

TÖRKOMPLEXUS RENDSZEREK

Termodynamikai potenciállok:

$$dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (d(E-TS))$$

$$dG = +\sqrt{dp} - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (d(E-TS+pV))$$

μ_i : kémiai potenciál

$$\mu_i = \left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_{S,V,n_j} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{V,T,n_j} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p,T,n_j}$$

Állandós hőmérsékleten egymáshoz félts.:

$$\delta F_{T,V} = 0 \quad \text{vagy} \quad \delta G_{T,p} = 0$$

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

Euler-reláció: $(E = \sum_i X_i Y_i)$

$$F = E - TS = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i = TS$$

$$G = E - TS + pV$$

Pé. f:

$$F = \sum_i \mu_i n_i = \sum_i n_i \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{V,T,n_j}$$

Analog a kh-mentes tüskék additív rendszerek: $F^0 = \sum_i n_i F_i$ ahol F_i a

tüskék i-ik hőmér. mellett működőnövekvő

zih.-mentes rendszer tiszta is bármilyen hűtőszík
kh.-ával, ha gyakorlatilag minden tagot vezetünk be:

$$F = \sum_i n_i F_i + F^M$$

Pt.: A és B atomokból álló 2-alkotás m.;
A és B fázisai egymáshoz,
T és V = öll mellett:

$$\delta F = 0 \rightsquigarrow \left. \sum_{i=A,B} \mu_i^\alpha d n_i^\alpha + \sum_{i=A,B} \mu_i^\beta d n_i^\beta = 0 \right\} \rightsquigarrow$$

$$\text{és } d n_i^\alpha = -d n_i^\beta$$

$$\left. \left(\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta \right) d n_A + \left(\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta \right) d n_B = 0 \right\}$$

$$\boxed{\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{és} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta} \quad \text{egymáshoz}\text{foglalás}$$

azgyis:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial n_A} \right|^\alpha_{T,V,n_B} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_A} \right|^\beta_{T,V,n_B} \quad \text{és} \quad \left. \frac{\partial F}{\partial n_B} \right|^\beta_{T,V,n_A} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_B} \right|^\alpha_{T,V,n_A}$$

(Erintőnabály \rightarrow fázisdiagramok)

Gibbs-féle fórisrekely.

n -komp. m. $\rightarrow (n-1)$ konc. változó minden
fórisban

τ : fórisok száma

p és τ arányos vannak fórisban

$\tau(n-1) + 2$ „földel” változó

Minden komponensre $(\tau-1)$ összefüggés a
 $\mu - k$ arányossága az összes fórisban

$n(\tau-1)$ összefüggés

A földel változók máma:

f a m. td.-i mab. fókainak máma:

$$f = \tau(n-1) + 2 - n(\tau-1) = n - \tau + 2.$$

$$\boxed{f = n - \tau + 2}$$

SZILÁRDOLDATOK

Kétfallúlos (binér) rendszerek:

A és B atomok

$$\nu_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \quad \text{atomhányad}$$

$$\sum_i \nu_i = 1 \quad \nu_A + \nu_B = 1$$

Keveredési entrópia

$$S^M = k \ln \omega^M = -Nk (\nu_A \ln \nu_A + \nu_B \ln \nu_B)$$



$$G = E - TS + PV$$

$$F = E - TS$$



$$F_A = N_A E_{0A} - T \nu_A S_A$$

$$-T \nu_A \ln \nu_A - T S_A$$

A → B → B

Felülről oldat:

E' független az atomok elhelyezkedésétől.

$$F'^M = N_A E_{0A} + N_B E_{0B} - T S_A' - T S_B' - T S_M$$

$$F'^M = E_0 - T S_M$$

$$F^{id} = N_A E_{OA} + N_B E_{OB} + kT \left(N_A \ln \frac{N_A}{U_A + U_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right)$$

$$\mu_B^{id} = \frac{\partial F^{id}}{\partial N_B} = E_{OB} + kT \ln \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

$$\boxed{\mu_B^{id} = \mu_B^0(T) + kT \ln \nu_B}$$

Interess. -ra ez nem igazán tökéletes,
de ott is használjuk.

Szabályos oldat modellje

Elsőnömmel párhuz. -sorot viszünk.

Minden atomnak n elsőnömmelja van.

