

$$\Delta_v H_i^o \equiv H_{i(g)}^o - H_{i(l)}^o \quad (2.F.5.b)$$

A **szublimáció** a párolgással rokon folyamat. Szublimációnak nevezzük azt a folyamatot, amikor szilárd anyag felületéről „párolog” (pardon, szublimál) valamennyi anyag a gőzfázisba. Az  $i$  komponens szublimációját kísérő standard entalpiaváltozás (rövidebben: szublimációs hő) jele:  $\Delta_s H_i^o$ , ahol „s” az angol „sublimation” = szublimáció szóból származik. Mivel a  $\text{CaCl}_2$  az anyagok azon csoportjába tartozik, amely 1 bar nyomáson nem szublimál, hanem először megolvad, majd elforr, a szublimációs hőt a 2.F.1 ábrán csak szaggatott vonallal jelöltük, az olvadáspont alatti intervallumban. Amennyiben a 2.F.1. ábrát a  $\text{TiCl}_2$ -re szerkesztettük volna meg (lásd 2.F.7 táblázat), az ábrán csak két egyensúlyi fázis szerepelne, a szilárd és a gőz, és csak egy egyensúlyi fázisátalakulás: a szublimáció. A szublimációs hő definíció szerint a gázhalmazállapotú (mint végállapot) és szilárd halmazállapotú (mint kiindulási állapot) anyagok standard entalpiakülönbségével egyenlő:

$$\Delta_s H_i^o \equiv H_{i(g)}^o - H_{i(s)}^o \quad (2.F.5.c)$$

Ha összehasonlítjuk a 2.F.1 ábrán a szublimációs hőt, az olvadáshőt és a párolgáshőt szimbolizáló szakaszokat, könnyű belátni, hogy e három mennyiség között a következő összefüggés van:

$$\Delta_s H_i^o = \Delta_m H_i^o + \Delta_v H_i^o \quad (2.F.5.d)$$

Ez az összefüggés matematikailag is bizonyítható. Ha a (2.F.5.d) egyenletbe a három mennyiség helyére behelyettesítjük a (2.F.4.a, 2.F.5.b, 2.F.5.c) egyenleteket, akkor azonosságot kapunk, ami a képlet helyességét bizonyítja. A (2.F.5.d) egyenlet természetesen csak akkor igaz, ha a benne szereplő mindhárom mennyiséget ugyanazon a hőmérsékleten mérjük. Annak, hogy a képlet akkor is igaz maradjon, ha a benne szereplő mennyiségek különböző hőmérsékletekre vonatkoznak, az lenne a

<sup>7</sup> A magyar köznyelv a víz forralására szolgáló edényt „bojler”-nak nevezi.

feltétele, hogy a három fázis hőkapacitása azonos legyen - ez azonban a valóságban nincs így (lásd 2.F.6 táblázat).

**Kondenzációnak** azt a folyamatot nevezzük, amikor a gőzből egy adott hőmérsékleten folyadék (az olvadáspont felett), vagy kristályos szilárd anyag (az olvadáspont alatt) válik ki. A kondenzáció eszerint a párolgás, illetve a szublimáció inverz folyamata. Az  $i$  komponens kondenzációját kísérő standard entalpiaváltozás (rövidebben: kondenzációs hő) jele:  $\Delta_c H_i^o$ . A „c” betű a „condensation” = kondenzáció szóból származik. Definíció szerint a kondenzációt kísérő standard entalpiaváltozás a szilárd vagy folyékony halmazállapotú (mint végállapot) és a gőz halmazállapotú (mint kiindulási állapot) fázisok standard entalpiakülönbségével egyenlő:

$$\Delta_c H_i^o \equiv H_{i(s)}^o - H_{i(g)}^o \quad \text{ha } T < T_{i,m}^o \quad (2.F.5.e)$$

$$\Delta_c H_i^o \equiv H_{i(l)}^o - H_{i(g)}^o \quad \text{ha } T \geq T_{i,m}^o \quad (2.F.5.f)$$

A (2.F.5.c, e), illetve a (2.F.5.b, f) egyenletek összehasonlításából nyilvánvaló:

$$\Delta_c H_i^o = -\Delta_s H_i^o \quad \text{ha } T < T_{i,m}^o \quad (2.F.5.g)$$

$$\Delta_c H_i^o = -\Delta_v H_i^o \quad \text{ha } T \geq T_{i,m}^o \quad (2.F.5.h)$$

A 2.F.1 ábráról és a 2.F.7 táblázatból nyilvánvaló, hogy a forráshő (párolgáshő) az anyagok többségére lényegesen (kb. 1 nagyságrenddel) nagyobb értékű, mint az olvadáshő. Ennek okát már az 1.F.1 ábra leírásánál bemutattuk. Addig, amíg a szilárd fázisból a folyadék fázisba való átmenet során az atomok (molekulák) közötti kötési energiának a közel azonos moláris térfogatnak (azaz közel azonos atomtávolságnak) köszönhetően csak kis része veszik el a rendezetlenség növekedése miatt, addig a folyadék – gőz átmenet esetében az atomok (molekulák) gyakorlatilag véglegesen elszakadnak egymástól, és a köztük lévő kötési energia közel nullára esik. Ezért a szublimációs hő, a párolgáshő és az olvadáshő között általában teljesül a következő feltétel:  $\Delta_s H_i^o > \Delta_v H_i^o \gg \Delta_m H_i^o$ . Figyelembe véve azt is, hogy a szilárd anyagoktól eltérően a folyadékok mikro-szinten (atomi-molekuláris szinten) is könnyen szállíthatóak, fenti egyenlőtlenségből az is következik, hogy a leghatékonyabb hűtési mechanizmus valamely folyadékok elpárologatása. A természetben ez a hatékony hűtőközeg a víz<sup>8</sup>.

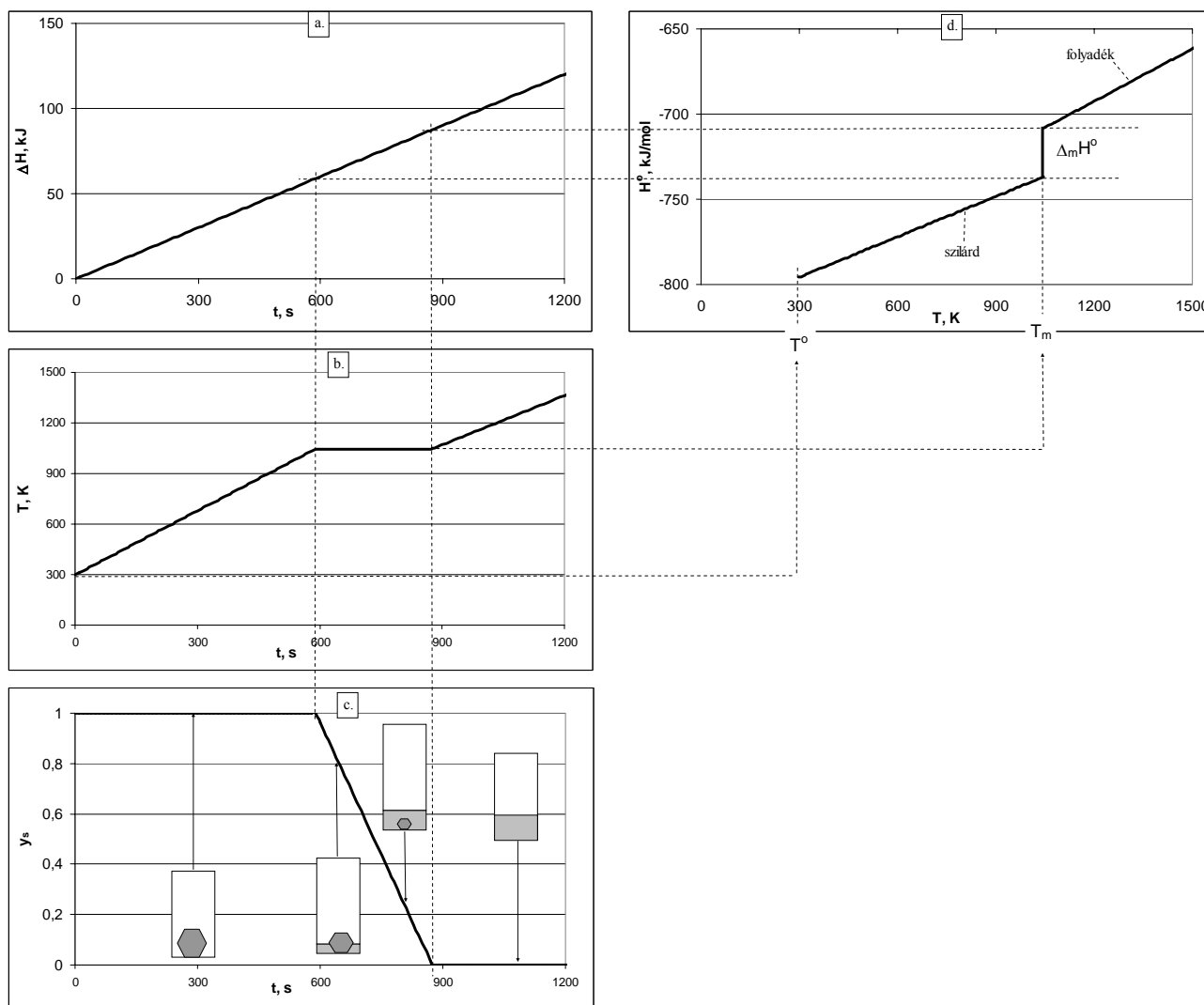
## 2.F.8. Az anyag hőmérsékletének és állapotának időbeni változása állandó sebességű fűtés során

A 2.F.1 ábrán egy elvi ábrát mutattam be, amit remélhetőleg sikerült értelmesen elmagyaráznom az előző alponthoz. Most vizsgáljuk meg, hogy ebből mi az, ami közvetlenül megfigyelhető? Ebből a célból vegyünk 1 mol  $\text{CaCl}_2$ -öt szobahőmérsékleten és helyezük egy zárt edénybe úgy, hogy az edényben 1 bar nyomású inert gáz legyen (az esetleges oxidáció zavaró hatását elkerülendő). Ezt a rendszert helyezük egy 200 W-os melegítő berendezésbe (kemencébe), amely 50 %-os hőenergia hasznosulással melegíti az 1 mol  $\text{CaCl}_2$ -öt<sup>9</sup>. A melegítésre fordítódó hőmennyiség időbeni változását a 2.F.2.a ábrán látjuk (az idő jele  $t$ , a „time” = idő szóból). Mivel a hőképződés sebessége állandó, a melegedésre fordítódó hőmennyiség az idő lineáris függvénye.

<sup>8</sup> Ha testünk túlmelegszik, izzadni kezdünk. Ennek célja nem az, hogy vonzó illatokat válasszunk ki magunkból, hanem az, hogy a bőrünk felületére kerülő víz (endoterm) elpárolgása során testünk felülete, és ezen keresztül egész testünk hőmérséklete csökkenjen. Ez történik nagy melegben, szaunában, vagy sportolás közben is, amikor a túlzott hőmennyiség termelődik a testünkben, és azt valahogyan kompenzálni kell. Ezért a reklámfilmekben bemutatott „csodaszerek”, melyeknek köszönhetően csodanők bekent bőrfelületén intenzív sportolás közben sem jelennek meg izzadságcseppek, feltehetőleg hűgütőt okoznak. Ez a rész azonban már általában kimarad a reklámfilmekből. Fizikai-kémiai szempontból a dezodort (és minden egyebet) a sportot követő fürdés után kell használni, és nem a sportolás előtt. Ettől még persze minden csodanő azt csinál magával, amit akar. Aki csodanő léte ideig jutott az olvasásban, remélhetőleg elgondolkodik....

<sup>9</sup>  $1 \text{ W} \equiv 1 \text{ J/s}$ . Tehát a 200 W-os kemence másodpercenként 200 J hőenergiát termel. Ha ennek 50 %-a hasznosul, akkor másodpercenként 100 J fordítódik az 1 mol  $\text{CaCl}_2$  melegítésére. Ezért a 2.F.2.a ábráról  $t = 1000 \text{ s}$ -nál  $\Delta H = 1000 \cdot 100 = 10^5 \text{ J} = 100 \text{ kJ}$  melegítésre szánt hőmennyiséget olvashatunk le.

Helyezzünk el egy hőmérőt a mérni kívánt rendszeren belül, és a melegítési idő függvényében mérjük a  $\text{CaCl}_2$  hőmérsékletét (lásd 2.F.2.b ábra). Kezdetben (az első 589 s alatt) nem történik semmi váratlan: a hőmérséklet fokozatosan és közel lineárisan növekszik a kezdeti 298 K-ről egészen az olvadáspontig (1045 K) az idő előrehaladtával, illetve azzal párhuzamosan, ahogyan egyre több hőenergiát vesz fel az 1 mol  $\text{CaCl}_2$ . Az a) ábra meredekségének<sup>10</sup> és a b) ábra meredekségének hányadosa a szilárd  $\text{CaCl}_2$  átlagos hőkapacitását adja (mivel  $C_p = (\Delta H/\Delta t) / (\Delta T/\Delta t) = (\Delta H/\Delta T)$  – lásd a hőkapacitás definícióját az 1.F.22 egyenletben). Az ábra alapján:  $C_p = (100 \text{ J/s}) / 1,267 \text{ K/s} = 78,9 \text{ J/K}$ . Mivel mindez 1 mol  $\text{CaCl}_2$ -ra van számolva, a  $\text{CaCl}_2$  átlagos standard hőkapacitása  $78,9 \text{ J/molK}$ . Ez az átlagos hőkapacitás érték megegyezik a  $\text{CaCl}_2$  standard hőkapacitásával (lásd 2.F.6 táblázat).



2.F.2 ábra. Tiszta  $\text{CaCl}_2$  hőmérsékletének és egyensúlyi állapotának időbeni változása, miközben az 1 bar nyomáson tartott rendszert állandó sebességű hőbevitellel szobahőmérsékletről 1500 K-re melegítjük.

- a) a melegítésre fordított bevitt hőmennyiség az idő függvényében (200 W fűtési teljesítmény és 50 % melegítési hasznosulás mellett)
- b) 1 mol  $\text{CaCl}_2$  hőmérsékletének változása az idő függvényében,
- c) a szilárd fázis egyensúlyi fázisarányának időfüggése (az ábrán belüli sematikus rajzok a szilárd és folyékony fázisok mennyiségét szimbolizálják különböző időpillanatokban)
- d) a  $\text{CaCl}_2$  standard entalpiájának hőmérsékletfüggése (a 2.F.1 ábra egy részlete).

<sup>10</sup> A matematikában egy  $y = f(x)$  függvény meredekségének a  $\Delta y/\Delta x$  értéket nevezzük, azaz azt, hogy milyen meredeken emelkedik  $y$  értéke  $x$  növelése során. A 2.F.2.a-b ábrákon a meredekség pozitív (azaz  $y$  értéke nő  $x$  emelésével). A meredekség azonban lehet nulla (ekkor  $y$  értéke nem változik  $x$  növelésével), vagy lehet negatív is (ekkor  $y$  értéke csökken  $x$  növelésével).

A 2.F.2.c ábrán a szilárd fázisarány időbeni változását mutatjuk be. Összhangban a fent mondottakkal az első 589 s időtartam alatt  $y_s = 1$ , azaz a rendszerben csak szilárd halmazállapotú  $\text{CaCl}_2$ -ot találunk (illusztrációként lásd a c) ábrán belül rajzolt bal szélső rajzot). A 2.F.2.d ábrán a  $\text{CaCl}_2$  standard entalpiájának hőmérsékletfüggését mutatjuk be, amin valójában a 2.F.1 ábra egy kicsinyített részletét látjuk. A d) ábra y-tengelyét az a) ábra y-tengelyének vetítésével, míg a d) ábra x-tengelyét a b) ábra y-tengelyének vetítésével kapjuk meg. Az első 589 s időtartam alatt az egykomponensű szilárd  $\text{CaCl}_2$  melegedése zajlik, és ezért a d) ábrán az entalpia folytonos vonal mentén változik a hőmérséklet növekedésének függvényében.

