

8. Halmazok, halmazállapot-változások

az anyagi rendszereket vizsgáljuk, állapotukat jellemezzük

általános séma:

rendszer: vizsgálatunk jól körülhatárolt tárgya

a *rendszer állapota*: tulajdonságainak összessége

bizonyos tulajdonságok *állapotjelzők*: a rendszer makroszkopikus állapotát írják le
makroszkopikus: az alkotóelemek méreténél több nagyságrenddel nagyobb.

összefüggés az állapotjelzők között: *állapotegyenletek*

a különböző anyagfajták: a *komponensek*

homogén rendszer: a makroszkopikus tulajdonságok minden pontban megegyeznek

heterogén rendszer: nem homogén rendszer

Induljunk ki egyszerű rendszerekből, hétköznapi tapasztalatokból.

halmazállapotok: szilárd, folyadék, gáz

A megkülönböztetés alapja: a térfogat és az alak állandósága.

a szilárd halmazállapot:

térfogata, alakja állandó

példa: kavics

a folyadék halmazállapot:

térfogata állandó, alakja nem állandó

példa: a folyékony víz

a gáz halmazállapot:

térfogata, alakja nem állandó, könnyen összenyomható

példa: vízgőz a levegőben

Nem teljesen egyértelmű mi a folyadék!

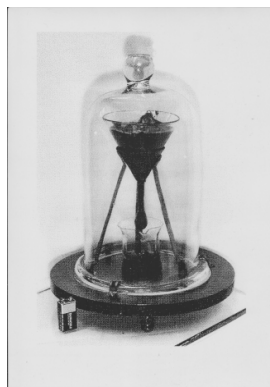
a következők folyadékok? egyenként kérdezni és „megcáfolni”

esőcsepp? hintőpor? homok? aszfalt? üveg?

Fontos az időskála!

Thomas Parnell szurokcsepp kísérlete:

dátum	esemény	időtartam hónapokban
1927	a kísérlet kezdete	
1930	a szurokszál levágása	
December 1938	az 1. csepp lecseppen	96-107
February 1947	a 2. csepp lecseppen	99
April 1954	a 3. csepp lecseppen	86
May 1962	a 4. csepp lecseppen	97
August 1970	az 5. csepp lecseppen	99
April 1979	a 6. csepp lecseppen	104
July 1988	a 7. csepp lecseppen	111
28 November 2000	a 8. csepp lecseppen	148



a gáz halmazállapot:

térfogata, alakja nem állandó, könnyen összenyomható

példa: vízgőz a levegőben

tulajdonságainak magyarázata:

a részecskék egymástól távol vannak, és függetlenül mozognak

a gáz nagy része üres, 18 cm^3 víz szobahőmérsékleten 24,5 liter, azaz 24500 cm^3 , ami kb. 1360-szoros térfogat!

igen gyors mozgás, nagyságrendileg egy utasszállító repülőgép sebességének felel meg!

diffúzió: a részecskék lassan, de nagy távolságokat tesznek meg

az ideális gáz

az állapotjelzők nem függetlenek egymástól

A legegyszerűbb állapotegyenlet: az általános gáztörvény:

$$pV=nRT$$

Ami ezt követi az az ideális gáz.

Ideális gáz esetén feltételeztük, hogy a részecskék között nincs kölcsönhatás, és saját térfogatuk elhanyagolható.

Egyszerű átalakítással az egyenlet a gáz moláris tömegét illetve a gázsűrűségét is tartalmazhatja:

$$n = m / M$$

$$\rho = m / V$$

$$p * V = m / M * R * T$$

$$p * M = \rho * R * T$$

Ha a gáz anyagmennyisége állandó, akkor a pV / T mennyiség állandó.

Ha az anyagmennyiség mellett a hőmérséklet is állandó, akkor a $p * V$ szorzat állandó. Ezt nevezik Boyle–Mariotte-törvénynek.

Ha az anyagmennyiség mellett a nyomás is állandó, akkor a V / T hányados állandó. Ezt nevezik Gay-Lussac-törvénynek.

Ha az anyagmennyiség mellett a térfogat is állandó, akkor a p / T hányados állandó. Ezt nevezik Charles – Gay-Lussac-törvénynek.

Ezek az ideális gáztörvény speciális esetei, de jól használhatók egyszerű számolások során.

Feladat: Meghatározott mennyiségű nitrogén gáz térfogata 0,0577 MPa nyomáson 32,0 cm³. Mekkora térfogatú ez a gáz, ha nyomása 0,1010 MPa, hőmérséklete pedig változatlan?

