

- Egy 2 dm^3 -es tartályt 27°C -on 2 atm nyomású hélium gáz tölt meg; egy másik, kétszer ekkora térfogatú tartályban ugyanilyen hőmérsékletű, 500 kPa nyomású héliumot tartunk. Számítsa ki, mekkora az entrópia megváltozása, ha a két gázt hagyjuk a hőmérséklet állandósága mellett összekeveredni!
- Oldjuk meg az előző feladatot a keveredési szabadentalpia kiszámításával, és mutassuk meg, hogy a $\Delta_{\text{mix}}S = -\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T}$ egyenlet alkalmazásával ugyanahhoz a keveredési entrópiához jutunk, mint a fundamentális egyenlet felírásával!
- Mutassuk meg, hogy azonos nyomású, hőmérsékletű és n anyagmennyiségű gázok összekeverésekor a föllépő entrópia-változás $\Delta_{\text{mix}}S = 2nR \ln 2$!
- Egy kétkomponensű termodinamikai rendszert az összetételek viszonylag szűk intervallumán vizsgáltunk. Kísérletileg kimutattuk, hogy míg az egyik komponens móltörttekkel kifejezett γ_1 aktivitási együtthatója a hőmérséklettől és az összetételtől az $\ln \gamma_1 = -935,111x_1 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{\frac{3}{2}}$ egyenlet szerint függ és a nyomástól független, addig a másik komponens aktivitási együtthatójára a nyomástól és a hőmérséklettől egyaránt függetlenül igaz, hogy $\ln \gamma_2 = -0,003x_1$. Állapítsuk meg, hogyan függ a hőmérséklettől és az összetételtől a rendszer többlet moláris
 - szabadentalpiája és entrópiája;
 - entalpiája és térfogata!
- Piknométerünk használatával 25°C -on meghatároztuk a $60,0$ és a $82,5 \text{ g dm}^{-3}$ tömegkoncentrációjú NaCl -oldatok sűrűségét: ezek rendre $1,0315$, illetve $1,0463 \text{ g cm}^{-3}$ -nek adódtak.
 - Igazoljuk, hogy a NaCl oldatok sűrűségének tömegkoncentrációtól való függését a

$$\rho = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} + c \left(1 - \frac{V_{\text{NaCl}}M_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}M_{\text{NaCl}}} \right)$$

egyenlet adja meg, ahol c az oldat tömegkoncentrációja, ρ a sűrűség, V_i az i -edik komponens parciális moláris térfogata, M_i pedig a moláris tömege!

- Számítsuk is ki a fenti összefüggés és a kísérleti adatok alapján a víz és a nátrium-klorid parciális moláris térfogatát, ha laboratóriumi munkánk során megfigyeltük, hogy a mért összetétel-tartományban a sűrűség a tömegkoncentráció lineáris függvénye! (Vagyis a parciális moláris térfogatok ebben a különleges esetben az összetételtől függetlennek tekinthetők.)
- Becsüljük meg 20°C -on az etanol 25 tömeg%-os oldatában az etanol parciális moláris térfogatát, ha a 20 tömeg%-os etanololdat sűrűsége $0,9686 \text{ g cm}^{-3}$, míg a 30 tömeg%-osé $0,9538 \text{ g cm}^{-3}$! Segítség: induljunk ki az 5. feladat megoldása közben felírt (7) egyenletből!
- Egy bizonyos A szilárd anyag vizes oldatával kapcsolatban kísérletileg kimutattuk, hogy az anyag V_A parciális moláris térfogata az oldat b molalitásától (*Raoult*-koncentrációjától) a

$$\frac{V_A}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 6,218 + 5,146 \left(\frac{b}{\text{mol kg}^{-1}} \right) - 7,14 \left(\frac{b}{\text{mol kg}^{-1}} \right)^2$$

empirikus formula szerint függ. A *Gibbs–Duhem*-egyenlet alkalmazásával mutassuk meg, hogy ebben az esetben a víz parciális moláris térfogatát a molalitás függvényében a következő egyenlet adja meg:

$$\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 18,079 - 0,0464 \left(\frac{b}{\text{mol kg}^{-1}} \right)^2 + 0,0859 \left(\frac{b}{\text{mol kg}^{-1}} \right)^3.$$

- Oldjuk meg a 7. feladatot, ha abban

$$\frac{V_A}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 4,127 + 5,435 \left(\frac{b}{\text{mol kg}^{-1}} \right)^{1/2} - 3,62 \left(\frac{b}{\text{mol kg}^{-1}} \right)^{3/2}!$$

Emlékeztetőül.