A 2.F.2.b ábrán a meglepő fordulat az 589 - 874 s időtartamban következik be, amikor annak ellenére, hogy a kemence tovább melegíti a rendszert, a  $\text{CaCl}_2$  hőmérséklete konstans értéken, 1045 K értéken „áll” és nem változik. Olybá tűnik tehát, mintha semmi nem történne. Ez azonban csak a látszat. Ha vizuálisan is követjük az eseményeket, a c) ábrában berajzolt két középső rajzon látható ábrákhoz hasonlóan láthatunk: az 589 – 874 s időtartamban az eredetileg szilárd  $\text{CaCl}_2$  fokozatosan megolvad, azaz fokozatosan folyékony halmazállapotúvá válik. Ennek megfelelően a szilárd fázis fázisaránya a c) ábra alapján 1-ről fokozatosan 0-ra csökken. Ebben az időtartamban tehát két fázis van egyensúlyban: a szilárd és folyékony halmazállapotú  $\text{CaCl}_2$ . Tehát a kemence által ebben az időszakban termelt 28,5 kJ hőmennyiség az 1 mol  $\text{CaCl}_2$  megolvadására fordítódik, azaz a  $\text{CaCl}_2$  standard olvadáshője 28,5 kJ/mol-ra adódik (lásd a 2.F.7 táblázatot). Pontosan ennyivel nő meg a  $\text{CaCl}_2$  standard entalpiája a 2.F.2.d ábrán, ahol egy ugrásszerű változást látunk a  $\text{CaCl}_2$  olvadáspontján, 1045 K-en.

A 2.F.2.b ábra harmadik szakaszában, azaz a 874. s után a rendszer hőmérséklete megint közel lineárisan növekszik az idő teltével, párhuzamosan azzal, ahogy a kemence újabb és újabb hőmennyiséggel fűti a  $\text{CaCl}_2$ -ot (lásd a) ábra). A c) ábra szerint ebben a tartományban  $y_s = 0$ , azaz  $y_l = 1$ , tehát a rendszer egyetlen fázisból, a folyékony  $\text{CaCl}_2$ -ból áll. Ezért ebben az intervallumban az a) ábra meredekségének és a b) ábra meredekségének hányadosa a folyékony  $\text{CaCl}_2$  átlagos hőkapacitását adja. Az ábra alapján:  $C_p = (100 \text{ J/s}) / 0,9756 \text{ K/s} = 102,5 \text{ J/K}$ , ami a fentiek alapján a folyékony  $\text{CaCl}_2$  átlagos standard hőkapacitásának felel meg (lásd 2.F.6 táblázat). A d) ábrán ebben az intervallumban a  $\text{CaCl}_2$  standard entalpiája folyamatos függvény szerint emelkedik a hőmérséklet növelésével.

A 2.F.2 ábrát nem akartuk tovább bonyolítani, ezért csak a 298 – 1500 K tartományban analizáltuk az eseményeket. A 2.F.1 ábrával való összehasonlításból azonban sejthető, hogy 2206 K-en, azaz a  $\text{CaCl}_2$  standard forráspontján újabb „furcsaságot” tapasztalnánk. Ekkor ugyanis a b) ábrán egy újabb, de a mostaninál sokkal hosszabb ideig tartó vízszintes szakasz következne. Az ebben az időszakban a kemence által termelt 235,1 kJ hőenergia (lásd 2.F.7 táblázat) a folyékony  $\text{CaCl}_2$  fokozatos elforrálására, azaz gáz halmazállapotúvá alakítására fordítódna. Ezért a folyékony  $\text{CaCl}_2$  a rendszerből fokozatosan eltűnne, és helyét a láthatatlan gáz halmazállapotú  $\text{CaCl}_2$  foglalná el, amelynek növekvő jelenlétét csak a fokozatosan növekvő nyomás jelezné. Végül, miután az 1 mol  $\text{CaCl}_2$  teljes egészében gőzzé vált, a további melegítés e fázis melegítésére fordítódna, azaz a b) ábrán egy újabb felfelé ívelő, közel egyenes szakaszt tapasztalnánk. Ebben az intervallumban az a) és b) ábrák meredekségének hányadosából a gőz állapotú  $\text{CaCl}_2$  hőkapacitását lehetne meghatározni, ami a 2.F.6 táblázat szerint kb. 61,8 J/molK értékűre adódna.

### 2.F.9. Szilárd elemek és vegyületek standard entrópiája

Mint az 1.F.14 alfejezetben láttuk, az entrópia jele  $S$ , mértékegysége J/molK. Ezért az  $\alpha$  fázis állapotban lévő  $i$  komponens standard entrópiájának jele  $S_{i(\alpha)}^o$ , mértékegysége szintén J/molK.

Az entrópia önmagában mérhetetlen mennyiség. Ez azonban nem jelenti azt, hogy az entrópiának ne lenne fizikai értelme, vagy ne játszana fontos szerepet az anyagok egyensúlyi állapotának kialakításában. A standard entrópia értéke két információ összegzéséből adódik. Egyrészt az 1.F.15 alfejezetben megmutattuk, hogy a 0 K hőmérsékletű tökéletes kristályt alkotó egykomponensű fázisok entrópiája 0, amit az (1.F.21) képletből származtattunk. Következésképpen:  $S_{i(s,0K)}^o \equiv 0 \text{ J/molK}$ . A másik információ szerint az entrópia a hőkapacitás ismeretében átszámítható egy tetszőleges  $T_1$  hőmérsékletről

egy másik tetszőleges  $T_2$  hőmérsékletre (lásd pl. az (1.F.23.b) egyenletet). Valójában az átszámítás ennél lényegesen bonyolultabb, mivel 0 K-en a szilárd, kristályos, egykomponensű anyagoknak nemcsak az entrópiája, hanem a hőkapacitása is zérusra csökken, azaz a 0 K és 298,15 K hőmérséklet intervallumban a hőkapacitás értéke jelentősen változik. Az FSz szinten azonban ennek részleteivel nem fárasztjuk az Olvasót. A lényeg az, hogy ha kísérletileg meghatározzuk egy  $i(\alpha)$  anyag hőkapacitásának változását  $T_1 = 0$  K és  $T_2 = 298,15$  K hőmérséklet tartományban, akkor az  $S_{i(s,0K)}^o = 0$  J/molK érték átszámíthatóvá válik a keresett  $S_{i(s)}^o$  értékre. Ezzel a szilárd anyagok (mind az elemek, mind a vegyületek) standard entrópiája meghatározhatóvá válik. Ebből nyilvánvaló, hogy a standard entrópia mindig pozitív értékű mennyiség. A folyékony és gáz halmazállapotú anyagok standard entrópiáját a 2.F.11 alfejezetben vizsgáljuk.

Néhány szilárd anyag standard entrópiáját a 2.F.8 táblázatban mutatom be. A 2.F.6 és 2.F.8 táblázatok összehasonlításból látható, ami már a fenti számítási módszerből is következik: a szilárd anyagok standard entrópiája közelítőleg arányos standard hőkapacitásukkal. Ezért a szilárd anyagok standard hőkapacitásával kapcsolatban a 2.F.4 alfejezetben tett megállapítás a standard entrópiáról is elmondható: minél több atomból áll egy vegyület, annál nagyobb a standard entrópiája.

2.F.8 táblázat. Néhány szilárd anyag standard entrópiája

Komponens (i)	Al	Na	Mg	Si	AgCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>
$S_{i(s)}^o$ , J/molK	28,3	51,5	32,7	18,8	96,2	72,1	104,6	109,3

### 2.F.10. A standard entrópia hőmérsékletfüggése

Amennyiben fentiek szerint az FSz-szinten közelítőleg elfogadjuk, hogy a hőkapacitás 298,15 K feletti hőmérsékleten hőmérséklet-független paraméter, a standard entrópia hőmérsékletfüggésének leírására az (1.F.23.b) egyenlettel analóg egyenletet használhatunk:

$$S_{i(\alpha,T)}^o = S_{i(\alpha)}^o + C_{p,i(\alpha)}^o \cdot \ln\left(\frac{T}{T^o}\right) \quad (2.F.6)$$

A 2.F.6 és 2.F.8 táblázatok adatainak felhasználásával és a (2.F.6) egyenlet segítségével számítsuk ki a szilárd alumínium standard entrópiáját 800 K-en:  $S_{Al(s,800K)}^o = 28,3 + 28,2 \cdot \ln\left(\frac{800}{298,15}\right) = 56,1$  J/molK. A szilárd anyagok entrópiája tehát a hőmérséklet emelkedésével fokozatosan (bár nem lineárisan, hanem logaritmikusan) növekszik. Ennek az a fizikai magyarázata, hogy a hőmérséklet emelésével egyre intenzívebbé válik a szilárd anyagot alkotó atomok (molekulák) hőmozgása, azaz egyre intenzívebb rezgőmozgást végeznek a kristályrácsban. Az 1.F.15 alfejezetben elmondottak alapján ezzel párhuzamosan fokozatosan növekszik a szilárd anyagban belül a termodinamikai valószínűség (azaz a rendezetlenség), és ezért az (1.F.21) egyenlet szerint fokozatosan (logaritmikusan) növekszik a standard entrópia értéke is.

### 2.F.11. A fázisátalakulásokat kísérő standard entrópia változás

A 2.F.6 és 2.F.8 táblázatok adataiból és a (2.F.6) egyenlettel a szilárd fázisok standard entrópiája egészen az olvadáspontig kiszámítható. A kérdés az, hogy hogyan lehet továbblépni, azaz vajon honnan származtathatjuk a folyadékok standard entrópiáját? A továbblépés kulcsa a standard olvadási entrópia változás számításában van, amit az olvadáshővel analóg módon a következő jellel jelölünk:  $\Delta_m S_i^o$  (mértékegysége J/molK). Fizikai értelmét tekintve  $\Delta_m S_i^o$  az egyensúlyi olvadásponton lévő folyékony

halmazállapotú (mint végállapot) és szilárd halmazállapotú (mint kiindulási állapot) anyag standard entrópiáinak különbsége, azaz definíciója a (2.F.4.a) egyenlettel definiált olvadáshővel analóg:

$$\Delta_m S_i^o \equiv S_{i(l)}^o - S_{i(s)}^o \quad (2.F.7.a)$$

A szilárd fázis standard entrópiája ( $S_{i(s)}^o$ ) fentiek alapján ismert. Amennyiben meg tudnánk határozni  $\Delta_m S_i^o$  értékét, a (2.F.7.a) egyenlet átrendezésével a keresett  $S_{i(l)}^o$  értéke is számíthatóvá válna. Ehhez emlékezzünk vissza az (1.F.19.c) egyenletre, amely szerint egy folyamatot (például az olvadást) kísérő Gibbs energia-, entalpia- és entrópia-változások között a következő egyenlőség áll fenn:

$$\Delta_m G_i^o = \Delta_m H_i^o - T \cdot \Delta_m S_i^o \quad (2.F.7.b)$$

Emellett érdemes visszaemlékezni az 1.F.9 alfejezetben tárgyalt témakörre is, miszerint a heterogén egyensúly feltétele egykomponensű rendszerre a következő egyenlettel írható:  $G_{i(s)}^o = G_{i(l)}^o$  (az 1.F.13.a egyenletet kicsit átalakítottuk: hozzáadtuk a standard jelet, A = i cserét hajtottunk végre és az  $\alpha = \beta$  fázisegyensúlyt konkretizáltuk az  $s = l$  fázisegyensúlyra). A (2.F.4.a, 2.F.7.a) egyenletekkel analóg definíció az olvadást kísérő Gibbs energia változására is használható:  $\Delta_m G_i^o \equiv G_{i(l)}^o - G_{i(s)}^o$ . Behelyettesítve ebbe a definíció egyenletbe a fázisegyensúlyból következő  $G_{i(s)}^o = G_{i(l)}^o$  egyenlőséget, végeredményben a fázisegyensúly feltételére a következő egyenlőséget kapjuk:  $\Delta_m G_i^o = 0$ . Most emlékezzünk vissza a 2.F.1-2 ábrákkal kapcsolatban elmondottakra, és ismerjük fel, hogy az egyazon komponensből álló szilárd és folyékony fázisok 1 bar nyomáson csak egy speciális hőmérsékleten vannak egymással egyensúlyban, amit egyensúlyi olvadáspontnak nevezünk:  $T = T_{m,i}^o$ . Helyettesítsük be tehát a  $\Delta_m G_i^o = 0$  és a  $T = T_{m,i}^o$  feltételeket a (2.F.7.b) egyenletbe. Innen átrendezés után megkaphatjuk az olvadást kísérő standard entrópia változás képletét az egyensúlyi olvadásponton:

$$\Delta_m S_{i(T_{m,i}^o)}^o = \frac{\Delta_m H_{i(T_{m,i}^o)}^o}{T_{m,i}^o} \quad (2.F.7.c)$$

Tehát ha mérésekből ismert egy kristályos anyag egyensúlyi olvadáspontja és olvadáshője, akkor az olvadást kísérő entrópia változás a (2.F.7.c) egyenletből egyértelműen számítható<sup>11</sup>. A 2.F.7 táblázat adataiból és a (2.F.7.c) egyenletből kiszámoltuk néhány anyag  $\Delta_m S_{i(T_{m,i}^o)}^o$  értékét (lásd 2.F.9 táblázat). A 2.F.7 és 2.F.9 táblázatok összehasonlításából megállapíthatjuk, hogy a hasonló típusú anyagok olvadási jellemzői közül a legnagyobb hasonlóság  $\Delta_m S_{i(T_{m,i}^o)}^o$  értékeiben fedezhető fel. Ez arra utal, hogy az olvadási folyamatot az entrópia növekedés igénye hajtja (lásd a termodinamika II. főtételét az 1.F.13 alfejezetben). A 2.F.9 táblázatból az a trend is megfigyelhető, hogy a vegyületet alkotó atomok számának növelésével fokozatosan növekszik  $\Delta_m S_{i(T_{m,i}^o)}^o$  értéke is<sup>12</sup>.

<sup>11</sup> Ugyan a (2.F.7.c) egyenlet formáját tekintve analóg az általános (1.F.20) egyenlettel, nagyon fontos leszögezni, hogy a (2.F.7.c) egyenlet kizárólag az egyensúlyi olvadásponton érvényes. Hasonlóképpen a (2.F.8.a) egyenlet is csak és kizárólag az egyensúlyi standard forrásponton érvényes.

<sup>12</sup> A nagy kakukktójas ezen a trenden belül a Si, ami lényegesen nagyobb  $\Delta_m S_i^o$  értékkel bír, mint az Al, vagy Mg. Ennek oka, hogy a szilárd Si olvadása során nemcsak a hosszú távú rend bomlik fel, hanem a rövid távú is, szemben a normál fémek olvadásával – így duplán (valójában majdnem triplán) növekszik az olvadás során a rendezetlenség. Szilárd halmazállapotban minden Si atomot 4 szomszéd atom vesz körül, míg folyékony halmazállapotban ez az erősen rendezett rács „összeesik”, és minden atomot közel 10 másik atom fog körülvenni. Emiatt a félvezető jellegű szilárd Si megolvadása után fémes tulajdonságú olvadáskká válik.



Fenti módszerrel meghatározható a folyékony anyagok standard entrópiája ( $S_{i(l)}^o$ ), legalábbis egyensúlyi olvadáspontjukon. A (2.F.6) egyenlet segítségével azonban a folyadék standard hőkapacitásának ismeretében  $S_{i(l)}^o$  értéke bármely hőmérsékletre átszámítható. A kérdés most már csak az, hogy vajon hogyan számítható a gázok standard entrópiája? A fenti gondolatmenettel és a (2.F.7.c) egyenlettel analóg módon kapcsolatot találhatunk az egyensúlyi forráspont, a forráshő és a forrást kísérő standard entrópia változás között<sup>11</sup>:

$$\Delta_b S_{i(T_{b,i}^o)}^o = \frac{\Delta_b H_{i(T_{b,i}^o)}^o}{T_{b,i}^o} \quad (2.F.8.a)$$

ahol a forrást kísérő standard entrópia változás a (2.F.5.a) egyenlethez hasonló módon definiálható:

$$\Delta_b S_{i(T_{b,i}^o)}^o \equiv S_{i(g,T_{b,i}^o)}^o - S_{i(l,T_{b,i}^o)}^o \quad (2.F.8.b)$$

Tehát ha mérésekből ismert egy folyadék egyensúlyi forráspontja és forráshője, akkor a forrást kísérő entrópia változás a (2.F.8.a) egyenletből a forrásponton egyértelműen számítható. A (2.F.6) egyenlet segítségével ez az érték bármely hőmérsékletre átszámítható, ha ismert a gőz standard hőkapacitása. A 2.F.7 táblázat adataiból és a (2.F.8.a) egyenlet segítségével kiszámoltuk néhány anyag  $\Delta_b S_{i(T_{b,i}^o)}^o$  értékét (lásd 2.F.9 táblázat). A 2.F.7 és 2.F.9 táblázatok összehasonlításából megállapíthatjuk, hogy a legkülönbözőbb anyagok forrási jellemzői közül a legnagyobb a hasonlóság az entrópia változás értékeiben van. Ez újfent arra utal, hogy nemcsak az olvadási, hanem a forrási folyamat hajtóereje is elsősorban az entrópia növekedésére való törekvés. Érdekes módon a 2.F.9 táblázatból az következik, hogy a forrási entrópia változás közel azonos értékű, szinte függetlenül attól, hogy hány atom alkotja az adott molekulát. Ez azért van így, mert a folyadékok és gázok abszolút standard entrópiája közel azonos mértékben növekszik a molekulán belüli atomszámmal, ezért a kettő különbségeként definiált  $\Delta_b S_i^o$  értéke gyakorlatilag függetlenné válik ettől a paramétertől.