Ebben az esetben pV =állandó, tehát $p_1 * V_1 = p_2 * V_2$

$$V_2 = p_1 * V_1 / p_2 = 0,0577 \text{ MPa} * 32,0 \text{ cm}^3 / 0,1010 \text{ MPa} = 18,3 \text{ cm}^3$$

Feladat: Egy fél literes szénsavmentes ásványvizet üvegből 1,5 dl vizet ivott meg a tulajdonosa egy repülőgép fedélzetén 8000 m magasságban. Az üveg teljes térfogata eredetileg 5,2 dl volt, de leszállás után az edény behorpadt és már csak 4,7 dl lett. Mekkora volt a nyomás a repülőgép fedélzetén 8000 méter magasan, ha a föld felszínén 997 hPa-t mértek? Leszállás közben a hőmérséklet nem változott.

Megoldás:

Az ásványvízből 5 dl – 1,5 dl = 3,5 dl maradt. Így a repülőgépen 5,2 dl – 3,5 dl = 1,7 dl az üvegben a gáz térfogata, míg a Föld felszínén 4,7 dl – 3,5 dl = 1,2 dl.

Ha a hőmérséklet nem változott, akkor $p * V$ = állandó, azaz

$$1,7 \text{ dl} * p_{\text{fent}} = 1,2 \text{ dl} * 997 \text{ hPa}$$

$$p_{\text{fent}} = 704 \text{ hPa}$$

Feladat: Egy ismeretlen fém 0,2339 grammját vízzel reagáltattunk. Eközben 122,0 cm³ hidrogéngáz fejlődött. A hőmérséklet 21 °C, a légnyomás 112,0 kPa volt. Mi lehet ismeretlen fém?

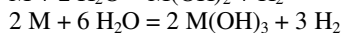
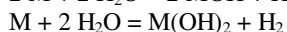
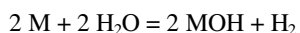
Megoldás:

$$p * V = n * R * T$$

$$112000 \text{ Pa} * 122,0 * 10^{-6} \text{ m}^3 = n_{\text{H}_2} * 8,314 \text{ J} / (\text{mol} * \text{K}) * (273,15 + 21) \text{ K}$$

$$n_{\text{H}_2} = 0,00558726 \text{ mol}$$

A feladatból nem egyértelmű, hogy milyen anyagmennyiség arányban fejlesztette a fém a hidrogént, ezért próbáljuk meg az alábbi három lehetőséget:



A fém – hidrogén anyagmennyiségének aránya:

2:1, 1:1 illetve 2:3

Azaz a fém anyagmennyiségre rendre $2 * n_{\text{H}_2}$, n_{H_2} , $2/3 * n_{\text{H}_2}$

A fém moláris tömege: $M = m_{\text{fém}} / n_{\text{fém}} = 0,2339 \text{ g} / n_{\text{fém}}$

Behelyettesítve a fenti három értéket rendre 20,04 g/mol, 40,07 g/mol és 60,12 g/mol értékek adódnak. Ezek közül egyedül 40,07 g/mol molári tömegű fém létezik, ez a kalcium.

Feladat: Egy 200 l-es gáztartályban szeretnénk 7 kg héliumot tárolni 60 °C-on. Megfelelő ez a tartály, amely legfeljebb 200 atm nyomást bír el? Legfeljebb hány kg hélium tárolható adott körülmények között ebben a tartályban?

Megoldás:

1. kérdésre:

Mennyi lenne 7 kg hélium nyomása ezen a hőmérsékleten ebben a tartályban?

$$m_{\text{He}} = 7 \text{ kg} = 7000 \text{ g}$$

$$n_{\text{He}} = m_{\text{He}} / M_{\text{He}} = 7000 \text{ g} / 4 \text{ g/mol} = 1750 \text{ mol}$$

$$V = 200 \text{ l} = 0,2 \text{ m}^3$$

$$p * V = n * R * T$$

$$p * 0,2 \text{ m}^3 = 1750 \text{ mol} * 8,314 \text{ J/(mol*K)} * (273,15 + 60) \text{ K}$$

$$p = 24235829 \text{ Pa} = 239,2 \text{ atm}$$

Ez több, mint 200 atm, így a tartály nem megfelelő.

2. kérdésre:

$$p = 200 \text{ atm} = 20265000 \text{ Pa}$$

$$20265000 \text{ Pa} * 0,2 \text{ m}^3 = n * 8,314 \text{ J/(mol*K)} * (273,15 + 60) \text{ K}$$

$$n = 1463,3 \text{ mol, ami } m = n * M = 5853 \text{ g}$$

Azaz mintegy 5,8 kg hélium tárolható a tartályban.