- Az egyatomos ideális gázok fundamentális egyenlete $S(U, V, n) = \frac{n}{n_0} S_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{n}{n_0} \right)^{-5/2} \right]$ alakú, ahol n_0 , S_0 , U_0 és V_0 tetszőlegesen megválasztható referenciaértékeket jelölnek.
- Ideális gázok keveredési entrópiája a $\Delta_{\text{mix}}S = -nR \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$ adható meg, ha k számú, egyenként n_i anyagmennyiségű, azonos hőmérsékletű és nyomású gázt kevertünk össze, a teljes anyagmennyiség n , és $x_i = \frac{n_i}{n}$. Figyelem! Ez a képlet csak szigorúan azonos hőmérsékletű és nyomású gázok keveredésére is igaz. Ha ez a feltétel nem teljesül, célszerű az összekeveréskor fellépő entrópiaváltozást az $S(U, V, n)$ fundamentális egyenletből – vagy a kezdeti és a végállapot szabadentalpiájának különbségéből – kiszámítani. Mindez a 4. feladat megoldásával jól ellenőrizhető.
- A $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ egyenlet alapján ideális gázok keveredési szabadentalpia-változása $\Delta_{\text{mix}}G = -T\Delta_{\text{mix}}S$ alakban számítható, mivel ideális gázokra $\Delta_{\text{mix}}H = 0$.
- A rendszer i -edik komponensének kémiai potenciálja $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \gamma_i x_i = \underbrace{\mu_i^\ominus + RT \ln x_i}_{\mu_i^{\text{id}}} + \underbrace{RT \ln \gamma_i}_{\mu_i^{\text{E}}}$ összefüggésnek megfelelően formálisan ideális (μ^{id}) és többlet (excess, μ^{E}) kémiai potenciálok összegére bontható. Ebből a K komponensű rendszer többlet moláris szabadentalpiája $g^{\text{E}} = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln \gamma_i$, és mivel általánosan is igaz, hogy $dg = -sdT + vdp$, a többlet moláris entrópia és térfogat rendre az $s^{\text{E}} = -\frac{\partial g^{\text{E}}}{\partial T}$ és $v^{\text{E}} = \frac{\partial g^{\text{E}}}{\partial p}$ parciálisokból számítható. A többlet moláris entalpia értékét ezután a $h^{\text{E}} = g^{\text{E}} + Ts^{\text{E}}$ egyenletből számíthatjuk ki.
- Egy termodinamikai rendszer i -edik komponensének parciális moláris térfogata $V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, p, n_j \neq i}$ alakú. Kísérleti meghatározásának lehetőségeiről olvashatunk a tankönyv 87. oldalán.
- A *Gibbs–Duhem*-egyenlet moláris térfogatokkal, kétkomponensű rendszerre fölírva: $n_A dV_A + n_B dV_B = 0$. Ebből következően $V_B = V_B^* - \int_0^b \frac{n_A}{n_B} dV_A$.

Néhány példa megoldása.

1. feladat. Jelölje a kisebb tartályban található rendszert α , a nagyobb tartályban található β . A gáztörvény segítségével kiszámíthatók az anyagmennyiségek: $n_\alpha = 0,1624$ mol és $n_\beta = 0,8015$ mol, illetve a termikus állapotegyenletből a belső energiák is: $U_\alpha = 607,95$ J és $U_\beta = 3000$ J. Az $S(U,V,n) = \frac{n}{n_0} S_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{n}{n_0} \right)^{-5/2} \right]$ egyenletből az entrópiát (tetszőleges, $S_0 = 0$, $U_0 = 1$ J, $V_0 = 1$ dm³ és $n_0 = 1$ mol referenciaértékekkel) kiszámolva a két rendszerre: $S_\alpha = S(U_\alpha, V_\alpha, n_\alpha) = 20,055$ J/K és $S_\beta = S(U_\beta, V_\beta, n_\beta) = 92,948$ J/K. A keveredést követő teljes entrópiára a fundamentális egyenletből $S_{\text{tot}} = S(U_\alpha + U_\beta, V_\alpha + V_\beta, n_\alpha + n_\beta) = 113,554$ J/K entrópiát kapunk, ami $S_{\text{tot}} - S_\alpha - S_\beta = 0,551$ J/K-nel több, mint a két (összekeveretlen) részrendszer entrópiájának összege. Ez tehát a keveredéskor fellépő entrópiaváltozás. Ugyanez meghatározható lenne a kezdeti ($G_1 = n_\alpha (\mu^\ominus + RT \ln P_\alpha) + n_\beta (\mu^\ominus + RT \ln P_\beta)$) és a végállapotbeli ($G_2 = (n_\alpha + n_\beta) (\mu^\ominus + RT \ln P_{\text{közös}})$) különbségének kiszámításával, majd az eredmény T szerinti deriválásával is.