2.F.9 táblázat. Néhány anyag egyensúlyi fázisátalakulásait kísérő standard entrópiaváltozások\*

i (komponens)	Al	Mg	Si	AgCl	TiCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
$\Delta_m S_i^o$ , J/molK	11,5	9,7	29,8	16,8	-	27,3
$\Delta_b S_i^o$ , J/molK	105,3	93,6	109,7	100,9	-	106,6
$\Delta_s S_i^o$ , J/molK	-	-	-	-	157,3	-

\* A 2.F.7 táblázat adataiból számítva a (2.F.7.c, 2.F.8.a, 2.F.9.1) egyenletekkel

Fenti információk birtokában megszerkeszthető egy adott anyagra az összevont standard entrópia-diagram, amin a különböző fázisok standard entrópiáinak hőmérsékletfüggése van ábrázolva  $p = 1$  bar nyomáson, hasonlóan a standard entalpiára a 2.F.1 ábrán bemutatott összevont standard entalpia-diagramhoz. A 2.F.3 ábrán a CaCl<sub>2</sub> összevont standard entrópia-diagramját mutatjuk be. A 2.F.1 és 2.F.3 ábrák összehasonlításakor a legfeltűnőbb különbség az, hogy az entalpia közel lineáris függvénye a hőmérsékletnek, míg az entrópia a hőmérséklet logaritmusával arányos.

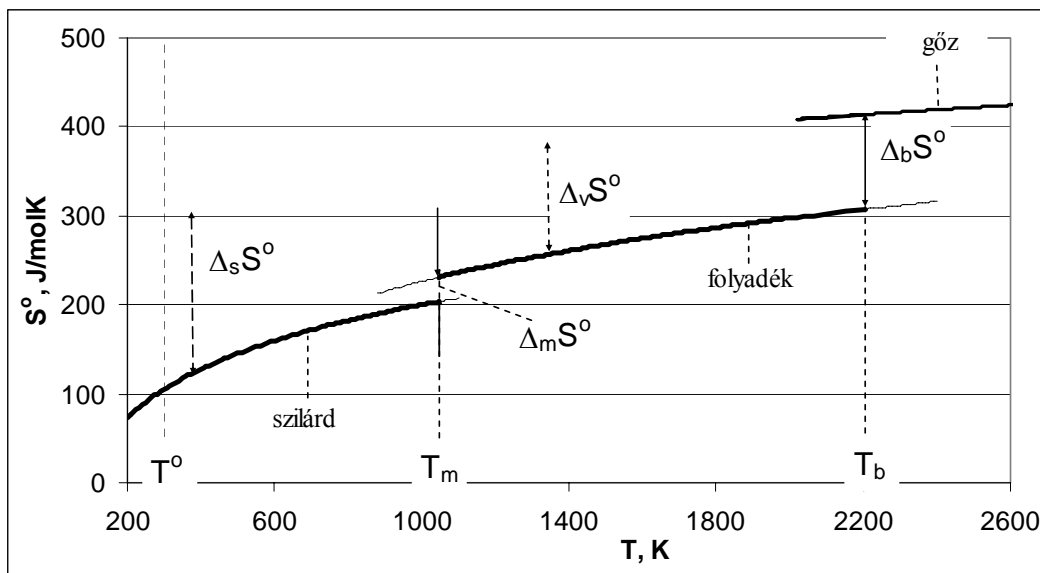
Mint a 2.F.3 ábráról láthatjuk, az anyagok standard entrópiája folyamatosan növekszik a hőmérséklet növelésével. Egy adott fázison belül ez főleg az atomok (molekulák) rezgésének egyre intenzívebbé válásának tudható be. A szilárd-folyadék fázisátmenetnél a standard entrópia (rendezetlenség) elsősorban azért nő meg ugrásszerűen, mert felbomlik a szilárd kristályos anyagokra jellemző hosszú távú rend. A folyadék – gőz/gáz átmenetnél a standard entrópia ugrásszerű növekedése elsősorban azért következik be, mert ugrásszerűen nő meg az anyag moláris térfogata, ezáltal rendezetlensége.

A 2.F.3 ábrán két, eddig nem definiált standard entrópia változást is feltüntettünk: a párolgást ( $\Delta_v S_i^o$ ) és a szublimációt ( $\Delta_s S_i^o$ ) kísérő standard entrópia változást. Ezen mennyiségek definíciója és

tulajdonságai analógok az entalpiaváltozásra bemutatott (2.F.5.b-c) egyenletekkel. A biztonság kedvéért definiáljuk ezeket a mennyiségeket is:

$$\Delta_v S_i^o \equiv S_{i(g)}^o - S_{i(l)}^o \quad (2.F.9.a)$$

$$\Delta_s S_i^o \equiv S_{i(g)}^o - S_{i(s)}^o \quad (2.F.9.b)$$



2.F.3 ábra. A  $\text{CaCl}_2$  összevont standard entrópia-diagramja ( $p = 1$  bar)  
(a számításhoz felhasznált értékek a 2.F.6, 2.F.8 és 2.F.9 táblázatokban találhatóak)

A 2.F.7 alfejezetben definiáltuk a kristályosodás és kondenzáció fogalmakat is. Az ezeket a folyamatokat kísérő standard entrópia változás értékeit a (2.F.4.b), illetve a (2.F.5.e-f) egyenletekkel analóg módon definiálhatjuk<sup>13</sup>:

$$\Delta_{cr} S_i^o \equiv S_{i(s)}^o - S_{i(l)}^o \quad (2.F.9.c)$$

$$\Delta_c S_i^o \equiv S_{i(s)}^o - S_{i(g)}^o \quad \text{ha } T < T_{i,m}^o \quad (2.F.9.d)$$

$$\Delta_c S_i^o \equiv S_{i(l)}^o - S_{i(g)}^o \quad \text{ha } T \geq T_{i,m}^o \quad (2.F.9.e)$$

A különböző standard entrópia változás értékek között természetesen ugyanazok a logikus egyenlőségek definiálhatóak, mint amelyeket az analóg standard entalpia-változásokra érvényesnek találtunk a 2.F.7 alfejezetben (lásd a (2.F.4.c, 2.F.5.d, 2.F.5.g-h) egyenleteket):

$$\Delta_{cr} S_i^o = -\Delta_m S_i^o \quad (2.F.9.f)$$

<sup>13</sup> Kérem, hogy senki ne riadjon vissza a relatíve nagy számú egyenlettől. Ezeknek az egyenleteknek a többsége ugyanis egy típusú egyenlet. Ha valaki megértette az előzőeket, az magától is könnyedén fel tudja írni az itt következő egyenleteket. Ezeket csak a „biztonság” (az önellenőrzés) kedvéért írjuk itt fel. Az egyenletek hasonlóságát azok számozásával is próbáljuk érzékeltetni. Ebből az az általános tanulság is következik, hogy ugyan mint minden, a fizikai kémia is bemagolható, de mint szinte semmit a műszaki tudományokban, ezt sincs semmi értelme bemagolni. Értelmezni kell a leírtakat, majd önellenőrzési céllal megpróbálni mind a gondolatot, mind a gondolathoz tartozó egyenletet önállóan újraalkotni. A vizsgán ezt, és csak ezt díjazzuk 1 feletti érdemjeggyel.

$$\Delta_s S_i^o = \Delta_m S_i^o + \Delta_v S_i^o \quad (2.F.9.g)$$

$$\Delta_c S_i^o = -\Delta_s S_i^o \quad \text{ha } T < T_{i,m}^o \quad (2.F.9.h)$$

$$\Delta_c S_i^o = -\Delta_v S_i^o \quad \text{ha } T \geq T_{i,m}^o \quad (2.F.9.i)$$

Fenti összefüggések mellett nyilvánvaló, hogy a (2.F.7.c) és a (2.F.8.a) egyenletek analógiájára hasonló egyenletek írhatóak fel az egyazon folyamatot kísérő standard entalpia és entrópia változások között is, amennyiben az adott folyamatnak ismert az egyensúlyi hőmérséklete. Így például a kristályosodásra érvényes a következő egyenlet (emlékezve arra, hogy az egyensúlyi olvadáspont megegyezik az egyensúlyi kristályosodási hőmérséklettel):

$$\Delta_{cr} S_{i(T_{m,i}^o)}^o = \frac{\Delta_{cr} H_{i(T_{m,i}^o)}^o}{T_{m,i}^o} \quad (2.F.9.j)$$

Hasonló egyenlőség áll fenn a forrásponton a kondenzációs folyamatot kísérő standard entrópia- és entalpia tagok között is:

$$\Delta_c S_{i(T_{b,i}^o)}^o = \frac{\Delta_c H_{i(T_{b,i}^o)}^o}{T_{b,i}^o} \quad (2.F.9.k)$$

Elvileg a szublimációra is felírható hasonló típusú egyenlet, ennek azonban az a feltétele, hogy adott nyomáson létezzen olyan egyensúlyi szublimációs hőmérséklet ( $T_{s,i}^o$ ), aminek alacsonyabbnak kell lennie az egyensúlyi olvadáspontnál ( $T_{s,i}^o < T_{m,i}^o$ ), ahol a szilárd és a gőz/gáz fázisok egyensúlyban vannak. Az 1 bar nyomáson tartott  $\text{CaCl}_2$ -ra ilyen hőmérséklet nem létezik, de például a  $\text{TiCl}_2$ -nek van egyensúlyi standard szublimációs hőmérséklete (lásd 2.F.9 táblázat). Ezen túl, mint azt később látni fogjuk, minden anyagra létezik egy olyan nyomásérték, ami alatt a szublimáció egyensúlyi folyamattá válik. Ezért általánosan felírható az előző egyenletekkel analóg egyenlet a szublimációra is:

$$\Delta_s S_{i(T_{s,i}^o)}^o = \frac{\Delta_s H_{i(T_{s,i}^o)}^o}{T_{s,i}^o} \quad (2.F.9.l)$$

Amennyiben az egyensúlyi szublimációs hőmérséklet létezik, a szilárd fázist eredményező kondenzációs folyamatra is érvényes a következő egyenlőség az egyensúlyi szublimációs hőmérsékleten:

$$\Delta_c S_{i(T_{s,i}^o)}^o = \frac{\Delta_c H_{i(T_{s,i}^o)}^o}{T_{s,i}^o} \quad (2.F.9.m)$$

## 2.F.12. A standard entrópia nyomásfüggése

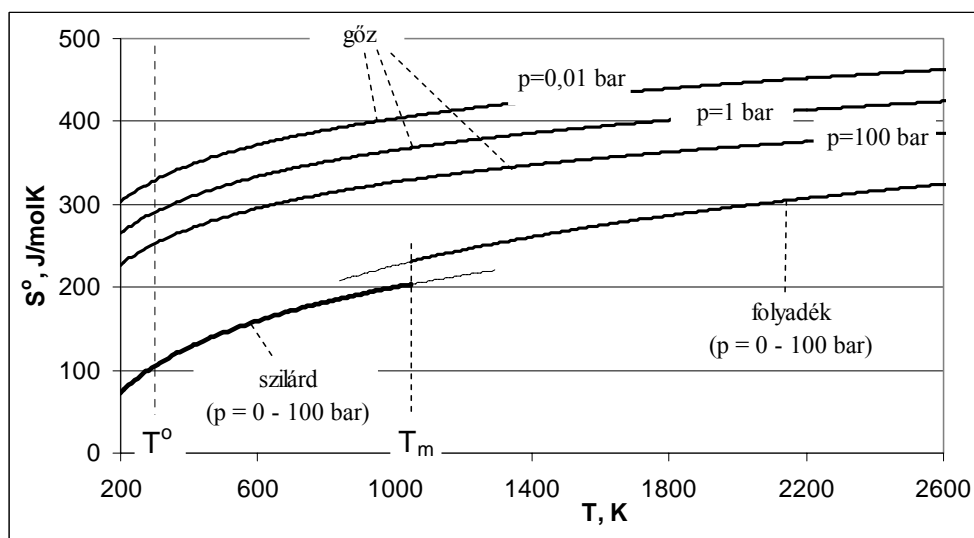
Hasonlóan a standard entalpiához, a szilárd és folyékony halmazállapotú anyagok standard entrópiájára is igaz, hogy gyakorlatilag független a nyomástól, legalábbis kb. 100 bar külső nyomás érték alatt. Ez azzal magyarázható, hogy a szilárd és folyékony fázisokban az atomok (molekulák) között ható vonzó és taszító erők kialakítanak egy egyensúlyi (kompromisszumos) atomtávolságot, amit az ilyen relatíve kis nyomás még nem képes észrevehetően befolyásolni. Az egyensúlyi atomtávolság (azaz egyensúlyi moláris térfogat) pedig egyebek mellett meghatározza a szilárd és folyékony fázisoknak mind

a standard entalpia, mind a standard entrópia egyensúlyi értékeit is (lásd 1.F.21.a) egyenlet), melyek e szerint kb. 100 bar külső nyomásnál kisebb értékű nyomás mellett gyakorlatilag függetlenek a nyomástól.

A gázhalmazállapotú anyagok standard entrópiájának nyomásfüggése azonban már semmilyen körülmények között nem hanyagolható el. A tökéletes gázok standard entrópiájára az (1.F.21.b) egyenletet használhatjuk:

$$S_{i(g,p,T)}^{\circ} = S_{i(g,T)}^{\circ} - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) \quad (2.F.10)$$

A (2.F.10) egyenletből az következik, hogy a gázok standard entrópiája nemcsak a hőmérséklettől, hanem a nyomástól is logaritmikusan függ. A viszonyokat a  $\text{CaCl}_2$ -ra három különböző nyomásértéken a 2.F.4 ábrán mutatjuk be. Mint ahogy az ábráról is következik, a nyomás a fentiek alapján nincs hatással a szilárd és folyékony fázisok standard entrópiájára, megváltoztatja viszont a gázhalmazállapotú  $\text{CaCl}_2$  standard entrópiáját. A (2.F.10) egyenletben levezetett logaritmikus nyomásfüggés miatt azonban nagyságrendnyi nyomásváltozásra van szükség ahhoz, hogy a standard entrópia értéke jól érzékelhetően változzon. Ezért az ábrán 0,01 bar, 1 bar és 100 bar nyomásértékek mellett ábrázoltuk a viszonyokat. Láthatjuk, hogy a legkisebb nyomású gáznak a legnagyobb az entrópiája, hiszen a legkisebb nyomású gáznak a legnagyobb a moláris térfogata, azaz ebben az esetben jut a legtöbb szabad tér egy gázmolekulára. Az ábrán csak az egyensúlyi olvadáspontot tüntettük fel, mivel annak értéke független a nyomástól (lévén, hogy se a standard entalpia, se a standard entrópia nem függ a nyomástól a szilárd és folyékony anyagokra). Az egyensúlyi forráspontot az ábrán azért nem tüntettük fel, mert értéke nyomásfüggő (részletesen lásd később).



2.F.4 ábra. A  $\text{CaCl}_2$  összevont standard entrópia-diagramja 3 különböző nyomáson (a számításhoz felhasznált értékek a 2.F.6, 2.F.8 és 2.F.9 táblázatokban találhatóak)

### 2.F.13. A standard Gibbs energia hőmérséklet- és nyomásfüggése

Ahhoz, hogy a különböző fázisok standard Gibbs energiájának hőmérséklet- és nyomásfüggését meghatározzuk, nem kell mást tennünk, mint az előzőleg levezetett egyenleteket az (1.F.19.a) egyenletbe ( $G_{\alpha} = H_{\alpha} - T \cdot S_{\alpha}$ ) kell helyettesítenünk. Lévén, hogy a szilárd és folyékony fázisok standard entalpiája és entrópiája 100 bar alatt független a nyomástól, ugyancsak 100 bar alatt a standard Gibbs energiájuk is független lesz a nyomástól.