Feladat: Metán/propán gázelegy sűrűsége 17 °C-on, 1020 hPa nyomáson 1,269 g/dm³. Határozzuk meg a gázelegy térfogatszázalékos összetételét!

Megoldás:

A fenti adatokból kiszámítható a gázelegy ÁTLAGOS moláris tömege.

$$p * M = \rho * R * T$$

$$M = \rho * R * T / p$$

$$p = 1020 \text{ hPa} = 102000 \text{ Pa}$$

$$T = 17 \text{ °C} = 290,15 \text{ K}$$

$$\rho = 1,269 \text{ g/dm}^3 = 1269 \text{ g/m}^3$$

$$M_{\text{átlag}} = 1269 \text{ g/m}^3 * 8,314 \text{ J/(mol*K)} * 290,15 \text{ K} / 102000 \text{ Pa} = 30,0 \text{ g/mol}$$

$M_{\text{átlag}} = 30,0 \text{ g/mol}$, azaz 1 mol gázelegy 30,0 g.

Legyen a gázelegyben x% metán (és így (100-x)% propán)!

Gázokban adott körülmények (nyomás és hőmérséklet) között a térfogatszázalékos és a mólszázalékos összetétel megegyezik.

A gázelegy tömege a két gáz tömegének összege:

$$x/100 * 16 \text{ g/mol} + (100-x)/100 * 44 \text{ g/mol} = 30 \text{ g}$$

Az egyenletet megoldva: x=50

Azaz a gázelegy 50% metánt és 50% propánt tartalmaz.

A *reális* gázok nem követik az ideális gáztörvényt.

A falnak ütközve erőt fejtenek ki, erő/felület=nyomás, megváltozik a nyomás

sokféle modell létezik. Egyik legegyszerűbb a van der Waals-egyenlet:

$$p = \frac{nRT}{(v - nb)} - \frac{a * n^2}{v^2}, \text{ ahol } a \text{ és } b \text{ anyagi állandók}$$

a folyadék halmazállapot:

térfogata állandó, de alakja nem állandó, gyakorlatilag összenyomhatatlan

példa: víz a folyóban

tulajdonságainak magyarázata:

a részecskék közel vannak egymáshoz (kicsi a szabad hely közöttük), de el tudnak mozdulni egymás mellett

szilárd halmazállapot:

meghatározott térfogata, alakja, formája van, gyakorlatilag összenyomhatatlan

példa: jég a jégpályán

tulajdonságainak magyarázata:

a részecskék helye alapvetően rögzített, közöttük erős vonzóerő hat

az anyag legrendezettebb formája, de

bizonyos anyagok rendezettsége hosszú távú: kristályos anyagok

más anyagok szerkezete hosszú távon rendezetlen, változó: amorf anyagok

A kristályos anyagok

hosszú távú rendezettség, szabályos térbeli hálózat.
legkisebb egység: az elemi cella

kristályos anyagok rács típusai:

atomrács, molekularács, ionrács, fémes rács

atomrács

A molekulárcsós kristályokban a rácspontokon atomok, atomtörzsek vannak, melyeket kovalens kötések tartanak össze. Az atomrácsos anyagok magas olvadáspontú, gyakorlatilag oldhatatlan, kemény anyagok. A gyémánt átlátszó és szigetelő, de az atomrácsos anyagok között előfordulnak szürkés, fémesen csillogó félvezetők is.

C, Si, Ge, SiO₂, ZnS, SiC

molekularács

A molekulárcsós kristályokban a rácspontokon molekulák vannak, amelyeket a molekulák közti másodrendű kötések tartanak össze. Ezek általában gyenge kölcsönhatások, így a molekulárcsós anyagok olvadás- és forráspontja alacsony. Közülük sok csak igen alacsony hőmérsékleten rendeződik kristályba: a közönséges körülmények között gáz-halmazállapotú és folyékony anyagok.

H₂O, CO₂, cukor, elemi gázok, sárga foszfor, kén

ionrács

Az ionrácsos anyagok kristályrácsában a rácspontokon ellentétes töltésű ionok vannak. Az ionrácsos anyagokban a rácsoösszetartó erő az ellentétes töltésű ionok között működő erős elektrosztatikus vonzás, az ionos kötés. NaCl, KCl, KI

fémrács

Az ionrácsos anyagok kristályrácsában a rácspontokon atomtörzsek vannak, melyeket delokalizált elektronfelhő tart össze. Ez a fémes kötés. A fémrácsos anyagok általában szürkés színűek, csillogó felületűek. Jó az elektromos és hővezető készségük.

ugyanazon anyag előfordulhat különböző kristályformákban:

általában: **polimorfia** (például szilícium-dioxid: kvarc, tridimit, krisztobalit alakjában (mindegyiknek két formája van (alfa és béta))); ismeretes ezen kívül a kvarcüveg, továbbá több új, mesterségesen előállított más kristályos módosulat is) elemekre külön név is van: **allotróp módosulat** (például gyémánt – grafit, sárga foszfor – vörös foszfor)

halmazállapotváltozások

kísérlet: jód szublimációja és felfogása hideg gömblombik alján

szilárd → folyadék	olvadás
szilárd → gőz	szublimáció
folyadék → szilárd	fagyás
folyadék → gőz	párolgás
gőz → szilárd	kondenzáció
gőz → folyadék	kondenzáció

A szilárd + folyadék halmazállapotokat együtt kondenzált fázisoknak nevezzük.

olvadás

Kristályos anyagok jól meghatározott hőmérsékleten alakulnak folyadékká.

Ez a hőmérséklet az olvadáspont. Mivel függ a nyomástól azt meg kell adni. 1 atm nyomáson: normál olvadáspont.

szublimáció

Szilárd anyagok párolgása. Általában nem túl jelentős, de ezért érezhetjük a szilárd anyagok szagát.

jód szublimációját láttuk

jég: télen ha hideg is van, előbb-utóbb eltűnik a vékony jégréteg

fagyás

Az olvadás ellentéte. Folyadékok jól meghatározott hőmérsékleten alakulnak kristályos anyagokká. Ez a hőmérséklet a fagyáspont. Mivel függ a nyomástól azt meg kell adni. 1 atm nyomáson: normál fagyáspont.

párolgás

A folyadékok sokkal könnyebben alakulnak gőzzé, mint a szilárd anyagok. A párolgás folyamatos, de bizonyos hőmérsékleten nagyon gyorsá válik, az anyag forrni kezd (gőzbuborékok jelennek meg a folyadék belsejében). A forráspont nagyon függ a nyomástól! Normál forráspont: 1 atm nyomáson.

fazék víz melegítése – először levegő!

kondenzáció

a párolgás, szublimáció fordított folyamata

ezeket az átalakulásokat energiacsere kíséri
olvadáshő=fagyáshő
párolgáshő

Hogyan tudjuk az olvadáspont, forráspont nyomásfüggését meghatározni? Mennyire párolog egy anyag? Képzeld el: két, egymással nem elegyedő folyadék. Mindkettő folyadék halmazállapotú, de mégis különböznek valamiben. Mi történik, ha alkohol-víz elegyet párologtatunk?

A fenti kérdések miatt túl kell lépni a halmazállapot fogalmán, és egy pontosabbat kell bevezetnünk: a fázist!

Fázisok: a rendszer jól meghatározott, egymástól felülettel elválasztott részei, amelyeken belül a fizikai és kémiai tulajdonságok azonosak.

más szavakkal:

Fázis: a rendszernek azon részeinek összessége, amelyben az intenzív állapotjelzők értéke minden pontban ugyanaz.

Ez független attól, hogy ezek a részek ténylegesen összefüggenek-e!
például egy fázis a 0°C-os vízzel egyensúlyban lévő összes jégzemecse

A fázisok optikai módszerekkel megkülönböztethetők (egyszerűbb esetekben vizuálisan is), továbbá fizikai módszerekkel szétválaszthatók.

A fázis nem egyenlő a halmazállapottal!

Az eddigieknél tágabb értelemben beszélhetünk fázisátalakulásokról: olvadás-fagyás, szublimáció, párolgás-kondenzáció itt is ok, de többkomponensű rendszerek viselkedése is tárgyalható, illetve allotróp, polimorf átalakulás ok is.

Kezdjük a tiszta anyagokkal, legyen a példánk a víz!

tiszta anyag másként: egykomponensű rendszer

komponens: Komponensek azok a tiszta anyagok (molekula-fajtáknak), amelyek szükségesek és elégségesek a rendszer összes fázisának felépítéséhez.

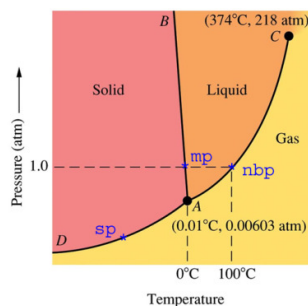
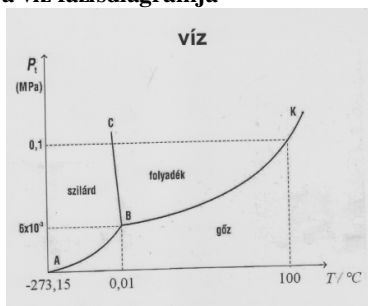
A szükséges és elégséges nagyon fontos, pl. víz esetén elég a H_2O , bár van benne H_3O^+ , OH^- is.

fázisok stabilitása

Különböző körülmények között mely fázis jelenik meg? Látszólag könnyű, de igazából nehéz kérdés, mert nem biztos, hogy rögtön megtörténik az átalakulás (lásd: gyémánt szobahőmérsékleten, légköri nyomáson). Léteznek metastabil fázisok (pl. túlhűtött víz).