Vannak A atomnak $n P^{AA}$ $n P^{AB}$ $\begin{matrix} A \\ B \end{matrix} \}$ szövetsége van

ϵ_{AA} , ill. ϵ_{AB} energiával hat kölönök
(kötés: $\epsilon_{ij} < 0$)

Teljes kötési energia:

$$E = \frac{1}{2} N \nu_A n \{ P^{AA} \epsilon_{AA} + P^{AB} \epsilon_{AB} \} + \\ + \frac{1}{2} N \nu_B n \{ P^{BB} \epsilon_{BB} + P^{BA} \epsilon_{AB} \}$$

$$P^{AA} + P^{AB} = 1 = P^{BB} + P^{BA}$$

$$N P^{AB} \nu_A = N P^{BA} \nu_B \quad (\text{AB párok néma})$$

$$E = \frac{1}{2} Nn (\gamma_A \varepsilon_{AA} + \gamma_B \varepsilon_{BB} + 2 \gamma_A P^{AB} \varepsilon)$$

ahol $\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$

ε energiát nyerünk ($\varepsilon < 0$), nagy vesztünk ($\varepsilon > 0$), ha AB kötés keletkezik AA és BB kötésekből.



2 ijj AB kötés keletkezett, tehát

$$\varepsilon = \frac{\Delta E}{2} = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}.$$

Ha $\varepsilon = 0$, akkor ideális oldat.

Pánebontás meghatározása: diffíz szórás (R_{tg} , n)

Szabályos oldatokra: elhönnyed kh.

szerején változik és így nem befolyásolja az atomok statikus eloszlását, így $P^{AB} \propto \gamma_B$ és az ideális oldat S^M -je használható.

$$\varepsilon < \frac{kT}{4} \quad \text{esetén jó.}$$

$$F = E - TS^M$$

$$F = \frac{1}{2} Nn \left(\nu_A \varepsilon_{AA} + \nu_B \varepsilon_{BB} + 2 \nu_A \overset{\uparrow}{\nu_A} \overset{\uparrow}{\nu_B} \overset{\uparrow}{\varepsilon} \right) + NkT (\nu_A \ln \nu_A + \nu_B \ln \nu_B)$$

Megjegyzés: $F = \sum_i N_i F_i + F^M$

$$F^M = Nn \nu_A \nu_B \varepsilon + NkT (\nu_A \ln \nu_A + \nu_B \ln \nu_B)$$

Ezután elér el a m. F-je attól, mintha a két külön rendszerre működne összeadásunk.

$$F^M = E^M - TS^M$$

$$(G^M = H^M - TS^M)$$

keveredési entalpia

$$F = \frac{n}{2} \left(N_A \varepsilon_{AA} + N_B \varepsilon_{BB} + \underbrace{2 N_B \nu_A^2 \varepsilon + 2 N_A \nu_B^2 \varepsilon}_{\text{mert } \nu_A \nu_B = \nu_A^2 \nu_B + \nu_B^2 \nu_A} \right) +$$

$$+ kT (N_A \ln \nu_A + N_B \ln \nu_B)$$

$$F = \sum_i N_i \mu_i = N_A \mu_A + N_B \mu_B$$

$$\mu_B^{\text{ref}} = \frac{n}{2} \varepsilon_{BB} + n \varepsilon \nu_A^2 + kT \ln \nu_B$$

Mischung:

$$F = \frac{n}{2} \left(N_A E_{AA} + N_B E_{BB} + 2 N_B \frac{N_A}{N_A + N_B} \epsilon \right) +$$

$$+ kT \left(N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right)$$

$$\boxed{\mu_B^{\text{ref}} = \frac{\partial F}{\partial N_B} \Big|_{T, n} = \frac{n}{2} \epsilon_{BB} + n \epsilon_A^2 + kT \ln \nu_B}$$

$$\mu_B^{\text{id.}} = \mu_B^{\circ}(T) + kT \ln \nu_B$$

Definition: α_B , (α_B kompaktivität)

$$\text{log: } \mu_B^{\text{ref}} = \mu_B^{\circ} + kT \ln \alpha_B \text{ legen!}$$

Erheb:

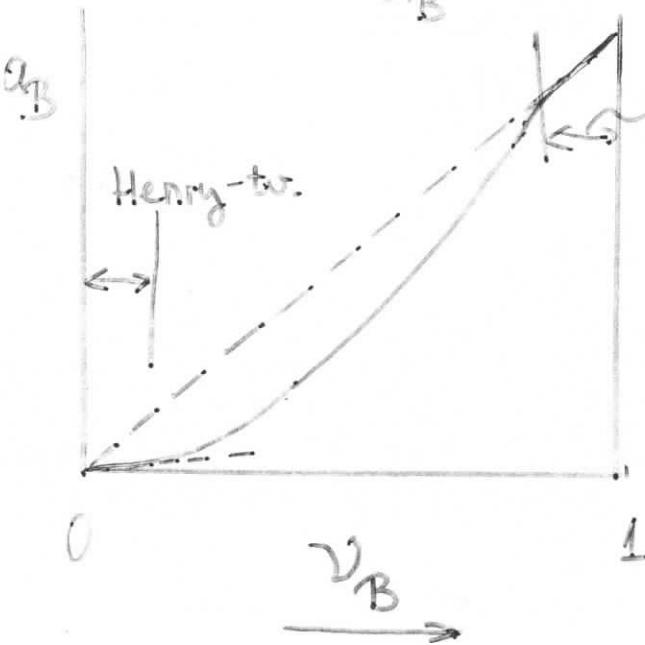
$$n \epsilon_A^2 = kT \ln \frac{\alpha_B}{\nu_B}$$

$$\ln \frac{\alpha_B}{\nu_B} = \frac{n \epsilon_A^2}{kT}$$

$$\frac{\alpha_B}{\nu_B} = \chi_B \quad \underline{\text{aktivitätsgriff}}$$

$$\left. \begin{aligned} (\text{ha } \epsilon = 0, \text{ da } \alpha_B = \nu_B) : \epsilon \text{ zu } \alpha \text{ idealistisch.} \\ \chi_B = 1 \end{aligned} \right\} \text{oldat.}$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{v_B} = e^{-\frac{n v_A^2 \epsilon}{kT}} = e^{-\frac{n(1-v_A)^2 \epsilon}{kT}}$$



Raoult-tw. B komponens:

Henry: γ_B füglen v_B -től.

Raoult: $\gamma_B = 1 : v_A \rightarrow 0$
 $(v_B \rightarrow 1)$

vagy ha $\epsilon/kT \rightarrow 0$
 (ideális oldat)

Aktivitás mérése: ϵ -t kell mérni

$$F^M = \underbrace{Nn v_A v_B \epsilon}_{EM} + NkT(v_A \ln v_A + v_B \ln v_B) - TS^M$$

1.) Keveredési hő ($H^M \approx E^M$)

kalorimetria öll. T és p mellett.

ϵ_{AA} és ϵ_{BB} - sublimációs hők:

$$H_A^S = -\frac{nN_A}{2} \epsilon_{AA}; \quad H_B^S = -\frac{nN_B}{2} \epsilon_{BB}$$

2.) Galván-elem:

Tisztta A	ionos vezető	AB ötvözöt
	$A \rightarrow Z_i$ ion	

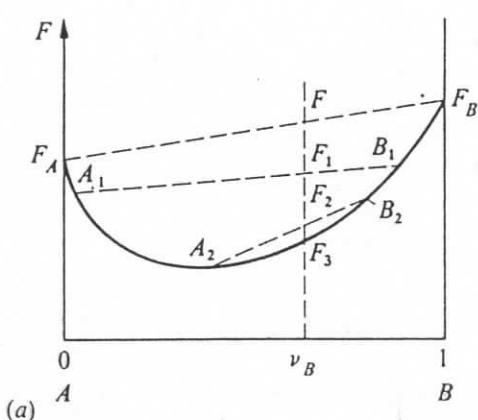
$$\frac{\partial F^M}{\partial n_i} = Z_i F \cdot EME$$

Kétkomponensű fázisdiagramok nármérítésére az oldatmodellek alapján.

$$F^M = Nn \nu_A \nu_B \varepsilon + NkT (\nu_A \ln \nu_A + \nu_B \ln \nu_B)$$

$$F = F^M + \frac{1}{2} Nn (\nu_A \varepsilon_{AA} + \nu_B \varepsilon_{BB})$$

Magas T-kor (vagy $\Delta G < 0$ esetén) entrópia-
tag határa meg az $F(\nu_B)$ fv. alakját:
fel felé nyíló parabola:



ν_B tetsz. értékével a hom. oldat adja a leghibásabb F-et.