A szilárd fázisok standard Gibbs energiáját a hőmérséklet függvényében úgy kapjuk, hogy a (2.F.3.b) és (2.F.6) és egyenleteket az (1.F.19.a) egyenletbe helyettesítjük:

$$G_{i(s,T,p)}^o = H_{i(s)}^o + C_{p,i(s)}^o \cdot (T - T^o) - T \cdot \left[ S_{i(s)}^o + C_{p,i(s)}^o \cdot \ln\left(\frac{T}{T^o}\right) \right] \quad (2.F.11.a)$$

A (2.F.11.a) egyenlet első két tagja a hőmérsékletfüggő entalpiát, míg a szögletes zárójelben lévő tag a hőmérsékletfüggő entrópiát írja le. Átrendezés után a (2.F.11.a) egyenlet azonossá válik az (1.F.24) egyenlettel. Amennyiben ismert az olvadáspont, az olvadást kísérő entalpia-változás és a folyadék hőkapacitása, a folyékony fázis standard Gibbs energiája is számítható. Ehhez először ki kell számítani a szilárd fázis entalpiáját és entrópiáját az olvadásponton, majd hozzájuk kell adni az olvadást kísérő entalpia- és entrópia-változást, végül a folyadék hőkapacitásával át kell számolni az így kapott értékeket a kérdéses hőmérsékletre (illusztrációként lásd a 2.F.1 és 2.F.3 ábrákat):

$$G_{i(l,T,p)}^o = H_{i(s)}^o + C_{p,i(s)}^o \cdot (T_{m,i}^o - T^o) + \Delta_m H_i^o + C_{p,i(l)}^o \cdot (T - T_{m,i}^o) - T \cdot \left[ S_{i(s)}^o + C_{p,i(s)}^o \cdot \ln\left(\frac{T_{m,i}^o}{T^o}\right) + \frac{\Delta_m H_i^o}{T_{m,i}^o} + C_{p,i(l)}^o \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{m,i}^o}\right) \right] \quad (2.F.11.b)$$

A (2.F.11.b) egyenlet első sora a hőmérsékletfüggő entalpiát, míg a szögletes zárójelben lévő tag a hőmérsékletfüggő entrópiát írja le. A gázhalmazállapotú anyagok standard Gibbs energiája egy taggal többet fog tartalmazni, azaz a nyomástól is függeni fog, hiszen az (1.F.19.b) egyenletbe fentiekén kívül be kell helyettesítenünk a (2.F.10) egyenletet is:

$$G_{i(g,T,p)}^o = H_{i(g)}^o + C_{p,i(g)}^o \cdot (T - T^o) - T \cdot \left[ S_{i(g)}^o + C_{p,i(g)}^o \cdot \ln\left(\frac{T}{T^o}\right) \right] + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p^o}\right) \quad (2.F.11.c)$$

A (2.F.11.c) egyenlet az utolsó, csak gázokra jellemző tag kivételével analóg a szilárd fázisokra érvényes (2.F.11.a) egyenlettel. A (2.F.11.c) egyenlet azonban csak akkor használható, ha ismertek a gázhalmazállapotú fázis standard képződéshője és entrópiája, ami nem mindig áll rendelkezésre. Amennyiben ismert a normál forráspont, a forrást kísérő entalpiaváltozás és a gáz hőkapacitása, a gáz standard Gibbs energiája a (2.F.11.b) egyenlet továbbfejlesztésével számítható ki (illusztrációként lásd a 2.F.1 és 2.F.3 ábrákat):

$$G_{i(g,T,p)}^o = H_{i(s)}^o + C_{p,i(s)}^o \cdot (T_{m,i}^o - T^o) + \Delta_m H_i^o + C_{p,i(l)}^o \cdot (T_{b,i}^o - T_{m,i}^o) + \Delta_b H_i^o + C_{p,i(g)}^o \cdot (T - T_{b,i}^o) - T \cdot \left[ S_{i(s)}^o + C_{p,i(s)}^o \cdot \ln\left(\frac{T_{m,i}^o}{T^o}\right) + \frac{\Delta_m H_i^o}{T_{m,i}^o} + C_{p,i(l)}^o \cdot \ln\left(\frac{T_{b,i}^o}{T_{m,i}^o}\right) + \frac{\Delta_b H_i^o}{T_{b,i}^o} + C_{p,i(g)}^o \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{b,i}^o}\right) \right] + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p^o}\right) \quad (2.F.11.d)$$

A (2.F.11.d) egyenlet első sora a hőmérsékletfüggő entalpiát, a szögletes zárójelben lévő tag a hőmérsékletfüggő entrópiát, az utolsó tag pedig csak a gázokra jellemző nyomás-függő tagot írja le. Látszólagos bonyolultsága ellenére a (2.F.11.c) egyenlet azonos eredményt ad, mint a (2.F.11.d) egyenlet. Ha a (2.F.11.d) egyenlet paraméterei ismertek, a (2.F.11.c) és (2.F.11.d) egyenletek összehasonlításából a gázhalmazállapotú fázis standard entalpiája és entrópiája kiszámítható:

$$H_{i(g)}^o = H_{i(s)}^o + C_{p,i(s)}^o \cdot (T_{m,i}^o - T^o) + \Delta_m H_i^o + C_{p,i(l)}^o \cdot (T_{b,i}^o - T_{m,i}^o) + \Delta_b H_i^o - C_{p,i(g)}^o \cdot (T_{b,i}^o - T^o) \quad (2.F.11.e)$$

$$S_{i(g)}^o = S_{i(s)}^o + C_{p,i(s)}^o \cdot \ln\left(\frac{T_{m,i}^o}{T^o}\right) + \frac{\Delta_m H_i^o}{T_{m,i}^o} + C_{p,i(l)}^o \cdot \ln\left(\frac{T_{b,i}^o}{T_{m,i}^o}\right) + \frac{\Delta_b H_i^o}{T_{b,i}^o} - C_{p,i(g)}^o \cdot \ln\left(\frac{T_{b,i}^o}{T^o}\right) \quad (2.F.11.f)$$

Használjuk a fenti képleteket a tiszta  $\text{CaCl}_2$ -ra, melynek alapvető termodinamikai tulajdonságait a 2.F.3 és a 2.F.6-9 táblázatokban találjuk. A (2.F.11.a) egyenlet segítségével számítsuk ki a szilárd  $\text{CaCl}_2$  standard Gibbs energiáját 850 K-en:  $G_{\text{CaCl}_2(s,850\text{K})}^\circ = -795.800 + 78,9 \cdot (850 - 298,15) - 850 \cdot (104,6 + 78,9 \cdot \ln(850/298,15)) = -795.800 + 43.541 - 850 \cdot (104,6 + 82,66) = -752.259 - 159.171 = -911.430 \text{ J/molK} = 911,4 \text{ kJ/mol}$ .

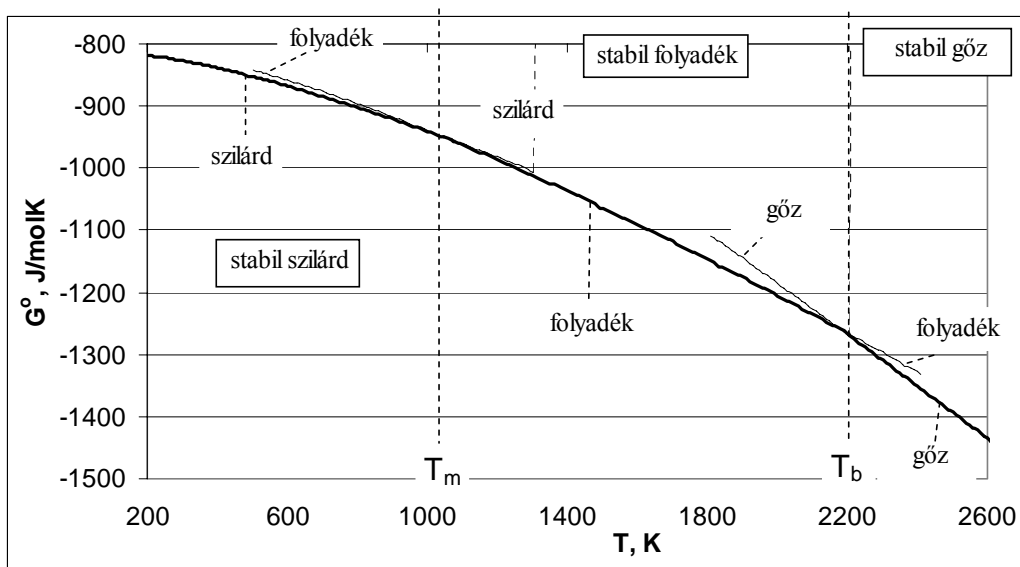
Most a (2.F.11.b) egyenlettel számítsuk ki a folyékony halmazállapotú  $\text{CaCl}_2$  standard Gibbs energiáját  $T = 1150 \text{ K}$ -en:  $G_{\text{CaCl}_2(l,1150\text{K})}^\circ = -795.800 + 78,9 \cdot (1045 - 298,15) + 28.500 + 102,5 \cdot (1150 - 1045) - 1150 \cdot [104,6 + 78,9 \cdot \ln(1045/298,15) + (28.500/1045) + 102,5 \cdot \ln(1150/1045)] = -795.800 + 58.926 + 28.500 + 10.763 - 1150 \cdot (104,6 + 98,95 + 27,27 + 9,81) = -697.611 - 276.725 = -974.336 \text{ J/mol} = -974,3 \text{ kJ/mol}$ .

Most végezzük el ugyanezt a számítást a gáz halmazállapotú  $\text{CaCl}_2$ -ra ugyancsak 1150 K-en és 1 bar nyomáson, a (2.F.11.d) egyenlet segítségével:  $G_{\text{CaCl}_2(g,1150\text{K})}^\circ = -795.800 + 78,9 \cdot (1045 - 298,15) + 28.500 + 102,5 \cdot (2206 - 1045) + 235.100 + 61,8 \cdot (1150 - 2206) - 1150 \cdot [104,6 + 78,9 \cdot \ln(1045/298,15) + (28.500/1045) + 102,5 \cdot \ln(2206/1045) + (235.100/2206) + 61,8 \cdot \ln(1150/2206)] = -795.800 + 58.926 + 28.500 + 119.003 + 235.100 - 65.261 - 1150 \cdot (104,6 + 98,95 + 27,27 + 76,58 + 106,57 - 40,26) = -419.235 - 429.767 = -849.002 \text{ J/mol} = -849,0 \text{ kJ/mol}$ .

A 2.F.3 és a 2.F.6-9 táblázatokban megadott adatok felhasználásával számítsuk ki a gázhalmazállapotú  $\text{CaCl}_2$  standard entalpiáját és entrópiáját a (2.F.11.e-f) egyenletek segítségével:  $H_{\text{CaCl}_2(g)}^\circ = -795.800 + 78,9 \cdot (1045 - 298,15) + 28.500 + 102,5 \cdot (2206 - 1045) + 235.100 - 61,8 \cdot (2206 - 298,15) = -795.800 + 58.926 + 28.500 + 119.003 + 235.100 - 117.905 = -472.176 \text{ J/mol} = -472,2 \text{ kJ/mol}$ ,  $S_{\text{CaCl}_2(g)}^\circ = 104,6 + 78,9 \cdot \ln(1045/298,15) + (28.500/1045) + 102,5 \cdot \ln(2206/1045) + (235.100/2206) - 61,8 \cdot \ln(2206/298,15) = 104,6 + 98,95 + 27,27 + 76,58 + 106,57 - 123,68 = 290,3 \text{ J/molK}$ . Most ezekből az értékekből és a 2.F.6 táblázatban közölt hőkapacitás érték felhasználásával számítsuk ki újra a gáz halmazállapotú  $\text{CaCl}_2$  standard Gibbs energiáját 1150 K hőmérsékleten, de ezúttal a (2.F.11.c) egyenlet segítségével:  $G_{\text{CaCl}_2(g,1150\text{K})}^\circ = -472.200 + 61,8 \cdot (1150 - 298,15) - 1150 \cdot (290,3 + 61,8 \cdot \ln(1150/298,15)) = -472.200 + 52.644 - 1150 \cdot (290,3 + 83,43) = -419.556 - 429.790 = -849.346 \text{ J/mol} = -849,3 \text{ kJ/mol}$ . Ez az eredmény mindössze 0,3 kJ/mol-lal, azaz 0,035 %-kal különbözik attól, amit az előző bekezdés végén találtunk, aminek a kerekítési hibákon kívül nincs más oka.

Fenti értékekből meghatározhatjuk a  $\text{CaCl}_2$  1150 K-en 1 bar nyomású gázzá való párolgását kísérő Gibbs energia változást:  $\Delta_v G_{\text{CaCl}_2(1150\text{K})}^\circ \equiv G_{\text{CaCl}_2(g,1150\text{K})}^\circ - G_{\text{CaCl}_2(l,1150\text{K})}^\circ = -849,3 - (-974,3) = 125,0 \text{ kJ/mol}$ . A későbbiekben ezt az értéket fogjuk felhasználni a folyékony  $\text{CaCl}_2$  feletti egyensúlyi gőznyomás számítására 1150 K-en.

A tiszta  $\text{CaCl}_2$  összevont Gibbs energia diagramját 1 bar nyomáson a 2.F.5 ábrán ábrázoltuk. Vastag vonallal annak a fázisnak a Gibbs energiáját húztuk ki, amelyhez adott hőmérsékleten a legalacsonyabb (legnegatívabb) Gibbs energia tartozik. Az 1.F.7 alfejezetben leírtak és az (1.F.10) egyenlet ( $G \rightarrow \min$ ) szerint ugyanis mindig a legnegatívabb Gibbs energiához tartozik a rendszer egyensúlyi állapota. Ezért a 2.F.5 ábráról válik érthetővé, hogy alacsony hőmérsékleten szilárd, közepes hőmérsékleten folyékony, míg magas hőmérsékleten gáz halmazállapotban lesznek stabil állapotban az anyagok (legalábbis kellően nagy nyomás mellett - a  $\text{CaCl}_2$  esetében az 1 bar is kellően nagynak számít). Az ábráról megállapíthatóak az egyensúlyi olvadáspont és egyensúlyi forráspont értékei is. A 2.F.5 ábra azonban nem a teljes elérhető információt tartalmazza, hanem annak csak a  $p = 1 \text{ bar}$  nyomáson érvényes részletét. A standard Gibbs energia hőmérsékletfüggésének analizését különböző nyomásokon lásd a 2.F.15 alfejezetben.



2.F.5 ábra. A  $\text{CaCl}_2$  összevont standard entrópia-diagramja ( $p = 1$  bar)  
(a számításhoz felhasznált értékek a 2.F.3, 2.F.6-2.F.9 táblázatokban találhatóak)

#### 2.F.14. A standard termodinamikai tulajdonságok mérési elve

Fenti alfejezetekben definiáltuk az egykomponensű fázisok standard termodinamikai tulajdonságait, táblázatba foglaltunk néhány jellemző értéket, illetve képleteket adtunk meg a standard Gibbs energia hőmérséklet- és nyomásfüggésének számítására. Azonban, mint ahogy azt a (2.F.11.a-f) egyenletek használatánál láttuk, elméletileg semmit nem tudunk mondani arról, hogy pl. az egykomponensű  $\text{CaCl}_2$  milyen alapvető termodinamikai tulajdonságokkal rendelkezik. Ezeket a tulajdonságokat tehát le kell mérni, a mérési eredményeket kézikönyvekbe kell foglalni, majd csak ezután válnak a (2.F.11.a-f) egyenletek alkalmasak arra, hogy velük való mérnöki számításokat végezzünk. Az FSz szinten minden mérhető mennyiségre a lehető legegyszerűbb mérési elvet fogjuk ismertetni.

**Az elemek standard entalpiáját standard állapotban** (pl. fcc Al) nem tudjuk mérni – az definíció szerint zérussal egyenlő minden elemre. Egy adott elem nem standard állapotára érvényes standard entalpiáját (pl. gőz Al) a későbbiekben meghatározásra kerülő tulajdonságokból lehet kiszámolni.