Fázisdiagram: fázisok stabilitásának ábrázolása az állapotjelzők függvényében.
gyakran: nyomás és hőmérséklet függvényében

a víz fázisdiagramja



egyensúly: időben nem változó állapot, de az ellentétes irányú folyamatok zajlanak

vonalak: két fázis egyensúlyban van egymással

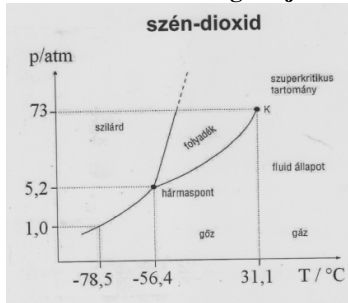
vonalak közötti terület: egy fázis stabil

háromfázis: három fázis van egymással egyensúlyban

kritikus pont: megszűnik a folyadék-gőz egyensúly, szuperkritikus fluidum jön létre

az anyag semmilyen nagy nyomáson nem kondenzál (de sűrűsége olyan nagy lehet, mint egy folyadéké!)

a szén-dioxid fázisdiagramja



gáz-gőz megkülönböztetés

fázisátalakulások a fázisdiagram alapján

a Gibbs-féle fázis szabály

legyen a fázisok száma F , a komponensek száma K

Definiáljuk a szabadsági fokok számát (SZ) azon az intenzív állapotjelzők számaként, amelyek legalább egy szűk intervallumban megváltoztathatók úgy, hogy a fázisok száma nem változik.

Ekkor a $SZ=K-F+2$ összefüggés érvényes, ez a Gibbs-féle fázis szabály.

Magyarázat:

intenzív állapotjelzők: összetételi változók (pl. móltört), T , p

mennyi ilyen van? $F \cdot (K-1) + 2$

a fázisok között egyensúly esetén kapcsolat van, az egyensúly feltételeit leíró független egyenletek száma: $K \cdot (F-1)$

a kettő különbsége a szabadon változtatható intenzív állapotjelzők száma:

$$SZ = F \cdot K - F + 2 - K \cdot F + K = K - F + 2$$

egykomponensű rendszer: $K=1$

egy fázis stabil: $F=1 > SZ=1-1+2=2$

két fázis egyensúlyban van: $F=2 > SZ=1-2+2=1$

három fázis egyensúlyban van: $F=3 > SZ=1-3+2=0$

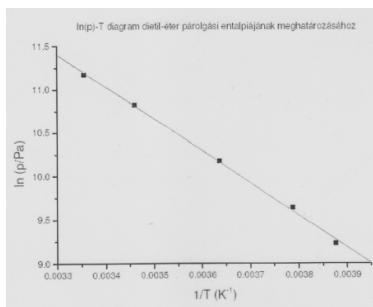
kristályosodás: túlhűlés jelensége, a fázisátalakulásnak kinetikai gátja lehet
göcképződés – göcnövekedés modell

a kristályosodás befolyásolása nagy gyakorlati jelentőségű (egy kristályok előállítás, élelmiszerek gyorsfagyasztása, kohászat, ásványok szerkezete)

párolgás:

Zárjunk egy edénybe folyadékot (ne legyen mellette más anyag!). A folyadék egy része gőzzé alakul, míg a gőz egyensúlyt nem tart a folyadékkal. A telített gőz nyomása a gőznyomás.

A gőznyomás függ a hőmérséklettől, kísérletileg megmérve: $\ln p = -\frac{A}{T} + B$



Termodinamikai alapon levezethető a Clausius-Clapeyron egyenlet: $\ln p = -\frac{\Delta_p H}{RT} + B$

A forráspont pontos definíciója: az a hőmérséklet, amelyen a folyadék gőznyomása eléri a külső nyomást. A forrásponton a folyadék és a gőz fázis egyensúlyban van.

A szublimációs nyomás: a szilárd testek is párolognak, analóg módon definiálható a gőznyomással. Általában sokkal kisebb érték. Ha ez az olvadáspont előtt éri el a külső nyomást, akkor az anyag normál légköri nyomáson szublimál.