Inhom. mér.:

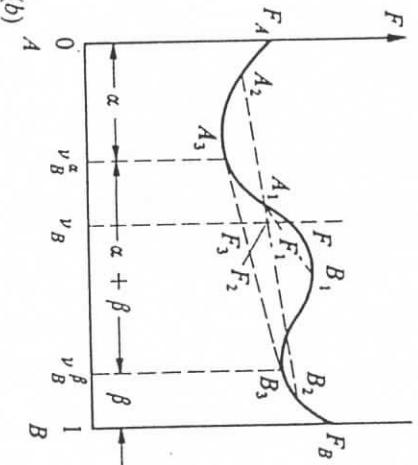
$$F_i = \alpha F(A_i) + (1-\alpha) F(B_i)$$

$$\alpha = \frac{\nu_B - \nu(B_i)}{\nu(A_i) - \nu(B_i)}$$

Tehát: $F_{\text{inhom}} > F_{\text{hom}}$

Oka: $\frac{\partial^2 F}{\partial \nu_B^2} > 0$ minden ν_B -nél.

$\frac{\partial^2 F}{\partial v_B^2}$ nem minden $v_A - v_B > 0$?



(b) $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$ es $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$ feltételeknél:

$$F = \sum_i N_i \mu_i = \sum_i N_i v_i \mu_i$$

$f = \frac{F}{N} = \sum_i v_i \mu_i$

$$v_A + v_B = 1$$

A közs érintő konstrukció megfelel a

$$\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta \text{ es } \mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$$

$$F = \sum_i N_i \mu_i = \sum_i N_i v_i \mu_i$$

$$f = \frac{F}{N} = \sum_i v_i \mu_i$$

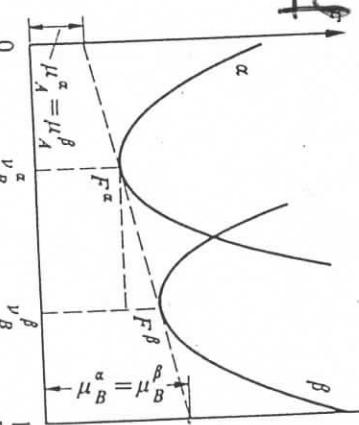
$$dF = \sum_i \mu_i dN_i \rightarrow df = \sum_i \mu_i dv_i$$

$$f' = (1 - v_B^\beta) \mu_A^\alpha + v_B^\beta \mu_B^\beta$$

$$\frac{\partial f'}{\partial v_B} = \mu_B^\beta - \mu_A^\alpha$$

$$\mu_A^\alpha = f' - v_B^\beta \frac{\partial f'}{\partial v_B}$$

$$\mu_B^\beta = f' + (1 - v_B^\beta) \frac{\partial f'}{\partial v_B}$$



Szilárdoldatok $F(v_B)$ -je az ε különösen hatású parameter szintén:

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}$$

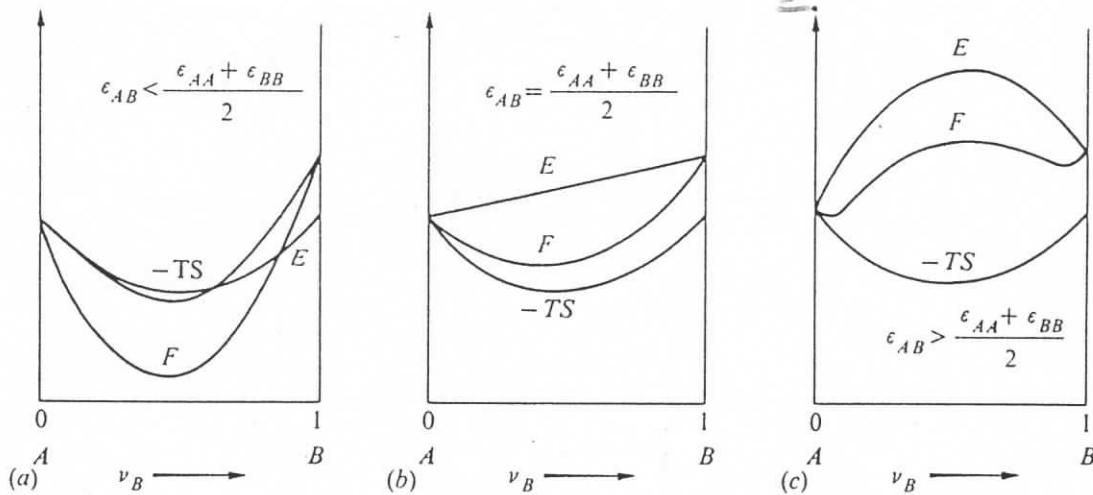


Fig. 5.7. Free energy of solid solutions for different interaction parameters ε .