**A vegyületek standard entalpiájának** (képződéshőjének) méréséhez a (2.F.1) egyenletet kell lejátszatni egy kaloriméterben<sup>14</sup>, és mérni a reakciót kísérő hőmérsékletváltozást. A kaloriméter egy minél jobban izolált teret tartalmaz, amelynek a hőmérsékletét minél nagyobb pontossággal mérjük (lásd a 2.F.6 ábra). A kaloriméterbe tiszta A és B fázisokat kell juttatni úgy, hogy a (2.F.1) kémiai reakció a kaloriméteren belül játszódjék le. Ha a reakció standard hőmérsékleten és nyomáson játszódott le, a reakcióhő a vegyület standard entalpiájával lesz egyenlő (ennek bővebb magyarázatát lásd a 2.F.3 alfejezetben). Regisztrálni azonban csak a reakció lejátszódása miatt fellépő  $\Delta T$  hőmérsékletváltozást lehet. Ezt a mennyiséget úgy lehet átszámolni a keresett reakcióhőre, hogy megszorozzuk az ún. kaloriméter-állandóval, amit  $k$ -val jelölünk. A kaloriméter-állandó mértékegysége J/K, azaz  $k$  fizikai értelmét tekintve a kaloriméter effektív hőkapacitásának felel meg. A kaloriméter-állandó értéke minden kaloriméterre más és más, és azt a mérés előtti kalibrációval meg kell mérni. A legegyszerűbb mérési

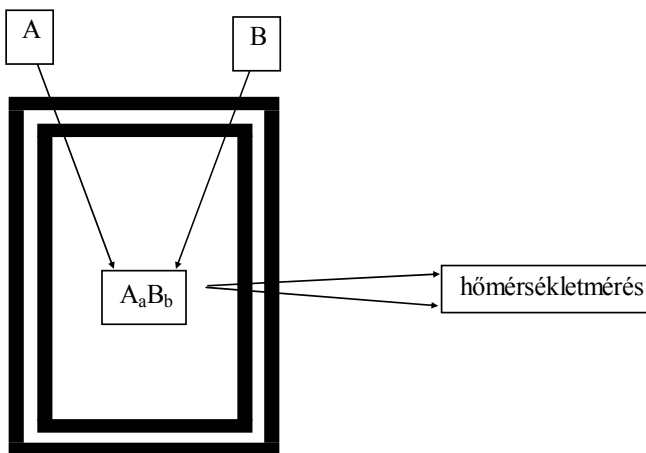
<sup>14</sup> A „kaloriméter” név olyan mérőeszközre („méterre”) utal, amivel kalóriákat lehet mérni. Ez az elnevezés egyrészt elavult (hiszen ma már az SI mértékegységrendszer szerint joulméternek kéne nevezni), másrészt félrevezető. Félrevezető azért, mert a kaloriméterrel közvetlenül nem energiaváltozást, hanem hőmérsékletváltozást lehet mérni és ezen az alapon kelvinméternek kellene nevezni. Történelmi okokból maradunk azonban a kaloriméter elnevezés mellett.

módszer az, ha lemérjük, hogy ismert mennyiségű hő hatására (amit például elektromos fűtéssel hozunk létre) hány fokkal melegszik a kaloriméter, és  $k$  értékét e két mennyiség hányadosából számoljuk. Ha  $k$  és  $\Delta T$  értéke ismert, a keresett mennyiséget a következő képlettel számíthatjuk:

$$H_{AaBb(\gamma)}^{\circ} = -k \cdot \frac{\Delta T}{n_{AaBb}} \quad (2.F.12)$$

A negatív előjel az 1.F.12 alfejezetben leírtak miatt jelenik meg a (2.F.12) egyenletben. Vizsgáljunk pl. egy exoterm reakciót, ami akkor lép fel, ha a reakcióhő negatív, és ezért a keresett standard entalpia is negatív. Exoterm reakciók lejátszódása azonban melegíti a rendszert, ezért a hőmérsékletváltozás pozitív lesz. E két fizikai mennyiség logikailag különböző előjele miatt van szükség a (2.F.12) egyenletben feltüntetett negatív előjelre.

A (2.F.12) egyenletben a  $-k \cdot \Delta T$  kifejezést (aminek mértékegysége  $J/K \cdot K = J$ ) elosztottuk a reakcióban keletkezett vegyület anyagmennyiségével. Tettük ezt egyrészt azért, hogy a standard entalpia  $J/mol$  mértékegységét megkapjuk, de főleg azért, mert a mért hőmérsékletváltozás annál nagyobb lesz, minél több vegyület keletkezik, bennünket azonban a moláris mennyiség, azaz a vegyület tulajdonsága érdekel.



2.F.6. ábra. Vegyületek képződéshőjének mérése kaloriméterben (vázlatos elvi ábra). A mérhető mennyiség a reakció lejátszódását kísérő hőmérsékletváltozás ( $\Delta T$ )

**A fázisok standard hőkapacitását** a legegyszerűbben úgy mérhetjük le, ha a kérdéses fázisból 1 mólnyi ismert hőmennyiség bevitelével melegítünk, és mérjük az adott fázis hőmérsékletének növekedését. A hőkapacitás e két mennyiség hányadosából adódik, mint ahogy az a (2.F.3) definícióból következik. Lapozzunk vissza a 2.F.2 ábrához. Mint ahogy a 2.F.8 alfejezetben megmutattuk, a hőkapacitás a 2.F.2.a és a 2.F.2.b ábrák meredekségeinek hányadosából adódik. Ezzel a módszerrel elvileg bármilyen halmazállapotú anyag hőkapacitása mérhető.

**A fázisátalakulások** (olvadás, forrás, illetve szublimáció) **egyensúlyi hőmérsékleteit és standard entalpiaváltozásait** szintén a 2.F.2 ábra alapján mérhetjük. Amennyiben egyenesen fűtünk egy fázist, a fázisátalakuláshoz tartozó hőmérséklet annak a vízszintes szakasznak lesz a hőmérséklete a  $T - t$  koordináta-rendszerben (lásd 2.F.2.b ábra), amelyhez az adott fázisátalakulás (olvadás, forrás, szublimáció) tartozik. Ugyanezen a szakaszon a 2.F.2.a-b ábrák kombinációjából kaphatjuk meg a fázisátalakulást kísérő standard entalpiaváltozást (lásd a 2.F.d ábrán feltüntetett  $\Delta_m H^{\circ}$  érték szerkesztési módszerét).

**A standard entrópia** önmagában mérhetetlen mennyiség. Amennyiben ismert a hőkapacitás hőmérsékletfüggése 0 K és 298 K között, ebből a standard entrópia számítható.



**A fázisátalakulásokat kísérő entrópiaváltozás** önmagában szintén mérhetetlen mennyiség. A (2.F.7.c) és (2.F.8.a) egyenletekkel azonban értéke számítható, miután a fentiek szerint lemértük a fázisátalakulás egyensúlyi hőmérsékletét és az ahhoz tartozó entalpiaváltozást.

**A nem standard állapotú gáz/gőz fázis standard entalpiáját és entrópiáját** nem lehet közvetlenül mérni. Azonban a (2.F.11.e-f) egyenletek segítségével ez a mennyiség a többi ismeretében számítható.

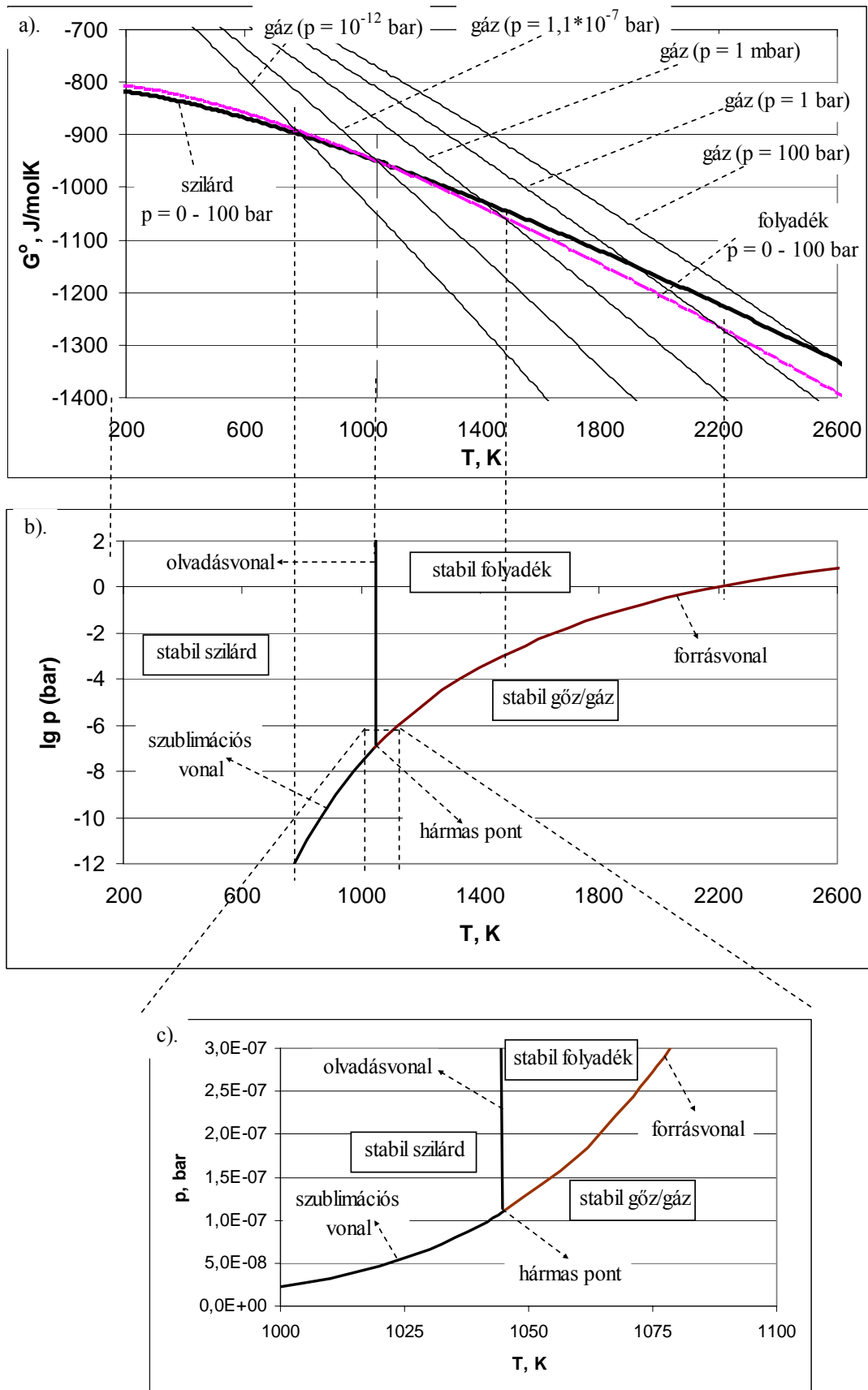
Ezzel lezártuk a 2. fejezetnek azt a részét, ami a standard termodinamikai tulajdonságok, és ezen keresztül a különféle fázisok standard Gibbs energiájának meghatározására irányult. Most az 1.F.9 ábrán bemutatott „számítási kerulőút” második lépésére térünk rá, azaz arra, hogy ezen ismert Gibbs energia értékekből hogyan lehet az egyensúlyi állapotot meghatározni.

### 2.F.15. Az egyensúlyi állapotdiagram szerkesztése

Az egykomponensű rendszerek egyensúlyi viszonyait az ún. állapotdiagramok segítségével lehet a legszemléletesebben bemutatni. Állapotdiagramnak nevezzük az olyan diagramokat, amelyekben egy adott tiszta anyag egyensúlyi állapotai vannak feltüntetve a két független állapotváltozó,  $p$  és  $T$  függvényében. Másképpen az állapotdiagramokat nevezik egykomponensű fázisdiagramoknak is, hiszen az egyensúlyi állapotok valójában egyensúlyi fázisokat jelentenek. A  $\text{CaCl}_2$  állapotdiagramját a 2.F.7.b-c ábrákon mutatjuk be.

Most nézzük meg, hogyan szerkeszthető meg az összevont Gibbs energia diagram (2.F.7.a ábra, vagy röviden csak a) ábra) ismeretében az állapotdiagram (2.F.7.b ábra, vagy röviden csak b) ábra). Ezt megelőzően azonban felhívjuk a figyelmet arra, hogy a b) ábra ún. fél-logaritmikus koordináta-rendszerben van ábrázolva, azért, hogy az  $y$  tengelyen a nyomás 14 nagyságrendnyi változását lehessen bemutatni úgy, hogy az információ minden részlete jól látható legyen. Más szóval a b) ábrán a nyomás 10-es alapú logaritmusát látjuk ( $\lg p$ ). Mikor ennek értéke például „-6”, ez  $10^{-6}$  bar nyomásnak felel meg. Abból a célból, hogy a megszokott, lineáris koordináta-rendszerben is bemutassuk az állapotdiagramot, a b) ábra közepén szaggatott vonallal kijelölt is területet a c) ábrán felnagyítottuk úgy, hogy a c) ábra  $y$  tengelyén egyszerűen a nyomás van feltüntetve. A c) ábrán azért ábrázoljuk csak a b) ábra egy kis részletét, mert ha a b) ábrához hasonlóan 10 nagyságrendnyi  $p$ -változást próbáltunk volna bemutatni, az ábrán gyakorlatilag nem látszana a szublimációs vonal, illetve a forrásvonal nagy része.

Az a) és b) ábrák kapcsolatának elemzését kezdjük az a) ábrán látható, a szilárd (vastag fekete vonal) és a folyékony (vastag szürke vonal) fázisokra vonatkozó standard Gibbs energia görbék elemzésével. Mint az ábrán is jelezve van, e két görbe 0 és 100 bar nyomásintervallumban változatlan, ezért a b) ábra  $y$  tengelyének maximális értéke +2, ami a  $10^2 = 100$  bar-nak felel meg). A két görbe az a) ábrán egy pontban metszi egymást, amit egyensúlyi olvadáspontnak nevezünk. Az egyensúlyi olvadásponton a szilárd és folyékony fázisok heterogén egyensúlyban vannak, hiszen teljesül az (1.F.13.a) egyenlet. A 2.F.2 ábra alapján az egyensúly azt jelenti, hogy ha a rendszer izolált (nem kap és nem ad le hőmennyiséget), akkor tetszőleges arányú szilárd és tetszőleges arányú folyékony fázis akár végtelen ideig is együtt létezhetnek. Az egyensúlyi olvadáspont fentiek alapján 100 bar nyomás alatt független a nyomástól. Az olvadáspont értéke a  $\text{CaCl}_2$  esetében 1045 K. Ezt a metszéspontot egy függőleges szaggatott vonallal levetítjük a b) ábrára. Lévén, hogy a b) ábra  $y$ -tengelyén a nyomás szerepel (100 bar alatt), a b) ábrán az olvadáspont egy függőleges vastag vonal formájában jelenik meg, amit olvadásvonalnak nevezünk. Az olvadásvonal bal oldalán (azaz alacsonyabb  $T$  mellett) a stabil szilárd fázis helyezkedik el, míg jobb oldalán (azaz magasabb  $T$  mellett) a stabil folyadék fázis helyezkedik el. Ez azért van így, mert az a) ábrán a metszésponttól balra (azaz alacsonyabb  $T$  mellett) a szilárd fázis adja az alacsonyabb standard Gibbs energiát, míg a metszésponttól jobbra (azaz magasabb  $T$  mellett) a folyékony fázishoz tartozik az alacsonyabb standard Gibbs energia. A b) ábrán az olvadásvonal az ún. „háromspont” nyomásértékénél megszakad – ennek oka a stabil gőzfázis megjelenése (lásd lent).



2.F.7 ábra. A  $\text{CaCl}_2$  összevont standard Gibbs energia diagramja (a), és állapotdiagramja fél-logaritmikus (b) és lineáris (c) koordinátarendszerben (a számításhoz felhasznált értékek a 2.F.3, 2.F.6-2.F.9 táblázatokban találhatóak)

Most hasonlítsuk össze az a) ábrán a folyadékhoz tartozó standard Gibbs energia értékeket (szürke, vastag vonal) a gázhalmazállapotú anyaghoz tartozó standard Gibbs energia értékekkel (vékony vonalak). Vékony vonalból összesen ötöt rajzoltunk fel ( $p = 10^{-12}$ ,  $1,1 \cdot 10^{-7}$ , 0,001, 1 és 10 bar értékek mellett). Adott  $T$  érték mellett a gáz standard Gibbs energiája annál nagyobb (pozitívabb), minél nagyobb  $p$  értéke. Az ábrán ugyan nem látszik (de sejthető), hogy ez az öt vékony vonal  $T = 0$  K hőmérsékleten egy pontban fut össze, ami a (2.F.11.c) egyenletről következik.

Az elemzést kezdjük a standard nyomáshoz tartozó görbétől ( $p = 1$  bar). Ez a görbe  $T = 2206$  K hőmérsékleten metszi a folyadék görbét. A  $\text{CaCl}_2$  standard forráspontja tehát 2206 K. A forrásponton a folyékony és gőz fázisok heterogén egyensúlyban vannak, hiszen teljesül az (1.F.13.a) egyenlet. A 2.F.2 ábra analógiája alapján az egyensúly azt jelenti, hogy ha a rendszer izolált (nem kap és nem ad le hőmennyiséget), akkor tetszőleges arányú folyékony és tetszőleges arányú, 1 bar nyomású gőz fázis akár végtelen ideig is együtt létezhetnek. Az a) ábráról az is következik, hogy 1 bar nyomáson 2206 K hőmérséklet alatt a  $\text{CaCl}_2$  folyékony állapotban stabil (hiszen a hozzá tartozó standard Gibbs energia a negatívabb), míg 2206 K felett az 1 bar nyomású  $\text{CaCl}_2$  gőz lesz a stabil (hiszen a hozzá tartozó standard Gibbs energia a negatívabb). Ezért ezt a metszéspontot levetítjük a b) ábrára, és a  $\lg p = 0$  (azaz  $p = 1$  bar) értéknél kijelölünk egy pontot. Ugyanezt megismételve több nyomásértéken, e pontok a b) ábrán egy görbévé állnak össze, amit forrásvonalnak nevezünk. E görbe mentén játszódik le ugyanis a folyadék forrása és folyamatos gőzzé alakulása. A görbétől jobbra és lejjebb (azaz magasabb  $T$  és alacsonyabb  $p$  értékeknél) a gőzfázis lesz a stabil fázis, míg e görbétől balra és feljebb (azaz alacsonyabb  $T$  és magasabb  $p$  értékeknél) a folyékony fázis lesz a stabil fázis.