4. feladat. A többl moláris szabadentalpia kifejezése:

$$\begin{aligned} g^E &= RTx_1 \ln \gamma_1 + RT(1 - x_1) \ln \gamma_2 \\ &= RT \left[x_1^2 \left(0,003 - 935,11T^{3/2} \right) - 0,003x_1 \right]. \end{aligned}$$

Ebből a többl moláris entrópia:

$$\begin{aligned} s^E &= - \frac{\partial g^E}{\partial T} \\ &= Rx_1 \left[-0,003 + \left(0,003 - 2337,78T^{3/2} \right) x_1 \right]. \end{aligned}$$

A többl moláris entalpiát és térfogatot itt nem adjuk meg; ezek kifejezése házi feladat.

5. feladat. Egy egyfázisú, homogén rendszer térfogata (V) a rendszer hőmérsékletétől, a nyomástól és a komponensek anyagmennyiségétől függ:

$$V = V(T, p, \mathbf{n}), \quad (1)$$

ahol a $V(T, p, \mathbf{n})$ függvény a komponensek n anyagmennyiségeinek homogén lineáris függvénye. Ebből következően, a hőmérséklet és a nyomás állandósága mellett a k komponensű rendszer teljes térfogata felírható

$$V = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} n_i \quad (2)$$

alakban. Definiálva az i -edik komponens V_i parciális moláris térfogatát mint

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}, \quad (3)$$

az (1) összefüggés két komponensű rendszer esetén a következő alakot ölti:

$$V = V_1 n_1 + V_2 n_2. \quad (4)$$

A (4) egyenletet elosztva a rendszer teljes $n = n_1 + n_2$ anyagmennyiségével, a teljes moláris térfogatot v -vel és a komponensek móltörtjeit rendre x_1 -gyel és x_2 -vel jelölve, a következő összefüggéshez jutunk:

$$v = x_1 V_1 + x_2 V_2, \quad (5)$$

mely egyenletet v -vel osztva kapjuk:

$$1 = \frac{x_1}{v} V_1 + \frac{x_2}{v} V_2. \quad (6)$$

Tudva, hogy $\frac{x_i}{v} = \frac{\rho w_i}{M_i}$ és $w_1 = 1 - w_2$, a (6) összefüggés a következőképpen módosul:

$$1 = \frac{\rho}{M_1} (1 - w_2) V_1 + \frac{\rho w_2}{M_2} V_2. \quad (7)$$

A tömegtört és a koncentráció közötti $w = \frac{c}{\rho}$ összefüggés kihasználásával a fenti kifejezés

$$1 = \frac{\rho V_1}{M_1} - \frac{c_2 V_1}{M_1} + \frac{c_2 V_2}{M_2} \quad (8)$$

alakra hozható. Ezt ρ -ra rendezve, a ρ sűrűség és a második komponens c_2 tömegkoncentrációja között lineáris összefüggés adódik:

$$\rho = a + bc_2. \quad (9)$$

Egy két komponensű rendszernek különböző összetételek mellett azonos hőmérsékleten és nyomáson mért sűrűség értékeit tehát a második komponens tömegkoncentrációjának függvényében ábrázolva egy egyenest kapunk, melynek $a = \frac{M_1}{V_1}$ tengelymetszetét és $b = 1 - \frac{V_2 M_1}{V_1 M_2}$ meredekségét megbecsülve, a parciális moláris térfogatok kiszámíthatók.

7. feladat. Az A komponens parciális moláris térfogatának feladatban adott egyenletéből kifejezhető a következő differenciál:

$$dV_A = (5,146 - 14,294b) db.$$

Kihasználva, hogy $b = \frac{n_A}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_A}{n_{\text{H}_2\text{O}}M_{\text{H}_2\text{O}}}$, a

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}}^* - \int_0^b \tau M_{\text{H}_2\text{O}} (5,146 - 14,294\tau) d\tau$$

integrál kiszámítása a feladatunk. Feltételezve, hogy $V_{\text{H}_2\text{O}}^* = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ és $M_{\text{H}_2\text{O}}^* = 18 \text{ g mol}^{-1}$, valóban a

$$\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 18,079 - 0,0464 \left(\frac{b}{\text{mol kg}^{-1}} \right)^2 + 0,0859 \left(\frac{b}{\text{mol kg}^{-1}} \right)^3$$

összefüggéshez jutunk.