a) $\varepsilon < 0$: különböző atomokból kiöblítések párok energetikailag kedvezőbbek.
→ homogen oldat stabil,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial v_B^2} > 0 \quad \text{ minden } v_B \text{-re}$$

[Ez szükséges, de nem elég széges feltétel a stabilitásnak, ha más fázis(ok) is lehetségesek: ld. óbra előző oldal alján.]

c) $\varepsilon > 0$: ha T elég olcsóny, a szíteső rendszer $F(v_B)$ görbejét kapjuk (ld. előző oldal tetején): TS^M nem tudja kompenzálni az E növekedését, kivéve a széleket, ahol $\frac{\partial S^M}{\partial v_i} \rightarrow \infty$

Az olyan atomokból álló párok energetikailag kedvezőbbek.

Visszatérítés a) tipikus rendszer:

Keverési: szabadenergia / abon:

$$f^M = \frac{F^M}{N} = \frac{1}{N} \left[F - \frac{N\epsilon}{2} (\nu_A \epsilon_{AA} + \nu_B \epsilon_{BB}) \right]$$

$$T' = \frac{kT}{n\epsilon}$$

$T' \leq 0.5$: nem minden ν_B -nél stabil a homogén oldat.

A "széles" tartományt minden oldalon a

$$\frac{\partial f^M}{\partial \nu_B} = 0 \quad \text{feltétellel}$$

metaphanomához ν_B koncentrációja hőtérrel:

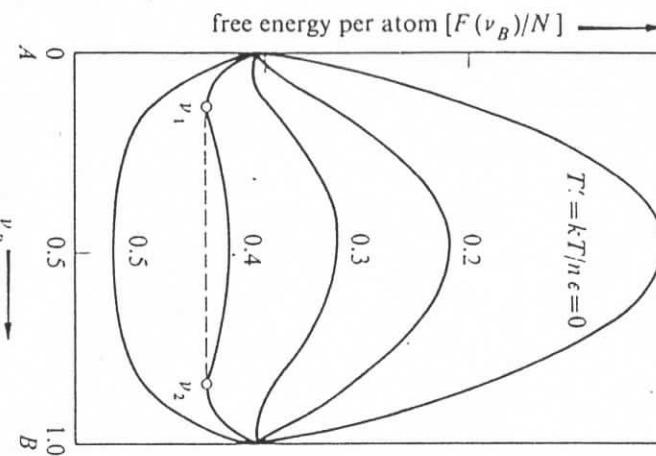
$$f^M = n\nu_B (1-\nu_B) \epsilon + kT \left[(1-\nu_B) \ln(1-\nu_B) + \nu_B \ln \nu_B \right]$$

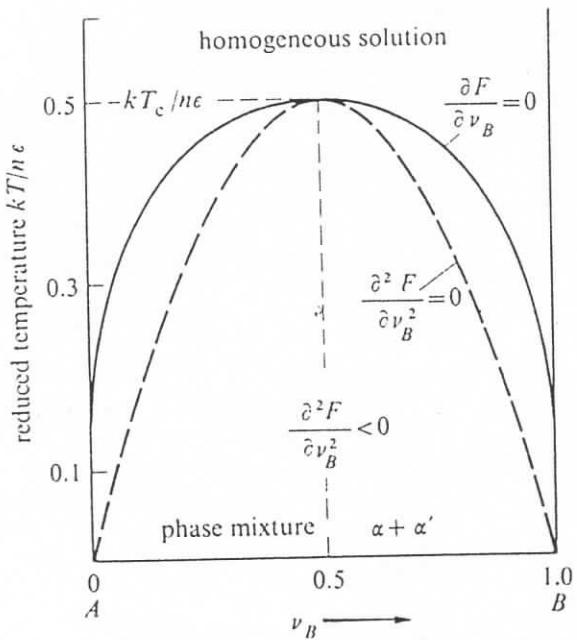
$$\text{és } \frac{\partial f^M}{\partial \nu_B} = 0 \quad \text{en } f^M \text{ minimum.}$$

Erre kerül:

$$n \epsilon (1-2\nu_B) + kT \left[\ln \nu_B - \ln(1-\nu_B) \right] = 0$$

$$\nu_B \left(\frac{kT}{n\epsilon} \right) = \nu_B(T')$$





- $T = \text{áll.}$ mellett α és α' fázisok vannak egyenállapotban.
 ν_B^d és $\nu_B^{d'}$ koncentrációk mellett.