Az a) és b) ábrákon a forrásvonal három pontjához látunk vetítő vonalakat: a fent részletezett  $p = 1$  bar érték mellett a 1 mbar (0,001 bar) nyomás és az  $1,1 \cdot 10^{-7}$  bar nyomás értékek mellett (a 100 bar nyomáshoz tartozó metszéspont sajnos lelóg az ábráról, értéke egyébként 3690 K). Mint az a) ábrán láthatjuk, a  $p = 1,1 \cdot 10^{-7}$  bar nyomás a  $\text{CaCl}_2$  esetében egy nagyon sajátos szituációhoz tartozik: ezen a nyomáson ugyanis egy pontban ( $T = 1045$  K-en) metszi egymást a szilárd, a folyadék és a gáz halmazállapotú fázisokhoz tartozó standard Gibbs energia hőmérsékletfüggését leíró három görbe. Fentiek alapján ez azt jelenti, hogy  $T = 1045$  K-en és  $p = 1,1 \cdot 10^{-7}$  bar nyomáson a szilárd, a folyadék és a gőz fázisok heterogén egyensúlyban vannak, hiszen teljesül az (1.F.13.a) egyenlet. A 2.F.2 ábra analógiája alapján az egyensúly azt jelenti, hogy ha a rendszer izolált (nem kap és nem ad le hőmennyiséget), akkor tetszőleges arányú szilárd, tetszőleges arányú folyékony és tetszőleges arányú,  $1,1 \cdot 10^{-7}$  bar nyomású gőz fázis akár végtelen ideig is együtt létezhetnek. Ezért ezt a pontot „háromspont”-nak nevezzük, és külön feltüntetjük a b) és c) ábrákon. Az  $i$  komponens háromspontjához tartozó nyomást és hőmérsékletet a  $p_{t,i}^o$  és  $T_{t,i}^o$  jelekkel jelöljük, ahol „t” az angol „triple” = hármas szó első betűje.

Vegyük észre, hogy a háromspont hőmérséklete megegyezik az olvadásponttal ( $T_{t,i}^o = T_{m,i}^o$ ).

Amennyiben a nyomás nagyobb, mint a háromsponti nyomás, a gőzfázishoz tartozó  $G^o$  görbe az a) ábrán az olvadáspont feletti hőmérsékleteken metszi mind a szilárd, mind a folyékony fázisokhoz tartozó  $G^o$  görbéket, külön-külön. Lévén, hogy az olvadáspont felett a folyékony fázis stabilabb a szilárd fázisnál, ezért a gőz-szilárd metszéspontokat az a) ábrán nem vettük figyelembe, hiszen azok az egyébként sem stabil szilárd fázis átalakulásához tartoznak, és így az egyensúlyi fázisdiagramon nem jutnak szerephez. Amennyiben a nyomás kisebb, mint a háromsponthoz tartozó nyomás, a helyzet megfordul. Ekkor a gőzfázishoz tartozó  $G^o$  görbe az a) ábrán az olvadáspont alatti hőmérsékleteken metszi mind a szilárd, mind a folyékony fázisokhoz tartozó  $G^o$  görbéket, külön-külön. Lévén, hogy az olvadáspont alatt a szilárd fázis stabilabb a folyékony fázisnál, ezért ebben a tartományban a gőz-folyadék metszéspontokat az a) ábrán nem fogjuk figyelembe venni, hiszen azok az egyébként sem stabil folyékony fázis átalakulásához tartoznak, és így az egyensúlyi fázisdiagramon nem jutnak szerephez.

Vizsgáljunk meg most egy, a háromsponti nyomás alatti nyomásértéket, pl. a  $p = 10^{-12}$  bar nyomást. Az a) ábrán az ilyen nyomású gázhoz tartozó  $G^o$  görbe  $T = 774$  K-en metszi a szilárd fázis  $G^o$  görbét. Ez azt jelenti, hogy  $p = 10^{-12}$  bar nyomás mellett  $T = 774$  K-en a szilárd  $\text{CaCl}_2$  szublimál, azaz fokozatosan átalakul szilárd halmazállapotú anyagból gőz halmazállapotú anyaggá. Ezen a ponton tehát a szilárd és a gőz fázisok heterogén egyensúlyban vannak, hiszen teljesül az (1.F.13.a) egyenlet. A 2.F.2 ábra analógiája alapján az egyensúly azt jelenti, hogy ha a rendszer izolált (nem kap és nem ad le

hőmennyiséget), akkor tetszőleges arányú szilárd és tetszőleges arányú,  $10^{-12}$  bar nyomású gőz fázis akár végtelen ideig is együtt létezhetnek. Az a) ábráról az is következik, hogy  $10^{-12}$  bar nyomáson 774 K hőmérséklet alatt a  $\text{CaCl}_2$  szilárd halmazállapotban stabil (hiszen a hozzá tartozó standard Gibbs energia a negatívabb), míg 774 K felett a  $10^{-12}$  bar nyomású  $\text{CaCl}_2$  gőz lesz a stabil (hiszen a hozzá tartozó standard Gibbs energia a negatívabb). Ezért ezt a metszéspontot levetítjük a b) ábrára, és a  $\lg p = -12$  (azaz  $p = 10^{-12}$  bar) értéknél kijelölünk egy pontot. Ugyanezt megismételve több nyomásértéken, e pontok a b) ábrán egy, a hármaspontból induló görbévé állnak össze, amely görbét szublimációs vonalnak nevezünk. E görbe mentén játszódik le ugyanis a szilárd szublimációja és gőzzé alakulása. A görbétől jobbra és lejjebb (azaz magasabb  $T$  és alacsonyabb  $p$  értékeknél) a gőzfázis lesz a stabil fázis, míg e görbétől balra és feljebb (azaz alacsonyabb  $T$  és magasabb  $p$  értékeknél) a szilárd fázis lesz a stabil.

Ezzel a b) ábra minden részletét elmagyaráztuk az a) ábrán felrajzolt standard Gibbs energia függvények segítségével. Ez tehát azt jelenti, hogy az állapotdiagram (vagy más néven egykomponensű fázisdiagram) a  $G^\circ \rightarrow \min$  és  $G_{i(\alpha)} = G_{i(\beta)}$  feltételek segítségével bármely egykomponensű (elem, vagy vegyület) rendszerre kiszámítható, amennyiben az adott komponensre ismertek a (2.F.11.a-d) egyenletekben szereplő fizikai tulajdonságok (standard entalpia, entrópia, átlagos hőkapacitások és a fázisátalakulásokhoz tartozó standard hőmérséklet, illetve entalpiaváltozás értékei). Ezzel valójában az 1.F.9 ábrán bemutatott „kerülőút” algoritmust valósítottuk meg a lehető legegyszerűbb (egykomponensű) példán, azaz termodinamikai úton állítottuk elő az egyensúlyi állapotot az állapothatározók ( $p$ ,  $T$  és a komponens anyagi minősége) függvényében.

## 2.F.16. A kritikus állapot (a gőz és gáz közötti különbség)

Felmerülhet a kérdés, hogy hová tart a 2.F.7.b-c ábrákon bemutatott állapotdiagram három egyensúlyi vonala? Erre a kérdésre a válasz csak részben egyszerű.

A szublimációs vonal például a (0, 0) pontba tart, vagy ha úgy tetszik, a ( $T = 0$  K,  $p = 0$ ) bar pontból indul és a hármaspontban ér véget. Az olvadásvonal a hármaspontból indul függőlegesen felfelé, és gyakorlatilag a végtelenbe emelkedik, amit persze (a végtelenben) még senki nem ellenőrzött le kísérletileg. Más kérdés, hogy 100 bar nyomás felett az olvadásvonal a függőlegestől balra, vagy jobbra némileg eltér (lásd MSc szint). A forrásvonal szintén a hármaspontból indul, és egyre növekvő  $T$  mellett egyre növekvő  $p$  értékek felé emelkedik – de biztosan nem a végtelenbe, hanem csak egy különleges pontig, amit kritikus pontnak nevezünk. A kritikus pont koordinátái egy adott  $i$  komponensre:  $T_{cr,i}^\circ$  és  $p_{cr,i}^\circ$ , ahol „cr” a „critical” = kritikus angol szóból származik. Nézzük meg részletesebben, milyen fizikai történések állnak a kritikus pont megjelenése mögött, és mi van azután?

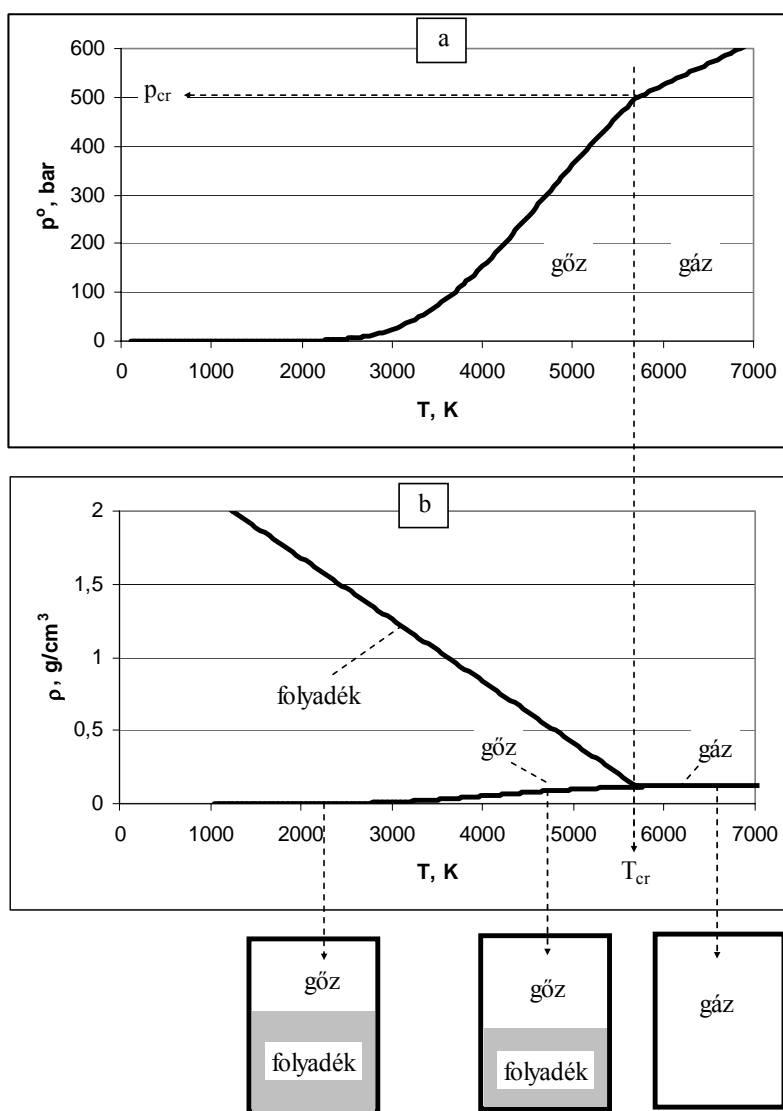
Ehhez a 2.F.8.b ábrán bemutatjuk, a folyékony és gőz halmazállapotú  $\text{CaCl}_2$  sűrűségének hőmérsékletfüggését. A folyékony  $\text{CaCl}_2$  sűrűségét a kísérleti értékek extrapolációjával a következő egyszerű képlettel írhatjuk le:  $\rho_{\text{CaCl}_2(l)} = 2,5261 - 0,0004225 \cdot T$  ( $\text{g/cm}^3$ ). A gőz sűrűségét úgy kapjuk, hogy az (1.F.5) egyenletet behelyettesítjük az (1.F.4.a) egyenletbe, és kifejezzük onnan a gőz sűrűségét:

$$\rho_{i(g)} = \frac{M_i \cdot p_i^\circ}{R \cdot T} \quad (1.F.4.b)$$

ahol  $p_i^\circ$  a tiszta  $i$  komponens feletti egyensúlyi gőznyomás, ami a (2.F.7.b-c) ábrák szublimáció és forrásvonala mentén olvasható le az állapotdiagramról. A  $\text{CaCl}_2$ -ra a gőznyomás hőmérsékletfüggését a 2.F.8.a ábrán mutatom be.

Most gondolatban végezzük el a következő kísérletet (lásd a 2.F.8 ábra alján a három sematikus ábrát). Vegyünk egy vastag falú edényt, amely a nagy belső nyomást is képes elviselni, és amelynek hőtágulása elhanyagolható, azaz belső térfogata közel állandó. Töltsük félig  $\text{CaCl}_2$ -dal, teremtünk felette vákuumot, és zárjuk le. Kezdjük el fokozatosan melegíteni a rendszert, és az olvadáspont felett folyamatosan mérjük a folyadék és a gőz sűrűségét, a nyomást és a folyadékszintet. Azt tapasztaljuk, hogy a hőmérséklet növelésével egyrészt fokozatosan csökken a folyadék sűrűsége, másrészt fokozatosan

csökken a folyadékszint, harmadrészt fokozatosan növekszik a nyomás, és ezzel párhuzamosan a gőz sűrűsége. A folyadékszint azért csökken, mert a növekvő hőmérséklethez a 2.F.7.b-c állapotdiagramok szerint egyre növekvő egyensúlyi gőznyomás tartozik, amit a folyadék fokozatos elpárolgatásával jön létre, hiszen ezzel párhuzamosan fokozatosan növekszik a gőz anyagmennyisége a gyakorlatilag konstans térfogatú gőztérben. A nyomás növekedésével az (1.F.4.b) egyenletnek megfelelően fokozatosan növekszik a gőz sűrűsége is. Mint ahogy a 2.F.8.b ábrán láthatjuk, létezik egy olyan kritikus hőmérséklet, amely mellett olyan egyensúlyi gőznyomás alakul ki a rendszerben, ami egyforma sűrűséget biztosít a gőz- és folyékony fázisoknak.



2.F.8 ábra. A folyékony  $\text{CaCl}_2$  gőznyomása (a), illetve a folyékony és gőz állapotú  $\text{CaCl}_2$  sűrűsége (b) a hőmérséklet függvényében (a számításhoz felhasznált értékek a 2.F.3, 2.F.6-2.F.9 táblázatokban találhatóak – lásd még szöveg)

Most pedig próbáljunk válaszolni a következő találós kérdésre. Adva van két fázis, az egyik folyadék, a másik gőz állapotú. E két fázisban ugyanaz az egy komponens van jelen. Vajon mi történik, ha a két fázis sűrűsége azonosra válik? De kérdezhetnénk azt is, hogy vajon két különböző fázis lesz-e stabil fázishatárral azután is, hogy a kémiailag azonos molekulákból álló két fázisban a molekulák távolsága azonosra válik?? A válaszhoz emlékezzünk vissza az 1.F.1 ábrákra, és arra, hogy milyen alapon tettünk különbséget a folyékony és gáz halmazállapotú fázisok között. A fő különbség a két fázis között abban volt, hogy normál esetben a folyadék sűrűsége több nagyságrenddel nagyobb, mint a gázé, és ezért

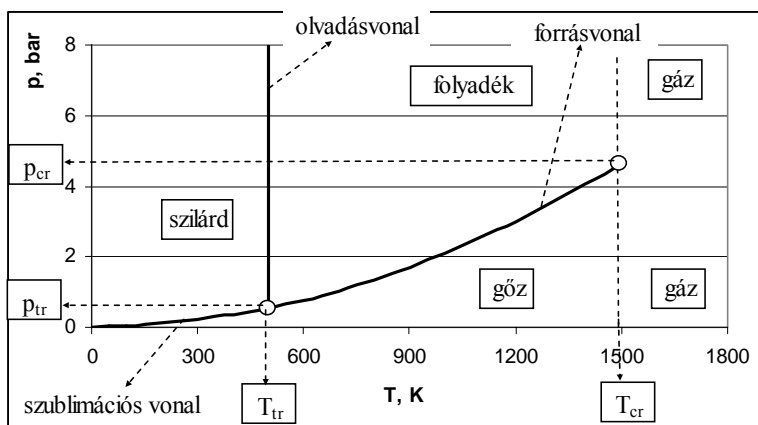
a folyadékban a molekulák közel vannak egymáshoz, aminek köszönhetően erős kohéziós energia tartja össze a molekulákat. Ezzel szemben, az alacsony sűrűségű gázban a molekulák távol vannak egymástól, következésképpen az összetartó kohéziós energia gyakorlatilag nullára esik. A kohéziós energia erőssége tehát a molekulák távolságától, azaz a sűrűségtől függ. Ebből nyilvánvalóan következik, hogy olyan körülmények között, amikor a gőz és folyadék sűrűsége azonossá válik, azonossá válik az egyforma molekulákat összetartó kohéziós energia is, és emiatt azonossá válik a két fázis minden egyéb tulajdonsága. Emiatt a két fázist elválasztó határfelület eltűnik és a két fázis eggyé válik. Mint a 2.F.8 ábrán látjuk, ez egy adott anyagra egy adott kritikus hőmérsékleten ( $T_{cr}$ ) és a hozzá tartozó kritikus nyomáson ( $p_{cr}$ ) következik be.

A kritikus hőmérséklet felett tehát már egy egyesített fázist kapunk, amit gáz-nak nevezünk. A hőmérséklet további növelésével az állandó térfogatban már nem változik az anyagmennyiség, ezért, az (1.F.4.a) egyenletnek megfelelően a gáznyomás egyenesen arányos lesz a hőmérséklettel (lásd 2.F.8.a ábra utolsó szakasza), míg az (1.F.4.b) egyenlet szerint a gáz sűrűsége függetlenné válik a hőmérséklettől (lásd 2.F.8.b ábra utolsó szakasza).

Végeredményben meg kell jegyeznünk, hogy a 2.F.8 ábrán a  $\text{CaCl}_2$ -ra talált kritikus hőmérséklet (5700 K) és nyomás (500 bar) csak erősen közelítő értékeként fogadhatóak el. Ennek oka az, hogy a fent levezetett egyenletek maximum 100 bar nyomásig érvényesek, e nyomás felett a 2.F.8 ábra szerkesztéséhez használt egyenleteinkből számolt értékek egyre távolabb kerülnek a valóságos értékektől. Ez azonban nem érinti a levezetés lényegét, azaz azt, hogy egy zárt rendszerben növelve a hőmérsékletet (és ezzel a nyomást) létezik egy olyan kritikus hőmérséklet (és hozzá tartozó kritikus nyomás), amely mellett a gőz és a folyadék sűrűsége azonossá válik és ezért a két fázis közötti különbség megszűnik, azaz a két fázis egy gáz fázissá egyesül. A 2.F.8 ábrát tehát tekinthetjük minőségileg helyes ábrának.

### 2.F.17. Az állapotdiagramok analízise és a fázisszabály alkalmazása

A 2.F.7.b-c és a 2.F.8 ábrák alapján a 2.F.9 ábrán egy olyan sematikus állapotdiagramot mutatunk be, amelyen minden lényeges információ szerepel, beleértve a kritikus pont koordinátáit is. A 2.F.9 típusú állapotdiagramok mérnöki használata nagyon egyszerű. Adott  $p$ - $T$  értékpár az állapotdiagramon egy pontnak felel meg, amit „munkapont”-nak nevezünk. Amennyiben ez a munkapont egy adott területre esik (amit a diagramon „szilárd”, „folyadék”, „gőz”, vagy „gáz” feliratokkal jelöltünk), az adott komponens egyetlen fázis formájában lesz egyensúlyban. Amennyiben ez a munkapont egy vonalra esik (amit „szublimációs vonal”, „olvadásvonal” és „forrásvonal” feliratokkal jelölünk), az adott komponens két, egymással egyensúlyban lévő fázis formájában lesz egyensúlyban (az egyensúlyi fázisok az adott vonal két oldalán olvashatóak le). Amennyiben ez a munkapont a hármasontra esik, a szilárd, folyékony és gőz fázisok egymással egyensúlyban lesznek.



2.F.9. ábra. Egy sematikus állapotdiagram a hármasontra és a kritikus pont koordinátáinak feltüntetésével

Tegyük fel, hogy a 2.F.9 ábrának megfelelő komponens hőmérsékletét 1200 K-re, míg nyomását 1 bar-ra állítjuk be. A 2.F.9 ábráról rögtön megállapítható, hogy az adott komponens gőz halmazállapotú

lesz. Az ábráról az is látszik, hogy mit kell tennünk, ha ebből a gőzből folyadékot szeretnénk kiválasztani. Ehhez a  $T$ - $p$  paramétereket úgy kell megváltoztatni, hogy a munkapont a „gőz” területből a „folyadék” területre kerüljön át. Ehhez tetszésünk szerint csökkenthetjük a hőmérsékletet, vagy/és növelhetjük a komponens gőznyomását (utóbbit vagy úgy, hogy megnöveljük a gőz anyagmennyiségét, vagy úgy, hogy összenyomjuk, azaz lecsökkentjük a rendelkezésére álló térfogatot). Ha pl. állandó, 1200 K-en tartjuk a hőmérsékletet, a 2.F.9 ábra alapján a nyomást kb. 3 bar fölé kell emelni ahhoz, hogy a gőzből folyadékcseppek váljanak ki.

Nézzük meg most, hogy mi történik akkor, ha a beállított hőmérséklet 1700 K, míg a nyomás 1 bar. Mint a 2.F.9 ábráról látszik, ez a hőmérséklet a kritikus hőmérséklet felett van, ezért az adott komponens gáz (és nem gőz) állapotú lesz. Fizikailag persze a gőz és a gáz között nem lehet különbséget tenni. Minőségi különbség van viszont a gőz és a gáz állapotokban rejlő potenciális lehetőségek között. Mint ahogy fent láttuk, a gőzöket összenyomva belőlük folyadékcspepeket kaphatunk állandó hőmérsékleten is. Ha azonban a gázt próbáljuk állandó hőmérsékleten összenyomni, abból folyadék soha nem fog kiválni. Ehhez a hőmérsékletét a kritikus hőmérséklet alá kell csökkenteni, azaz előbb gőz állapotúvá kell alakítani.

Most nézzük meg, hogyan működik az 1.F.10 fejezetben ismertetett Gibbs féle fázisszabály a 2.F.9 ábrán bemutatott állapotdiagramra. Kezdjük azzal, hogy az (1.F.14.a) egyenlet segítségével állapítsuk meg, hogy egy egykomponensű rendszerben maximum hány fázis lehet egyensúlyban. A képlet szerint  $F_{\max} = 2 + K = 2 + 1 = 3$ . Valóban, a 2.F.9 ábrán látunk egy hármaspontot, ami három fázis egyensúlyának felel meg. Nem látunk azonban olyan pontot, ami háromnál több fázis egyensúlyát jelentené. Most tegyük fel, hogy munkapontunk éppen a hármaspontra esik, ahol  $F = 3$ . Ekkor az (1.F.14.b) egyenlet alapján a szabadsági fok:  $Sz = F_{\max} - F = 3 - 3 = 0$ . A hármaspontban tehát nincs olyan állapothatározó, amelyet szabadon megváltoztathatnánk anélkül, hogy a rendszerben minőségi változás következne be (lásd a szabadsági fok definícióját az 1.F.10 alfejezetben). Valóban, ha  $T_{tr}$  értékéhez képest egy kicsit is megváltoztatom a hőmérsékletet, hiába változtatom a másik független állapothatározót, a nyomást akárhogyan, nem találok olyan munkapontot, ami ugyanezen három fázis egyensúlyának felelne meg. Ugyanez fordítva is igaz: ha  $p_{tr}$  értékéhez képest egy kicsit is megváltoztatom a nyomást, hiába változtatom a másik független állapothatározót, a hőmérsékletet akárhogyan, nem találok olyan munkapontot, ami ugyanezen három fázis egyensúlyának felelne meg.

Most tegyük fel, hogy a munkapont az egyik egyensúlyi vonalra, például a forrásvonalra esik. Ekkor két fázis van egyensúlyban (a folyadék és a gőz), azaz  $F = 2$ . A szabadsági fok száma tehát az (1.F.14.b) egyenletből:  $Sz = 3 - 2 = 1$ . Van tehát egy szabadon választható állapothatározónk, amelynek értéke (bizonyos határok között, nevezetesen a kritikus pont és a hármaspont között) szabadon megváltoztatható anélkül, hogy a rendszerben minőségi változás következne be. Válasszuk ki például a hőmérsékletet, és értékét növeljük meg tetszőleges  $\Delta T$ -vel (de úgy, hogy a hőmérséklet a kritikus hőmérséklet alatt maradjon). A 2.F.9 ábra szerint ekkor a forrásvonalról óhatatlanul a gőz területre kerül a munkapontunk. A másik állapothatározó (a nyomás) azonban megváltoztatható úgy, hogy a munkapont visszakerüljön a forrásvonal egy másik pontjára, és ezzel visszaálljon az a minőségi állapot, miszerint a rendszerben a folyékony és gőz fázisok egyensúlyban vannak. Ahhoz, hogy ez megtörténjen, valamely konkrét  $\Delta p$ -vel kell megnövelnünk a nyomást. Az alkalmazandó  $\Delta p$  értéke az adott anyagi rendszer állapotdiagramjától és az eredetileg tetszőleges  $\Delta T$ -től függ. Ugyanezt meg is fordíthatjuk. Tekinthetjük szabad paraméternek a nyomást, és tetszőleges  $\Delta p$ -vel megváltoztathatjuk azt (de úgy, hogy a nyomás a kritikus nyomás és a hármasponti nyomás között maradjon). Azonban ahhoz, hogy a rendszerben megmaradjon az eredeti állapot, a hőmérsékletet kell előre kódolt módon valamely  $\Delta T$  értékkel megváltoztatnunk. A két állapothatározó közül tehát csak az egyik szabadon változtatható, a másik értékét az anyagi rendszer (a konkrét állapotdiagram) függvényében kell beállítanunk.

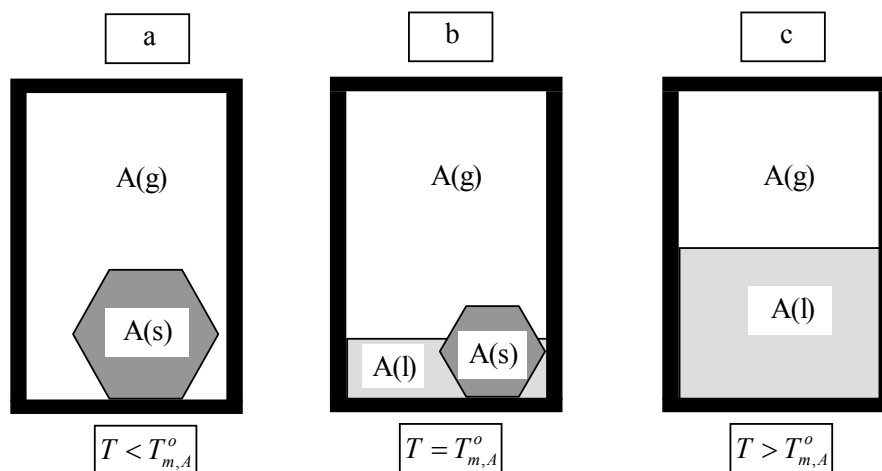
Végül tegyük fel, hogy a munkapont valamely egyfázisú területre esik, pl. a „folyadék” tartományba ( $F = 1$ ). Ekkor az (1.F.14.b) egyenletből a szabadsági fok értéke:  $Sz = 3 - 1 = 2$ . Tehát mind a két rendelkezésre álló állapothatározó értéke szabadon változtatható (bizonyos határokon belül), miközben a rendszerben még mindig ugyanaz az egyensúlyi állapot marad meg: a teljes anyagmennyiség egyetlen folyékony fázisban lesz. A „bizonyos határokon belül” ebben az esetben azt jelenti, hogy a munkapontnak az olvadásvonal, a forrásvonal, és a kritikus pontból húzott függőleges szaggatott egyenes vonal közötti tartományban kell maradnia.

Végeredményben megállapíthatjuk, hogy az 1.F.10 alfejezetben bemutatott fázisszabály valóban alkalmas az egykomponensű rendszerek egyensúlyi viszonyainak értelmezésére.

A 2.F.9 ábrán bemutatott állapotdiagramhoz hasonló állapotdiagramok nagyszámú egykomponensű rendszerre meghatározásra kerültek részben mérésekkel, részben a fenti számításokhoz hasonló módon. Ezeket a diagramokat kézikönyvekben és számítógépes adatbázisokban érhetjük el. Ha egy adott komponensnek ismert az állapotdiagramja, annak segítségével lehetővé válik különböző anyagtechnológiák tudatos mérnöki tervezése. Az állapotdiagramról ugyanis fentiek szerint azonnal leolvasható, hogy egy adott komponens adott  $p$ - $T$  értékek mellett milyen egyensúlyi állapotban van. Megfordítva: ha a feladat az, hogy egy adott komponens valamely nekünk tetsző állapotban legyen, az állapotdiagramról leolvashatóak azon  $p$ - $T$  értékpár-intervallumok, amelyek mellett ez a feltétel teljesül.

### 2.F.18. Az egyensúlyi gőznyomás számítása

Mint ahogy a 2.F.9 ábrán bemutatott állapotdiagramról következik, az egykomponensű szilárd és folyékony fázisok adott nyomáson egyensúlyban vannak az ugyanazon anyagból álló gőzzel (gázzal). A viszonyokat a 2.F.10 ábrákon mutatom be. Nyilvánvaló, hogy a 2.F.10 ábrán bemutatott három lehetőség abból a szempontból azonos, hogy mindhárom esetben egy (esetleg két) kondenzált<sup>15</sup> fázissal tart egyensúlyt egy gőz fázis. Ebben az alfejezetben egy olyan képletet fogunk levezetni, amely az egykomponensű kondenzált fázis feletti egyensúlyi gőznyomás értékének számítására alkalmas.



2.F.10 ábra. Egykomponensű szilárd-gőz (a), szilárd-folyadék-gőz (b) és folyadék-gőz (c) egyensúlyi rendszer sematikus rajza

Mielőtt a levezetésre térnénk, értelmezzük, hogy mit értünk egyensúlyi gőznyomás alatt. Ehhez képzeljük el, hogy a 2.F.8 ábrákon bemutatott módon valamennyi tiszta A kondenzált fázist helyezünk egy edénybe, azt lezárjuk, és a rendszerből eltávolítjuk a levegőt, azaz vákuumot hozunk létre. Ezután a zárt rendszert adott, konstans hőmérsékleten magára hagyjuk, és mérjük a kondenzált fázis feletti gáztérben a gázhalmazállapotú A anyag nyomását. Kezdetben, a vákuum kialakítása után ez a nyomás nyilvánvalóan nulla. Később azonban azt tapasztaljuk, hogy a rendszerben a nyomás fokozatosan nő, aminek egyetlen oka a kondenzált A fázis párolgása (szublimációja). A nyomás növekedése azonban csak egy bizonyos egyensúlyi értékig tart, ami csak az A anyag anyagi minőségének és a hőmérsékletnek a függvénye. Ezt az egyensúlyi nyomás „a tiszta A anyag egyensúlyi gőznyomása”. Az egyensúlyi gőznyomás értéke a 2.F.9 állapotdiagram nyomás-tengelyéről olvasható le, az ún. „szublimációs vonal” és a „forrásvonal” mentén. Vezessük le e vonalak, azaz az egyensúlyi gőznyomás egyenletét.

<sup>15</sup> „Kondenzált” fázis alatt szilárd, vagy folyékony halmazállapotú anyagot értünk. „Fluid” fázis alatt folyékony, vagy gőz (gáz) halmazállapotú fázist értünk.