- ν_B -t ν_B^d és $\nu_B^{d'}$ között váltartatva a két fázis aránya változik csak, a ν_B^d és $\nu_B^{d'}$ nem.

$$X_\alpha = \frac{\nu_B^{d'} - \nu_B}{\nu_B^{d'} - \nu_B^d} ; X_{\alpha'} = \frac{\nu_B^d - \nu_B}{\nu_B^{d'} - \nu_B^d} = 1 - X_\alpha$$

$$\tilde{\nu}_B = \nu_B^d$$

$$\nu_A^d = 1 - \nu_B^d$$

B telítési konc.-ja
A - ban

A telítési konc.-ja
B - ben

Ezért oldhatósági határ a $\frac{\partial f^M}{\partial \nu_B}(T) = 0$
förbe.

$\tilde{\nu}_B \ll 1$ esetén:

$$n\varepsilon(1 - 2\tilde{\nu}_B) + kT[\ln \tilde{\nu}_B - \ln(1 - \tilde{\nu}_B)] = 0$$

$$\text{helyett: } \tilde{\nu}_B(T) \approx \exp\left(-\frac{n\varepsilon}{kT}\right)$$

Kísérletek soknál igazolták;

$$\tilde{\nu}_B(T) = \exp\left(\frac{S_v}{k}\right) \exp\left(-\frac{n\varepsilon}{kT}\right)$$

$F^M h \text{ (HM)} - N \nu_B \cdot n \varepsilon \rightarrow n \varepsilon \cdot \text{oldásht/atom}$

$$A. \quad \frac{\partial^2 F}{\partial v_B^2} = 0 \quad \text{görbe (inflexio)}$$

$$\bar{v}_B (1 - \bar{v}_B) = \frac{kT}{2nE} = \frac{T'}{2}$$

Spinodal: a spinodal belsőjében
a homogen oldat instabil.

Spinodal és oldhatósági határ között
hom. oldat metastabil.

Szabadenergia és kétalkotós fázisdiagramok

1.) Teljes konc. tart.-ra kiterjedő oldhatóság
mind L., mind S fázisban: $F^L(v)$ és
 $F^S(v)$ konkáv (\sim parabolák, felfelé nyílik)

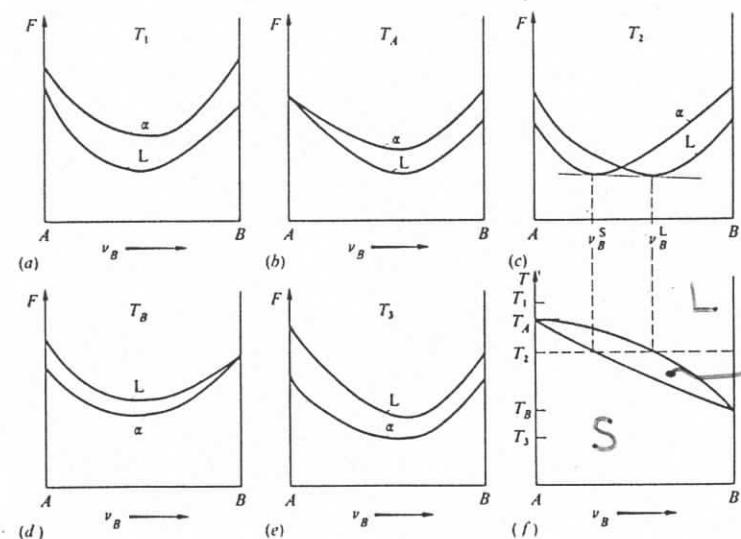


Fig. 5.11. (Melt L, solid phase S = α) Derivation of a phase diagram from free energy curves for different temperatures.

Kétfázisú tart. ban $T =$ rögz.

v_B változtatásával csak a
2. fázis aránya változik,

v_L^S és v_S^L röptetett.

S + L kétfázisú tart.
Gibbs-f. fázisrabály:

$$f = 2 + k - p$$

$$k = 2, P = 1 \text{ atm.}$$

$$f = 3 - p; \text{ itt } p = 2$$

$$f = 1 \text{ (a. nyomásnál)}$$