Először vizsgáljuk meg a 2.F.10.c esetet, amikor tiszta A folyadék tart egyensúlyt a tiszta A gőzzel. Az egyensúly feltétele az (1.F.13.a) általános képlettel azonos:  $G_{A(\alpha)} = G_{A(\beta)}$ , ami minden heterogén rendszerre érvényes. Esetünkben az  $\alpha$  fázis folyadék, míg a  $\beta$  fázis gőz (gáz) halmazállapotú, ezért az egyensúly feltétele konkrétan:  $G_{A(l)} = G_{A(g)}$ . Adott  $T$  hőmérsékleten és  $p = p_A^o < 100$  bar nyomáson, figyelembe véve, hogy mindkét fázis egykomponensű, illetve, hogy a folyadékok Gibbs energiája ilyen nyomás-tartományban független a nyomástól, ez a képlet a következőképpen írható újra:

$$G_{A(l,T)}^o = G_{A(g,T)}^o + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_A^o}{p^o}\right) \quad (\text{ha } T \geq T_{m,A}^o) \quad (2.F.13.a)$$

A (2.F.13.a) képletben a bal oldali tag a (2.F.11.b) egyenlet jobb oldalával egyezik meg (összevonva a csak T-függő tagokat), míg a (2.F.13.a) egyenlet jobb oldala a (2.F.11.c) egyenlet jobb oldalával egyezik meg (szintén összevonva a csak T-függő tagokat), azzal a különbséggel, hogy „p” helyett  $p_A^o$ -t írtunk, hiszen a rendszerben a teljes gáznyomás a tiszta A anyag párolgásából, azaz egyensúlyi gőznyomásából származik. A keresett egyensúlyi gőznyomás a (2.F.13.a) képletből a következőképpen fejezhető ki:

$$p_A^o = p^o \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_v G_{A(T)}^o}{R \cdot T}\right) \quad (\text{ha } T \geq T_{m,A}^o) \quad (2.F.13.b)$$

ahol  $\Delta_v G_{A(T)}^o$  a tiszta A anyag párolgását kísérő Gibbs energia változás értéke T hőmérsékleten, melyet a (2.F.5.b) egyenlettel analóg módon definiálhatunk:

$$\Delta_v G_{A(T)}^o \equiv G_{A(g,T)}^o - G_{A(l,T)}^o \quad (2.F.13.c)$$

Mint ahogy azt a 2.F.13 alfejezetben meghatároztuk:  $\Delta_v G_{CaCl_2(1150K)}^o \equiv G_{CaCl_2(g,1150K)}^o - G_{CaCl_2(l,1150K)}^o = -849,3 - (-974,3) = 125,0$  kJ/mol. Behelyettesítve ezt az értéket (és a  $T = 1150$  K, illetve a  $p^o = 1$  bar értékeket) a (2.F.13.b) egyenletbe, a folyékony  $CaCl_2$  feletti egyensúlyi gőznyomásra a következő értéket kapjuk:  $p_{CaCl_2(1150K)}^o = 2,10 \cdot 10^{-6}$  bar = 2,10  $\mu$ bar. Ezt a pontot szemre beazonosíthatjuk a 2.F.7.b ábra forrásvonalán (a  $\lg p = -5,68$  értéket látjuk  $T = 1150$  K értéken).

A (2.F.12.b) egyenlet az olvadásponton, vagy a fölötti hőmérsékleten használható. Alacsonyabb hőmérsékleten a folyékony A helyett szilárd A lesz a rendszerben (lásd 2.F.10.a ábra). Ekkor analóg levezetéssel a (2.F.13.b) egyenlet helyett a következő egyenletet kapjuk:

$$p_A^o = p^o \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_s G_{A(T)}^o}{R \cdot T}\right) \quad (\text{ha } T \leq T_{m,A}^o) \quad (2.F.13.d)$$

ahol  $\Delta_s G_{A(T)}^o$  a tiszta A anyag szublimációját kísérő Gibbs energia változás értéke T hőmérsékleten, melyet a (2.F.5.c) egyenlettel analóg módon definiálhatunk:

$$\Delta_s G_{A(T)}^o \equiv G_{A(g,T)}^o - G_{A(s,T)}^o \quad (2.F.13.e)$$

A fenti képletekkel kiszámolt egyensúlyi gőznyomás nemcsak akkor jön létre egy kondenzált fázis felett, ha a gáztérben vákuumot hozunk létre, hanem ettől gyakorlatilag függetlenül, azaz akkor is, ha a rendszerből nem távolítjuk el a levegőt. Ebben az esetben azonban figyelembe kell vennünk a levegő molekuláinak és a párolgó (szublimáló) anyag molekuláinak kölcsönhatását. Amennyiben a levegő

„inert” gázként viselkedik (azaz nem lép reakcióba az A anyaggal annak se kondenzált, se gőz halmazállapotában), a fenti számítások közelítőleg érvényben maradnak levegő jelenlétében is.

Amikor a 2.F.10.c ábrán bemutatott elrendezésben  $p$  nyomású levegőt, vagy inert gázt hagyunk a rendszerben, a hőmérséklet függvényében két dolog történhet:

- alacsony hőmérsékleten, amikor az egyensúlyi gőznyomás kisebb, mint az inert gáz nyomása (azaz  $p_A^o < p$ ), a folyadék csak a folyadék/gáz határfelületről fog párologni,
- magasabb hőmérsékleten, amikor az egyensúlyi gőznyomás nagyobb, mint az inert gáz nyomása (azaz  $p_A^o > p$ ), a folyadék nemcsak a felületéről fog párologni, hanem emellett annak térfogatában (vagy az edény falán) buborékok is keletkeznek, azaz beindul a forrás.

Fentiek szerint tehát egy A folyadék forráspontja azzal a hőmérséklettel egyenlő, ami ahhoz szükséges, hogy az A folyadék feletti egyensúlyi gőznyomás egyenlővé váljon a külső nyomással ( $p_A^o = p$ ). A forráspont tehát a külső nyomás növelésével növekszik - értéke leolvasható a 2.F.9 állapotdiagram x-tengelyéről, ha az y tengelyen az inert gáz nyomását mérjük fel. A forráspontra azonban egyszerű számítási képletet nem lehet levezetni, mivel  $\Delta_v G_{A(T)}^o$  és  $\Delta_s G_{A(T)}^o$  függvények hőmérsékletfüggése túlságosan bonyolult (lásd a (2.F.11) egyenleteket).

Az egyensúlyi gőznyomásnak többek között a vákuumtechnikában van gyakorlati szerepe. Mióta vákuumszivattyúkkal vannak felszerelve laboratóriumaink, természetessé vált, hogy szinte mindent nagyvákuumban akarunk mérni, elkerülendő a minta szennyeződését. Mielőtt azonban ezt megtesszük, érdemes összehasonlítani az eltervezett vákuumszintet a vizsgálandó anyag egyensúlyi gőznyomásával. Ha ugyanis a vákuum maradék nyomása kisebb, mint a vizsgálandó minta egyensúlyi gőznyomása, akkor a megkívánt vákuumszint elérése előtt a teljes mintát kiszivattyúzzuk a rendszerből a gőzfázison keresztül, miközben ráadásul azon idegeskedünk, hogy milyen lassan áll be a vákuum (mert hogy a vákuumszivattyú nemcsak a levegőt, hanem párologó mintánkat is szivattyúzza). Mikor aztán a vákuum végre beáll a megkívánt szintre, a mintánk „eltűnik” és a mérés megghiúsul. Ebből az következik, hogy mint minden eszközt, a vákuum-szivattyút is ésszel kell használni, pl. a (2.F.13.b-e) egyenletekkel elvégzett előzetes számítások eredményének ismeretében.

A vákuumszivattyú kontra gőznyomás problematikájának van egy másik vetülete is. Mint fent láttuk, minden anyag felett véges (nem nulla) a gőznyomás, ha  $T > 0$  K. Ebből az következik, hogy a vákuumszivattyú különböző szerelvényei egy adott gőznyomást fognak adni a rendszerben, amit a vákuumszivattyú képtelen lesz legyőzni - hacsak nem úgy, hogy lyukasra szívja a szerelvényeket. A technológiailag elérhető vákuumszintnek tehát az anyagok egyensúlyi gőznyomása elvi korlátot állít. Ez a korlát persze nem érzékelhető szobahőmérsékleten, ahol a szilárd fémek feletti gőznyomás sokkal kisebb, mint a vákuumszivattyúk mai lehetőségei. Ha azonban a vákuumrendszer belsejébe vízgőzt tartalmazó levegő kerül, amiből a víz a vákuum-rendszer belső falára kondenzál, akkor a vákuumszivattyú egészen addig nem lesz képes a víz egyensúlyi gőznyomása alatti vákuumot produkálni, amíg a gőzfázison keresztül el nem távolítja a rendszerből az összes vizet (és egyéb szennyezőt). Ezért a nagyvákuum-rendszerek működtetése különös odafigyelést igényel.

### 2.F.19. Kérdések, feladatok

- Definiálja az anyag standard állapotát!
- Ismeretes, hogy a nemesgázok (köztük a xenon – Xe) egyatomos, gáz halmazállapotban a legstabilabbak standard körülmények között. Vajon pozitív, negatív, vagy zérus lesz a Xe következő állapotainak standard entalpiája: Xe(g), Xe<sub>2</sub>(g), Xe(l), Xe(s) ?
- A 2.F.1 táblázat adatainak felhasználásával állapítsa meg, hogy milyen standard entalpiaváltozás kíséri azt a folyamatot, amikor 1 mol, gőz halmazállapotú Al-ból hcp kristályos Al keletkezik? Endoterm, vagy exoterm ez a folyamat? A folyamat lejátszódása során a rendszer melegezni, vagy hűlni fog?
- Közismert, hogy a konyhasó (NaCl) stabil szilárd fázis standard körülmények között (ha nem így lenne, elbomlana a sótartóban). Ön szerint standard entalpiája pozitív, negatív, vagy zérus?

5. Tegyük fel, hogy sikerült lemérni a konyhasó képződését kísérő reakciót kísérő entalpiaváltozást standard körülmények között, és az  $-411$  kJ/mol NaCl-ra adódott. Mennyi a konyhasó standard entalpiája? Mi a standard entalpia jele?
6. Becsülje meg a Xe gáz standard hőkapacitását!
7. Állítsa növekvő sorrendbe standard hőkapacitásuk szerint a következő szilárd fázisokat:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ !
8. Állítsa növekvő sorrendbe átlagos hőkapacitásuk szerint a következő fázisokat:  $\text{TiCl}(s)$ ,  $\text{TiCl}(l)$ ,  $\text{TiCl}(g)$ !
9. Egy 2-tonnás acélbuga hőkezelésének elvégzéséhez a bugát szobahőmérsékletről  $800$  °C-ra kell melegíteni. A buga átlagos moláris tömege  $56$  g/mol, átlagos hőkapacitása  $38$  J/molK. A melegítés hatásfoka  $60$  %. Mennyi hőenergiára van szükség?
10. A 2.F.6 táblázat adatait felhasználva számítsuk ki a szilárd Mg standard entalpiáját  $650$  K-en!
11. A 2.F.7. táblázat adatai alapján határozza meg, mennyi hőmennyiség változás kíséri az Al kristályosodását annak egyensúlyi olvadáspontján!
12. A fémek gyakran az egyensúlyi olvadáspontjuk alatt kristályosodnak - ezt túlhűtésnek nevezzük (lásd 6. fejezet). A 2.F.6-7 táblázatok adatainak segítségével számítsuk ki az egyensúlyi olvadáspontjához képest  $100$  K-el túlhűlt Al kristályosodását kísérő entalpiaváltozást!
13. Egy komponens olvadáspontján ismert az olvadást kísérő entalpiaváltozás ( $15$  kJ/mol) és a párolgását kísérő entalpiaváltozás ( $125$  kJ/mol). Mivel egyenlő a szublimációját kísérő entalpiaváltozás?
14. Mennyi hőmennyiség kell  $1$  kg Cu szobahőmérsékletről  $1400$  K-re való felmelegítéséhez és megolvasztásához? ( $H_{\text{Cu}(s)}^o = 0$ ,  $C_{p,\text{Cu}(s)}^o = 28,01$  J/molK,  $T_{m,\text{Cu}}^o = 1358$  K,  $\Delta_m H_{\text{Cu}}^o = 13,1$  kJ/mol,  $C_{p,\text{Cu}(l)}^o = 32,8$  J/molK,  $M_{\text{Cu}} = 63,55$  g/mol). Mennyi időt vesz ez igénybe, ha a fűtést egy  $150$  W-os kemencében végezzük,  $40$  %-os hatásfokkal?
15. Állapítsuk meg, hogy az előző példában a fűtés elkezdésétől számított  $2,5$  óra elteltével milyen állapotban van az  $1$  kg Cu?
16. Állítsa növekvő sorrendbe standard entrópiájuk szerint a következő szilárd fázisokat:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ !
17. A 2.F.6 és 2.F.8 táblázatok adatai szerint számítsa ki a szilárd Si standard entrópiáját  $1200$  K-en!
18. Állítsa növekvő sorrendbe egy komponens standard entrópiáját annak olvadáspontján szilárd kristályos, szilárd amorf, folyékony és gáz halmazállapotokban! Indokolja a különbségeket!
19. Pozitív, negatív, vagy zérus az olvadást kísérő standard Gibbs energia-változás, standard entalpia-változás és standard entrópia-változás értékei az egyensúlyi olvadásponton? Hogyan változnak az előjelek az olvadáspont alatt és felett?
20. Pozitív, negatív, vagy zérus a forrást kísérő standard Gibbs energia-változás, standard entalpia-változás és standard entrópia-változás értékei az egyensúlyi forrásponton? Hogyan változnak az előjelek a forráspont alatt és felett?
21. Pozitív, negatív, vagy zérus a szublimációt kísérő standard Gibbs energia-változás, standard entalpia-változás és standard entrópia-változás értékei az egyensúlyi szublimációs hőmérsékleten? Hogyan változnak az előjelek a szublimációs hőmérséklet alatt és felett?
22. A 2.F.7 táblázat adatai alapján számítsa ki az AgCl standard olvadási entrópiáját!
23. A 2.F.7 táblázat adatai alapján számítsa ki az AgCl standard forrási entrópiáját!
24. A 2.F.7 táblázat adatai alapján számítsa ki a  $\text{TiCl}_2$  standard szublimációs entrópiáját!
25. Feltételezve, hogy a szilárd, folyékony és gáz halmazállapotú Si hőkapacitásai közötti különbség elhanyagolható, becsülje meg a Si szublimációját kísérő entrópiaváltozás értékét a 2.F.9 táblázat adataiból!
26. A 2.F.6 és 2.F.8 táblázatok adatainak segítségével számítsuk ki a szilárd NaCl  $500$  °C hőmérsékleten és  $100$  Pa nyomáson érvényes standard entrópiáját!
27. A 2.F. fejezetben megadott táblázatok adatainak segítségével számítsa ki a szilárd AgCl standard Gibbs energiáját  $540$  K hőmérsékleten és  $2$  bar nyomáson!
28. A 2.F. fejezetben megadott táblázatok adatainak segítségével számítsa ki a folyékony AgCl standard Gibbs energiáját  $1000$  K hőmérsékleten és  $2$  bar nyomáson!

29. A 2.F fejezetben megadott táblázatok adatainak segítségével számítsa ki a gáz halmazállapotú AgCl standard Gibbs energiáját 2000 K hőmérsékleten és 2 bar nyomáson!
30. A 2.F fejezetben megadott táblázatok adatainak segítségével számítsa ki a gáz halmazállapotú AgCl standard entalpiáját és entrópiáját!
31. A 2.F fejezetben megadott táblázatok adatainak és a 30. kérdésre adott válaszok segítségével számítsa ki a gáz halmazállapotú AgCl standard Gibbs energiáját 2000 K-en és 2 bar nyomáson a (2.F.11.c) egyenlet segítségével!
32. Hogyan mérjük az elemek standard entalpiáját?
33. Hogyan mérjük a vegyületek standard entalpiáját?
34. Hogyan mérjük egy szilárd fázis standard hőkapacitását?
35. Hogyan mérjük egy folyékony fázis standard hőkapacitását?
36. Hogyan mérjük egy gáz halmazállapotú fázis standard hőkapacitását?
37. Hogyan mérjük az egyensúlyi olvadáspontot?
38. Hogyan mérjük az egyensúlyi olvadást kísérő entalpiaváltozást?
39. Hogyan mérjük az egyensúlyi olvadást kísérő entrópiaváltozást?
40. Hogyan mérjük a standard egyensúlyi forráspontot?
41. Hogyan mérjük az egyensúlyi forrást kísérő entalpiaváltozást?
42. Hogyan mérjük az egyensúlyi forrást kísérő entrópiaváltozást?
43. Hogyan mérjük a standard entrópiát?
44. A 2.F fejezetben megadott táblázatok adatainak segítségével számítsa ki a szilárd, a folyékony és a gáz halmazállapotú AgCl standard Gibbs energiáját 670, 700, 730, 760 és 790 K hőmérsékleteken! Számítsa ki az AgCl egyensúlyi gőznyomását is! Az adatokat foglalja táblázatba!
45. A 44. kérdésben kiszámolt adatok segítségével rajzoljuk meg az AgCl állapotdiagramját a 670 – 790 K hőmérséklet intervallumban!
46. A 2.F.9 ábráról állapítsa meg, hogy 900 K és 6 bar értékek mellett mi az egyensúlyi állapot! Mennyi a szabadságfok, és mit jelent ez?
47. A 2.F.9 ábráról állapítsa meg, hogy 500 K és 3 bar értékek mellett mi az egyensúlyi állapot! Mennyi a szabadságfok, és mit jelent ez?
48. A 2.F.9 ábráról állapítsa meg, hogy 500 K és 0,5 bar értékek mellett mi az egyensúlyi állapot! Mennyi a szabadságfok, és mit jelent ez?
49. A 2.F.9 ábra alapján mekkora nyomás kell ahhoz, hogy 1800 K-en folyékony állapotot hozzunk létre?
50. Egy szennyeződésre hajlamos folyékony anyagot vákuumban akarunk vizsgálni. Kiszámítottuk, hogy adott hőmérsékleten az egyensúlyi gőznyomása 2 bar. Milyen vákuumot használhatunk?